

1 BX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE - SANITAIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE CINETIQUE
DE L'IODATION DE L'ACETONE
EN MILIEU ACIDE

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

M. VANTCHOURINE

BEN SALAH Hafed

M. VANTCHOURINE



PROMOTION :

JUIN 84

DEDICACES

Je dédiecette thèse la mémoire de mon père qui
qui m'a tout appris sans m'avoir rienenseigné.

A ma mère.

À monsieur et madame MOKDAD et Mr et Mme BUDIN
pour tout l'amour que je leur porte.

Aux miens et à mes amis.

REMERCEMENTS

Cette thèse a été rendue possible grâce à
Mr VANTCHOURINE qui a été pour moi un guide attentif
et un collaborateur exemplaire.

Je remercie Mme NEZIAL pour l'intérêt qu'elle m'a
toujours accordé.

Ainsi que Mr NAAMANE pour son aide tellement *fructueuse*

Ainsi que Melle KOSSAÏRI et Melle MAHCOUT pour
tous les services qu'elles m'ont rendu avec le sourire.

NOTATIONS UTILISEES

- a = Concentration initiale de l'acetone
 a' = Concentration initiale de l'acide
 a_i = Activité du composé i
 A = Facteur preexponentiel d'Arrhenius
 c_i = Concentration molaire du composé i
 ΔG = Variation d'énergie libre
 ΔG^* = Energie libre d'activation
 ΔH = Variation d'enthalpie
 ΔH^* = Enthalpie d'activation
 ΔS = Variation d'entropie
 ΔS^* = Entropie d'activation
 e = Charge élémentaire de l'électron = $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulomb
 ϵ_0 = Permittivité du vide
 ϵ_r = Constante dielectrique
 h = Constante de planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg. s
 I = Force ionique
 k = Constante de vitesse de réaction atalysée
 K_B = Constante de Boltzmann = $R/N = 1,38 \cdot 10^{-6}$ erg. molecule $^{-1}$ K $^{-1}$
 K_C = Produit ionique de l'eau
 M = $K_B/h = 2,083 \cdot 10^{10}$ molecule $^{-1}$ K $^{-1}$ s $^{-1}$
 n = Ordre global de la réaction
 n_i = Ordre partiel de la réaction par rapport au réactif i
 N = Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$
 N_i = Normalité de la solution i
 E_a = Energie d'activation
 r = Vitesse reactionnelle
 R = Constante des gaz parfaits = $1,987$ cal mole $^{-1}$ K $^{-1}$
 t = Temps
 T = Temperature
 V = Volume de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage de la prise d'essai du mélange réactionnel
 V_i = Volume de la solution i
 x = Quantité de l'acetone transformée au cours de la réaction

Les chiffres romains representent la référence bibliographique

() numérotation des relations citées.

I N T R O D U C T I O N

La sueur et " l'huile de coude " sont encore considérées par beaucoup comme les meilleurs desherbants. Un préjugé défavorable, tenace pèse sur les desherbants ou herbicides, totaux ou selectifs. Et si l'on n'hésite pas trop à utiliser les "totaux" sur les aires non cultivées et les "sélctifs " sur la pelouse, on repugne à desherber le potager "avec de la chimie ". Il est vrai que la chimie est reine dans ce domaine, mais heureusement elle est étroitement associée à la physiologie et à la biologie végétale. Il existe ainsi plus de cent matières actives pour fabriquer des desherbants. Des formulations nouvelles sont régulièrement mises au point.

Les desherbants font partie aujourd'hui de l'équipement de l'agriculteur, on estime que bien des cultures devraient être abandonnées, sans le recours aux herbicides des charges de main d'oeuvre pour faire le travail correspondant seraient colossales et sans commune mesure avec le prix de vente des produits agricoles.

Les spécialités mises au point pour les jardins familiaux apportent à l'amateur les avantages offerts aux professionnels: gain de temps, suppression des taches longues et pénibles, amélioration des rendements.

Il serait donc dommage de ne pas les connaître. Dans bien des cas les desherbants rendent de grands services bien maîtrisés. se sont de très bons outils.

Dans le souci de pouvoir exploiter industriellement la fabrication d'un de ces herbicides qu'est l'iodo acetone que notre travail s'est assigné. Pour cela nous allons suivre la cinétique de la réaction. Pour connaître le mécanisme réactionnel à exploiter dans le but de concevoir et calculer une installation industrielle à cet effet.

I. Généralités sur les pesticides.

Avec les maladies dont ils sont bien souvent des vecteurs, les insectes ravagent près de 40% des cultures en Asie en Afrique et en Amérique du Sud, même aux U.S.A où la guerre leur est faite de façon systématique c'est encore 25% de la production qu'il faut leur céder.

Les estimations ne concernent que l'agriculture. Mais il ne faut pas oublier que la vie d'innombrables êtres humains est de plus directement mise en danger par les moustiques, les mouches tsé-tsé et les punaises qui leur transmettent la malaria, la maladie du sommeil ou la fièvre jaune. Les animaux domestiques sont la proie des tiques ou des taons qui peuvent leur transmettre des virus dangereux ou en tout cas entraîner une dépréciation de leurs peaux. Le harcèlement des herbivores par les mouches nuit à leur pâture, et par conséquent à la production de viande, puisque leur engraissement se trouve ralenti d'une manière sensible.

Le terme pesticide recouvre généralement les fongicides les herbicides, les insecticides, les désinfectants par fumigation et les rodenticides.

Les pesticides correspondent toujours à une formulation déterminée, plus ou moins complète dans laquelle on trouve une ou plusieurs matières actives avec des substances adjuvantes destinées soit à en renforcer ou en prolonger l'action, soit à en faciliter l'emploi sous forme de pulvérisation le poudrage ou d'épandage (granulés ou micro-granulés).

La matière active est un corps chimique bien défini dont la toxicité a été étudiée, non seulement à l'égard des organismes à détruire: insectes, champignons, mauvaises herbes, mais aussi à l'égard des vertébrés supérieurs qu'il convient de protéger. Ces derniers tests sont le plus souvent pratiqués sur le rat, ils permettent de fixer la dose mortelle du produit par ingestion, dose rapportée au kg de poids vif de l'animal. Cette dose mortelle ou dose létale est définie par la notion de dose létale 50 (DL 50) qui entraîne 50% de mortalité dans la population testée, ou la dose létale 100 (DL 100) qui entraîne 100% de mortalité, on précise également la dose limite non dangereuse ou dose létale zéro (D L 0) dite encore dose critique.

Les principales catégories de pesticides sont :

- Les insecticides
- Les fongicides
- Les herbicides.

A. Les insecticides: Ces produits destinés à détruire les insectes nuisibles, peuvent être classés selon divers critères.

§ \$* Du point de vue de leur mode d'action.

- Les toxiques d'ingestion que l'insecte doit absorber avec sa nourriture.

- Les toxiques asphyxiants généralement des fumigants.

- Les toxiques agissants par contact avec le tegument de l'insecte et provoquant le plus souvent par la voie des nerfs sensoriels tegumentaires des troubles généraux variés.

* Du point de vue de leur présentation et leur mode d'application, on distingue:

- Des insecticides liquides, aqueux ou huileux émulsionnables et pulvérisables.

- Des insecticides en poudre sèche appliquée en poudrage ou poudre mouillable formant une bouillie pulvérisable.

- Des insecticides en granulés, en général pour une application dans le sol.

* Du point de vue de leur nature chimique, on distingue:

- Des produits chimiques simples relevant de la chimie minérale.

- Des produits de synthèse souvent très complexes du domaine de la chimie organique.

- Des produits d'origine naturelle, synthétisés par des végétaux.

Nous avons essentiellement:

- Les organochlorés

1- D.D.T (dichloro-Diphenyl trichloro-octane)

(D.L 50)= 150mg/kg.

2- H.C.H (Hexa chlorocyclo-Hexane). Très polluant, difficilement biodégradable et liposoluble.

3- Aldrine- Dieldrine- Heptachlore.

(D.L 50)= 40 à 50 mg/kg.

- Les organo-phosphorés:

1- Panathion

(D.L 50)= 1 à 10 mg/kg

2- Phosalonc.

3- Malathion: beaucoup moins toxique que les autres s'utilise pour la conservation du blé.

- Les carbonates: sont utilisés en agriculture, il faut attendre que le produit s'hydrolyse pour pouvoir consommer les fruits traités, c'est pour cela qu'on interdit le traitement avant la récolte.

B- Les Fongicides: Comme pour les insecticides on peut distinguer des produits minéraux (sels de cuivre ou de mercure) et des produits organiques de synthèse.

On trouve essentiellement:

1- Des sels de cuivre:

2- Des Dithiocarbonates composés contenant un métal, il faut les stocker avec beaucoup de précautions car ils peuvent exploser facilement.

C- Des Herbicides: On trouve à nouveau ici les principaux groupes de composés déjà cités.

1- La famille des triazines

2- Les colorants nitrés

3- Les urées substituées (herbicides selectifs).

4- Les benzonitriles

Ce fut durant la seconde guerre mondiale que l'on découvrit le premier insecticide réellement efficace de D.D.T (Dichloro Diphenyl, ~~trichlorosthane~~), produit organique simple et peu coûteux, une fois employé sur une grande échelle dans le monde entier il contribua de façon décisive à l'élimination d'innombrables foyers de maladies dont la malaria il permit de lutter efficacement contre de nombreux parasites des cultures, augmentant d'autant les rendements. Au total on peut dire que des millions d'hommes doivent leur vie au D.D.T

Mais malheureusement on s'aperçut que des insectes devenaient de plus en plus résistants et donc ~~proliféraient~~, dans les zones où il était employé, il fallait donc, comme avec les antibiotiques chercher toujours des produits nouveaux pour maintenir contre les insectes ou les microbes un avantage sans cesse menacé. A titre d'exemple, on peut citer que la production des pesticides aux U.S.A a dépassé 0,5 milliard de kg en 1967, soit une augmentation de 18% par rapport à 1965. Actuellement on peut compter dans le monde plus de 300 pesticides différents englobant plus de 10.000 Formulations.

Mais pratiquement toutes ces inventions, si bénéfiques soient elles contiennent également des obstacles cachés . Les pesticides ne sont pas une exception à cette règle tacite, Comme on l'a vu, ils ont été très bénéfiques à court terme, malheureusement le D.D.T et certains autres organo-chlorés (l'aldrine, la dieldrine l'heptachlore etc.....) persistent longtemps après leur application et présentent ainsi des dangers potentiels. A bien des fins cette persistance est un ~~désavantage~~ sérieux des pesticides puisque leurs résidus restent sur les aliments, tandis qu'à d'autres fins (par exemple lutte contre les insectes nuisibles) elle est souhaitable.

Les insecticides organo-chlorés se caractérisent par une grande solubilité dans les matières grasses. Cette combinaison de persistance et de solubilité dans les lipides favorise leur dispersion considérable dans l'environnement et leur accumulation dans les graisses animales, ce qui leur permet de passer de proie à prédateur .

Il existe bien des preuves que l'utilisation continue d'insecticides persistants fait que certaines espèces d'insectes qui jusqu'ici n'ont pas eu d'effet économique sur la végétation traitée lui deviennent nuisibles. Dans chaque cas cela a été dû à la destruction différentielle des espèces de prédateurs et de parasites qui ont contrôlé jusqu'ici les nouvelles espèces nuisibles. En terme économiques, les frais de traitement de ces nouvelles espèces nuisibles doivent être compensés par les bénéfices qui résultent du contrôle de l'espèce primaire. Le remède consiste à maintenir des services non payés de prédateurs et de parasites en utilisant des pesticides plus sélectifs et moins persistants et en intégrant l'utilisation d'un pesticide avec le contrôle biologique. Les erreurs commises jusqu'à présent étaient basées sur les avantages à court terme aux dépens des effets à long terme.

En ce qui concerne les risques pour la santé de l'homme du fait de la présence de pesticides dans l'environnement, il faut souligner le fait que les denrées alimentaires constituent la principale source d'exposition et représentent plus de 90% de la dose totale recue par l'homme.

Les adversaires du D.D.T expriment l'opinion que celui-ci **risque** d'être cancérogène ou mutagène cependant, les données expérimentales limitées que l'on possède au sujet de la mutagenicité du D.D.T ne sont pas concluantes.

W.J.HAYES a démontré("Proceedings of the Short course on the occupational Health Aspects of pesticides" University of Oklahoma 1967) que la fréquence de la leucémie n'a pas changé après l'introduction dans l'environnement du D.D.T ainsi que d'autres nouveaux pesticides. Il n'ya pas eu non plus de changements manifestes ni dans le cas de l'anémie plastique ni dans d'autres maladies du sang que certains auteurs attribuaient aux pesticides.

Selon un document publié par l'O.M.S " pesticides and public policy" en 1966 les bénéfices apportés par les pesticides dans la lutte contre les agents de certaines maladies et dans l'augmentation de la production de nourriture dépassent nettement les désavantages et les risques pour la santé résultant d'un mauvais emploi de ces substances. Actuellement rien ne prouve que l'exposition prolongée aux faibles concentrations de pesticides comme celles que l'on trouve dans la nourriture ou dans l'environnement puisse exercer des effets nuisibles sur l'homme.

II - FONDEMENTS DE LA CINÉTIQUE -

En chimie le terme cinétique exprime la vitesse de transformation, c'est-à-dire le rendement horaire d'une réaction chimique.

II.1 - Historique :

Historiquement cette science a vu le jour depuis longtemps, elle ne s'est affirmée que dans les années 1777 par les travaux sur la corrosion des métaux par les acides de WENZEL (1740 - 1783).

Mais il a fallu attendre 1850 pour que WILHELMY par ses travaux sur l'inversion du sucre à canne par les acides, mette en évidence la proportionnalité des vitesses de réactions et des concentrations des réactifs.

Cependant elle ne put acquérir ses lettres de noblesse qu'en 1884 par l'ouvrage de VAN'T HOFF (1852 - 1911) "Etude de dynamique chimique".

Donc on peut considérer VAN'T HOFF et WILHELMY comme étant les pionniers de cette science, qui naturellement a beaucoup évolué depuis, car le développement de la connaissance des molécules et des atomes suscite l'idée de mécanisme incompatible avec la simple idée de Choc VI.

II.2 - Objet de la cinétique chimique :

La cinétique chimique est l'introduction du facteur temps dans la chimie. En effet, elle constitue l'une des branches de la chimie qui traite des vitesses de réaction.

Le facteur "vitesse" échappe à la thermodynamique qui se limite à nous indiquer si la réaction peut ou non se produire. C'est une lacune que se propose de combler la cinétique chimique qui s'intéresse donc tout d'abord à la vitesse de transformation, et qui étudie systématiquement les différents facteurs qui influent sur cette vitesse. Mais la loi de vitesse d'une réaction est une conséquence de son mécanisme. Il en résulte que l'étude de la vitesse est, en fait, intimement liée à l'analyse du mécanisme réactionnel, de sorte que la cinétique chimique désigne la discipline physico-chimique moderne qui étudie à la fois, la vitesse et le mécanisme des réactions chimiques.

Ces deux facteurs présentent un intérêt considérable, car sur le plan pratique, ils vont nous permettre de passer sans surprises du stade du laboratoire à l'échelle industrielle.

III - ETUDE THEORIQUE -

III.1 - Généralités :

III.1.1 - Thermodynamique :

Une réaction chimique est une transformation due à la rupture de liaisons interatomiques et la formation de nouvelles liaisons, sous l'influence de divers facteurs tels que la chaleur, la pression, etc...

Cette réaction est toujours accompagnée par un échange thermique, appelé chaleur de réaction, ou enthalpie de réaction, et est notée ΔH .

D'autre part une réaction chimique peut se faire avec une variation du nombre de moles entre les réactifs et les produits ceci se traduit par la variation d'entropie notée ΔS .

Ces deux caractéristiques sont très importantes car elles conditionnent le comportement thermodynamique de la réaction chimique.

C'est l'étude thermodynamique qui nous permet de savoir si une réaction est possible ou pas.

Chaque système chimique est caractérisé à une température donnée par un potentiel chimique qui est appelé l'énergie standard de formation notée ΔG_{aT} .

Nous en déduisons la définition de l'enthalpie libre de réaction notée ΔG . Comme étant la différence des potentiels chimique des produits et des réactifs.

$$\Delta G = \Delta G_{aT} (\text{produits}) - \Delta G_{aT} (\text{réactifs}) \quad 1/$$

ce terme traduit l'affinité chimique des réactifs et des produits les uns en vers les autres.

Le ΔG d'une réaction réalisée à une température donnée peut être reliée aux caractéristiques de la réaction par la relation

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 2/$$

Toute réaction chimique ayant atteint son état d'équilibre final est caractérisée par une constante d'équilibre K_e cette dernière ne dépend que de la température, et elle est reliée à l'affinité de la réaction (ΔG) par :

$$\ln K_e = - \frac{\Delta G}{RT} \quad 3/$$

- Si $\Delta G < 0$; $K_e > 1$ la réaction est exothermique et peut se faire thermodynamiquement
- Si $\Delta G = 0$; $K_e = 1$ il y a équilibre réactionnel
- Si $\Delta G > 0$; $K_e < 1$ La réaction est endothermique et la probabilité pour qu'elle ait lieu est faible

Bien qu'une réaction soit thermodynamiquement possible ; ceci n'implique pas le fait qu'elle se réalise, car sa vitesse peut être extrêmement faible et même nulle, et là l'importance de la cinétique chimique se manifeste I ; II ; III ; IV.

III.1.2. - Différentes parties de l'étude cinétique :

Très rapidement l'expérience a montré qu'il existe deux grandes catégories de réactions, de propriétés et de complexités différentes.

Les systèmes réactionnels homogènes et les systèmes réactionnels hétérogènes, chacun d'eux peut être encore subdivisé en plusieurs groupes suivant l'état physique dans lequel les réactifs se présentent.

Un système est dit homogène quand il ne comporte qu'une seule phase pendant toute la durée de son évolution liquide ou gazeuse.

Un système est qualifié d'hétérogène quand les participants appartiennent à des phases différentes et dans lequel il existe une différence de composition entre les diverses parties du système réactionnel.

Dans notre étude on ne s'intéressera qu'au système réactionnel homogène en phase liquide.

L'étude cinétique de la réaction en phase liquide comportera :

- a - le mode d'activation
- b - la cinétique formelle
- c - la nature des formes actives intermédiaires
- d - le mécanisme réactionnel.

a - Mode d'activation :

Pour qu'une réaction puisse se déclencher, il faut que le système réactionnel soit activé, c'est-à-dire amené à un niveau énergétique suffisamment élevé.

Plusieurs modes d'activations sont utilisés :

- . Activation thermique
- . Activation catalytique
- . Activation photochimique
- . Activation électrique
- . Activation par un inducteur

On s'intéressera essentiellement aux premiers modes d'activation thermiques et catalytiques.

Ces deux moyens d'activation, sont intrinsèquement différentes ce qui ne nous empêche pas d'ailleurs de les utiliser concurremment, car l'activation thermique permet d'augmenter leurs énergies interne jusqu'à un niveau tel que la barrière de potentiel puisse être franchie et que la réaction puisse avoir lieu.

Par contre le catalyseur n'augmente pas l'énergie interne des réactifs, mais diminue la hauteur de la barrière de potentiel de façon à la rendre plus facilement franchissable.

Néanmoins, un fait important à mentionner, c'est qu'il arrive que le processus catalytique soit fortement influencé par la température, et il arrive même des fois lorsqu'on dépasse un certain seuil, le processus d'activation thermique masque complètement l'effet catalytique I (voir fig. A)

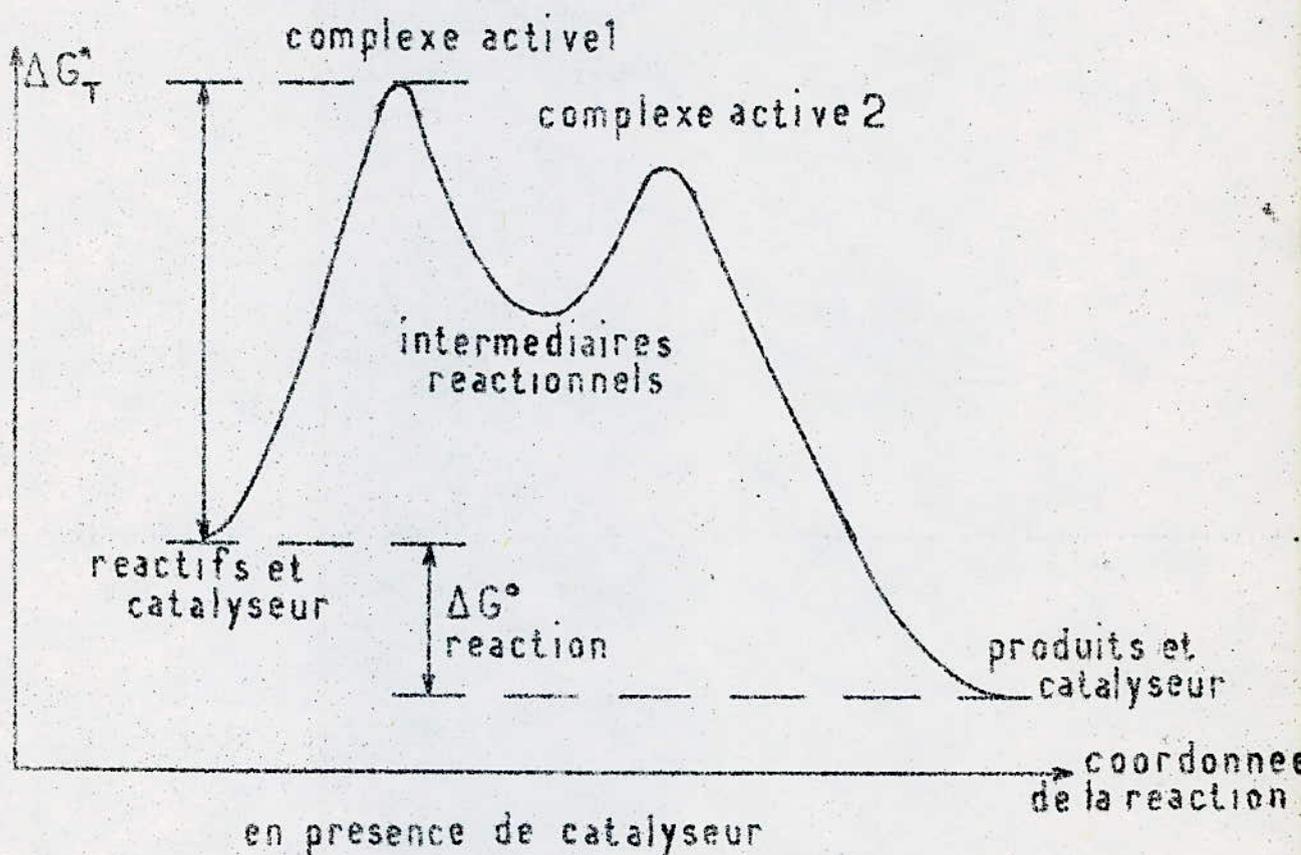
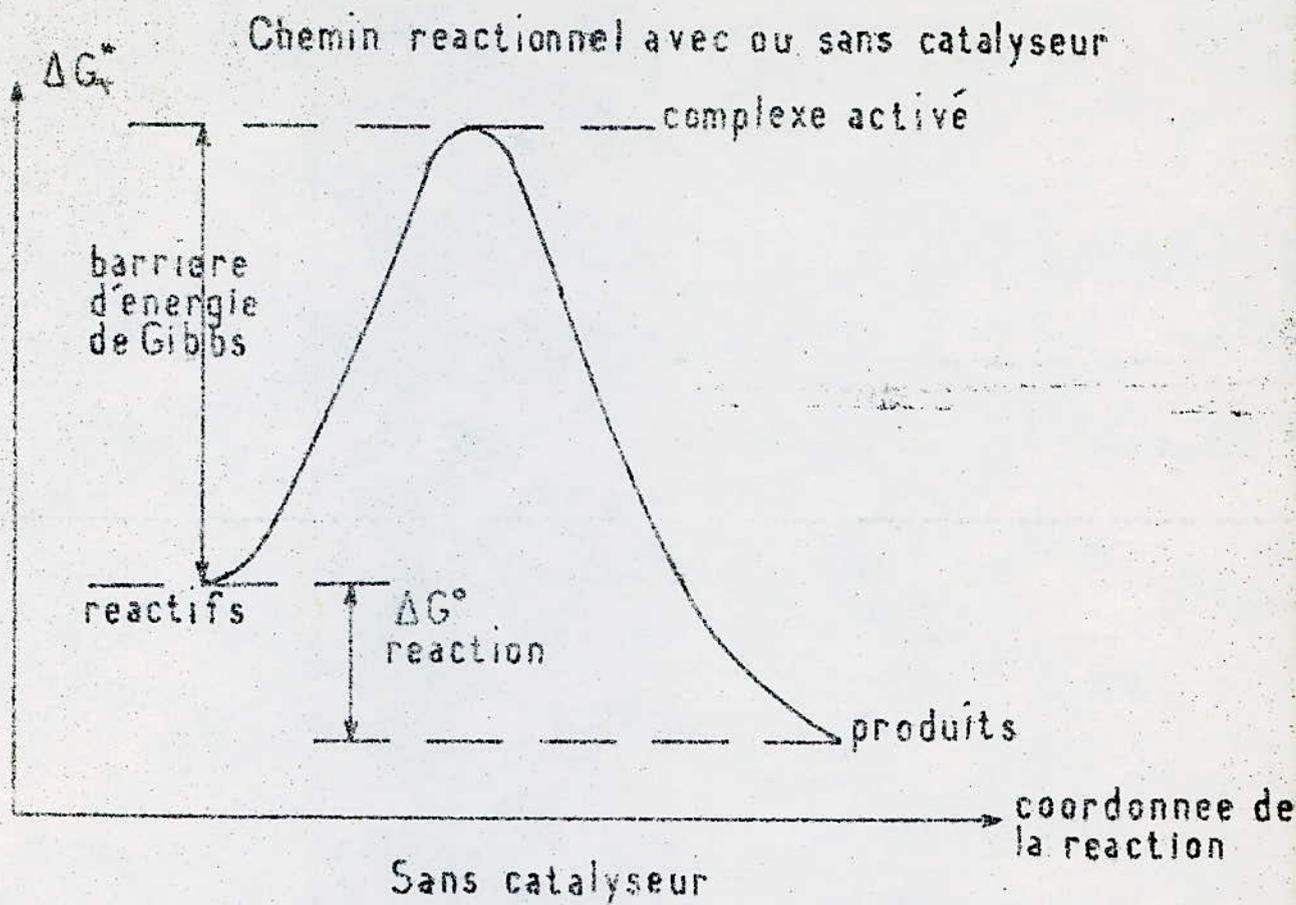


fig A

b - Cinétique formelle :

La cinétique formelle est l'ensemble des relations qui permettent de rattacher la vitesse d'évolution du système aux valeurs numériques ou algébriques des paramètres qui règlent cette évolution, et qui sont la température, la nature et la quantité de tous les constituants du système, qu'ils figurent ou non dans l'équation stoechiométrique.

c - La nature des formes actives intermédiaires :

L'action d'un agent activant dans une réaction chimique consiste dans le passage des molécules des réactifs de leur état normal à un état intermédiaire susceptible de donner lieu à la réaction.

Les différentes formes actives que l'on peut rencontrer sont les molécules activées ; les atomes et radicaux libres et les ions.

Les molécules activées, une molécule activée diffère d'une molécule normale par son niveau énergétique, car pour qu'une molécule puisse réagir il faut qu'elle ait une énergie qui soit supérieure à une énergie critique.

Les molécules activées interviennent principalement dans les réactions en phase liquide par activation thermique.

Atomes et radicaux ; ce sont les produits de la rupture de liaisons atomiques dans une molécule ; caractérisés par une valence de libre et donc possédant une très très grande réactivité.

Les ions ; les réactions ioniques impliquent l'intervention d'ions, les principales formes actives intermédiaires ioniques sont les carbocations et les carbanions. I et V

d - Le mécanisme réactionnel :

"Tout regroupement chimique de quelque importance doit se produire par une suite de réactions élémentaires qui ne mettent chacune en jeu qu'une modification minime" MULLER 1856.

En effet, le mécanisme d'une étape élémentaire qui consiste en la transformation d'une énergie de vibration de liaison en énergie de translation ne peut correspondre qu'à un processus de transformation de l'entité chimique.

- Soit rupture ou formation d'une seule liaison.
- Soit rupture d'une liaison avec formation simultanée d'une autre.

Il ne faut pas oublier le principe de microréversibilité qui intervient dans les transformations réversibles plus complexes à décrire.

Le mécanisme adopté pour une réaction donnée est celui qui est en accord avec les résultats expérimentaux, subsiste alors que toutes les autres solutions ont été éliminées. VI

III.2 - Cinétique en phase liquide homogène :

Comme on l'a mentionné auparavant dans notre étude on s'intéresse à la cinétique en phase liquide homogène, et plus précisément à l'iodation de l'acétone en milieu acido-basique.

Il nous faudrait définir en premier lieu la vitesse réactionnelle. VI et VIII

III.2.1 - Loi de vitesse réactionnelle :

Soit une réaction hypothétique



le degré d'avancement de cette réaction est lié à la variation de la quantité de matière de chaque constituant définie de plusieurs manières plus ou moins équivalentes.

a - Vitesse totale :

C'est le nombre de molécules de réactifs dN_A ; dN_B ou de produits dN_P ; qui disparaissent ou apparaissent pendant le temps dt . Sa valeur v_A ; v_B et v_P est rapportée au produit par rapport auquel on le définit.

Ayant pour expression

$$v_A = - \frac{dN_A}{dt} ; \quad v_B = - \frac{dN_B}{dt} \quad \text{et} \quad v_P = + \frac{dN_P}{dt} \quad 4/$$

les réactifs sont affectés du signe (-) et les produits du signe (+).

b - Vitesse spécifique :

L'état d'un milieu est mieux défini par ses propriétés intensives que par ses propriétés extensives.

Donc on sera plus rigoureux en définissant la vitesse comme étant le nombre de moles du réactif A ; B ou du produit P transformées par unité de temps et de volume v_A , v_B et v_P auront pour expression

$$v_A = - \frac{dN_A}{Vdt} ; \quad v_B = - \frac{dN_B}{Vdt} ; \quad v_P = + \frac{dN_P}{Vdt} \quad 5/$$

Lorsque V reste constant au cours de la transformation nous avons :

$$\frac{N_A}{V} = C_A \quad ; \quad \frac{N_B}{V} = C_B \quad \text{et} \quad \frac{N_p}{V} = C_p \quad \text{et la relation} \quad 5/$$

devient

$$v_A = - \frac{dC_A}{dt} \quad ; \quad v_B = - \frac{dC_B}{dt} \quad \text{et} \quad v_p = + \frac{dC_p}{dt} \quad 6/$$

Il est évident que $v_A = v_B = v_p = v$

Lorsque V varie au cours de la réaction, nous avons :

$$v = - \frac{d(N_A/V)}{dt} = - \frac{dN_A}{Vdt} + \frac{N_A dV}{V^2 dt}$$

$$v = - \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{d \ln V}{dt} \quad 7/$$

où le premier terme $\left(- \frac{dC_A}{dt}\right)$ représente l'effet de la transformation chimique de A, et le deuxième terme $\left(C_A \frac{d \ln V}{dt}\right)$ exprime l'effet volumétrique qui l'accompagne

Cette même vitesse peut être exprimée par :

$$v = K [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad 8/$$

Ainsi déterminer la vitesse de réaction revient à déterminer n_1 , n_2 et K ; $n = n_1 + n_2$ qui est l'ordre global de la réaction. Ces paramètres seront déterminés dans la majorité des cas d'une manière expérimentale. VII

III.2.2 - Méthodes de détermination des ordres de réactions :

Vu que la détermination de l'ordre de la réaction est une conception purement expérimentale, le problème se pose de façon indirecte, il faut connaître à chaque instant la vitesse avec laquelle se déroule une transformation et la valeur des concentrations de ses réactifs pour déterminer celui-ci. Les deux principales méthodes qui permettent d'y arriver sont :

- La méthode de détermination de l'ordre par intégration qui consiste à envisager les diverses expressions des variations de concentrations d'un réactif ou d'un produit sous leur forme intégrée en fonction du temps et à regarder laquelle correspond le mieux aux variations observées ;

- La méthode différentielle de détermination de l'ordre qui consiste à garder l'expression elle-même de la vitesse sous sa forme différentielle. V

III.2.2.1 - Méthodes de détermination de l'ordre par intégration.

a - Variation des concentrations en fonction du temps.

Cette méthode nous permet de déterminer une valeur convenable de K, ne dérivant pas lorsque le temps varie, en examinant les différentes lois de vitesse sous forme intégrée, à partir de données expérimentales faites à température constante.

On cherche donc à porter en fonction du temps une fonction convenable de $[A]$ de façon à obtenir une droite, ce qui donnera en même temps la valeur de K.

b - Méthode des temps de demi-réaction :

En supposant que la réaction est totale, le temps de demi réaction, est le temps nécessaire pour que la moitié de la transformation se soit effectuée.

Quand l'expression de la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$r = K (a - x)^n \quad 9/$$

on peut se servir des caractéristiques simples déduites des lois intégrées de vitesse et propres à chaque ordre.

III.2.2.2 - Méthode différentielle de VANT'T HOFF :

En supposant que la vitesse de réaction ne dépende que d'un seul paramètre, on peut à chaque instant l'écrire

$$r = \frac{dx}{dt} = K (a - x)^n \quad 10/$$

Aux deux instants t_1 et t_2 , nous avons

$$r_1 = K (a - x_1)^n$$

$$r_2 = K (a - x_2)^n$$

soit en passant au logarithme

$$\ln r_1 = \ln K + n \ln (a - x_1)$$

$$\ln r_2 = \ln K + n \ln (a - x_2) \quad \underline{11/}$$

En soustrayant membre à membre on obtient

$$n = \frac{\ln r_2 - \ln r_1}{\ln (a - x_2) - \ln (a - x_1)} \quad \underline{12/}$$

Ce qui nous donne l'ordre de la réaction n .

III.2.2.3 - Méthodes basées sur la dégénérescence de l'ordre :

a - Méthode d'isolement d'OSTWALD :

Si la vitesse de réaction s'exprime par

$$r = K \cdot [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad \underline{13/}$$

L'ordre partiel par rapport à un réactif quelconque, A par exemple s'obtient en utilisant en excès le réactif B. Dans ce cas la concentration du réactif en excès peut être considérée comme constante pendant toute la durée de la réaction, et on obtient une expression de la vitesse sous la forme

$$r = K' [A]^{n_1} \quad \underline{14/}$$

De même on peut obtenir n_2 en refaisant la même opération, mais en utilisant A en excès.

b - Méthode des concentrations initiales partielles constantes :

On suppose toujours que la vitesse réactionnelle est donnée par la relation 13/. Si l'on opère pour une même concentration initiale b_0 de B, on prend deux concentrations initiales différentes a_0 et a'_0 de A ; et en désignant par x la concentration de A transformée à l'instant t , la relation 13 s'écrit

$$r = K (a_0 - x)^{n_1} (b_0 - x)^{n_2}$$

$$r' = K (a'_0 - x)^{n_1} (b_0 - x)^{n_2}$$

Les vitesses aux deux instants données où les concentrations de A sont les mêmes seront

$$r_j = K (a_0 - x_j)^{n_1} (b_0 - x_j)^{n_2}$$

$$r'_j = K (a'_0 - x_j)^{n_1} (b_0 - x_j)^{n_2}$$

D'où l'on tire :

$$\ln r_j - \ln r'_j = n_1 \left[\ln (a_0 - x_j) - \ln (a'_0 - x_j) \right]$$

C'est-à-dire

$$n_1 = \frac{\ln r_j - \ln r'_j}{\ln (a_0 - x_j) - \ln (a'_0 - x_j)} \quad 15/$$

On peut déterminer n_2 de façon parallèle pour différentes valeurs b_0 et b'_0 de B, la concentration de A étant maintenue constante.

Un des principaux avantages d'une telle méthode est de pouvoir déterminer l'ordre pour un constituant donné à un degré d'avancement donné, et non pas en fonction de la concentration au cours du temps comme c'est le cas pour les méthodes d'intégration. XVII et V

III.2.3 - Différentes variables pouvant influencer en K :

La constante de vitesse K subit des effets particuliers liés à la plus grande densité du milieu réactionnel, et donc aux interactions plus fortes entre les particules, on distingue deux principaux effets :

- 1 - Effet du solvant
- 2 - Effet de sel XVIII

III.2.3.1 - Effet du solvant :

Le solvant peut influencer la constante K, principalement à cause de ses propriétés diélectriques.

a - Influence de la constante diélectrique

K obéit à la relation

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{ZAZB e^2}{4 \pi \epsilon_0 d_{AB} K_B T} \times \frac{1}{\epsilon_r} \quad 19/$$

avec

$$\ln K_0 = \ln \frac{K_b}{h} - \frac{\Delta G}{RT} \quad 20/$$

Nous avons donc une variation linéaire du logarithme de K en fonction de l'inverse de la constante diélectrique.

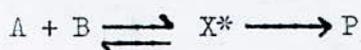
b - Solvant et effet de cage :

Lorsqu'un réactif moléculaire, dilué dans un solvant se décompose en radicaux libres, la paire de radicaux libres formés peut se recombinaison ou diffuser dans le solvant. Si on se trouve dans le second cas, les fragments ont une grande probabilité de se recombinaison avant d'avoir pu diffuser. Tout se passe comme s'ils étaient prisonniers dans une cage de molécules de solvant, cet effet tend donc à diminuer l'efficacité du processus réactionnel.

III.2.3.2 - Effet de sel :

a - Effet de sel primaire :

C'est l'influence de la force ionique du milieu. Supposons la réaction entre deux ions A et B



$$r = \frac{R}{N} \frac{T}{h} K^* \frac{[X^*]}{[A][B]} \quad \text{La théorie du complexe activé nous donne} \quad \underline{16/}$$

avec

$$K^* = \frac{a_{X^*}}{a_A a_B}$$

En faisant intervenir la relation de Debye-Hückel, liant la force ionique et le coefficient d'activité, on démontre que la constante de vitesse obéit à la relation

$$\ln K = \ln K_0 + Z_A Z_B \sqrt{I}$$

Donc en exprimant $\ln K$ en fonction de \sqrt{I} on doit obtenir une droite de pente $Z_A Z_B$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_0$

Naturellement la pente dépendra du signe relatif de A et B, comme le montre la fig B

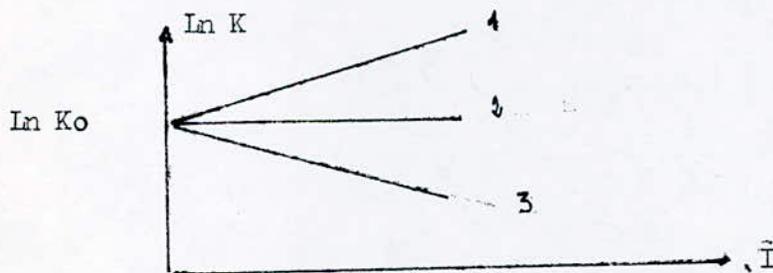


fig. B

- 1 A et B sont du même signe
- 2 Réaction ion molécule $Z_A Z_B = 0$
- 3 A et B sont de signes opposés

Si à l'effet du sel primaire s'ajoute l'effet de la constante diélectrique la constante de vitesse obéit à la relation

$$\ln K = \ln K_0 + Z_A Z_B \sqrt{I} - \frac{N e^2 Z_A Z_B}{4 \pi \epsilon_0 d_{AB} K T} \times \frac{1}{\epsilon}$$

b - Effet de sel secondaire (effet de l'ion en commun)

Dans ce cas, la concentration de l'un des réactifs provenant d'un électrolyte faible peut se trouver extrêmement réduite par le déplacement de l'équilibre d'ionisation en sens inverse créée par l'addition d'un sel étranger possédant un ion commun.

C'est l'effet de sel secondaire, qui agit en modifiant les coefficients d'activité des espèces catalysantes, alors que l'effet primaire agit en modifiant les coefficients d'activité des réactifs les deux effets interviennent lorsqu'un réactif est catalysé.

III.2.4 - Cinétique catalytique :

Un catalyseur, comme on l'a vu au (II.1.2.a) favorise l'évolution de la réaction avec une énergie d'activation plus faible, sans modifier les conditions thermodynamiques de son rendement.

Il agit donc comme un accélérateur de la réaction, et on le retrouve intact en fin de réaction. Mais il peut aussi bloquer les intermédiaires c'est un catalyseur négatif.

Il arrive parfois que la catalyse se fasse par l'un des produits de la réaction, dans ce cas on dit que la réaction est auto-catalytique.

La catalyse acido-basique est une catalyse homogène.

Il s'agit du cas particulier de la catalyse par les ions H^+ et OH^- en milieu aqueux.

En général, la constante globale de vitesse de telles réactions s'écrit

$$K = K_0 + K_1 [H^+] + K_2 [OH^-] \quad 21/$$

Si K_0 est négligeable devant les autres termes, l'équation 21 devient

$$K = K_1 [H^+] + K_2 [OH^-] \quad 22/$$

Sachant que le produit ionique de l'eau $K_e = [H^+][OH^-]$

$$K = K_1 [H^+] + K_2 K_e / [H^+]$$

Nous pouvons ainsi étudier l'effet du pH sur la constante globale de vitesse K

a - pH faible

$$K_2 K_e / [H^+] \text{ étant négligeable devant } K_1 [H^+]$$

l'équation 23 devient

$$K = K_1 [H^+] \text{ donc } \log K = \log K_1 - \text{pH} \quad 24/$$

Log K est donc une fonction linéaire décroissante du pH

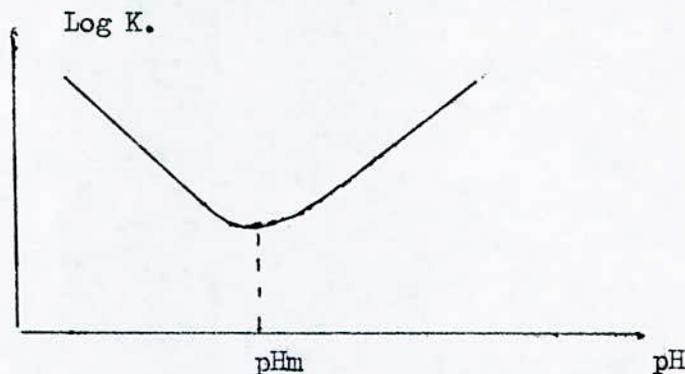
b - pH élevé

$$K_1 [H^+] \text{ étant négligeable devant } K_2 K_e / [H^+]$$

L'équation 23 devient

$$K = K_2 K_e / [H^+] \text{ donc } \log K = \log (K_2 K_e) + \text{pH} \quad 25/$$

Log K est donc une fonction linéaire croissante du pH.



On voit que la courbe $\log K = f(\text{pH})$, présente un minimum tel que

$$\frac{dK}{d[H^+]} = 0, \text{ soit } \text{pH min} = \frac{1}{2} \log (K_2 K_e / K_1) \quad 26$$

Cette théorie peut être généralisée aux bases et acides de Bronsted.

L'expression 21 devient

$$K = K_0 + K_1 [H^+] + K_2 [OH^-] + K_3 [A] + K_4 [B^+] \quad 27/$$

où (B^+) et (A^-) représentent respectivement l'acide et sa base conjuguée

XX XVIII VI V

III.2.5 - Grandeurs thermodynamiques d'activation :

III.2.5.1 - Détermination de l'énergie d'activation :

Les vitesses de réaction croissent en général en progression géométrique, quand la température croît en progression arithmétique, c'est ce qu'à émis Arrhenius sous la formulation suivante :

$$K = A \exp(-E_a / RT) \quad \underline{28/}$$

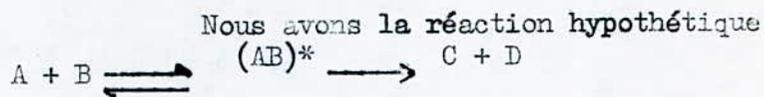
E_a représente en quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour qu'il puisse réagir, c'est l'énergie d'activation.

A est une constante de vitesse correspondant théoriquement à une température infinie. Ou sous sa forme logarithmique

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \underline{29/}$$

La détermination de l'énergie d'activation E_a se fait par la mesure de la pente de la droite représentant $\ln K = f(1/T)$

III.2.5.2 - Energie libre, enthalpie et entropie d'activation.



La théorie du complexe activé postule qu'il maintient un équilibre entre les réactifs à l'état normal et la formation de $(AB)^*$ doté d'une certaine énergie pour se décomposer.

EYRING avait établi la relation suivante reliant la constante de vitesse K et la constante d'équilibre relative aux concentrations entre les substances initiales et le complexe activé

$$K = K_B \cdot \frac{T}{h} K^* \quad \underline{30/}$$

Or la loi d'action de masse nous donne l'expression de K^*

$$K^* = \exp(-\Delta G^*/RT)$$

D'où l'expression 30 devient

$$K = K_B \cdot \frac{T}{h} \exp(-\Delta G^*/RT) \quad \underline{31/}$$

$$\Delta G^* = RT \ln \frac{K_B T}{h K} = RT \left(\ln \frac{K_B}{h} + \ln \frac{T}{K} \right) \quad \underline{32/}$$

Connaissant la valeur de K à une température donnée, on en déduit celle de l'énergie libre d'activation.

Etant donnée que cette dernière est reliée à l'enthalpie et l'entropie d'activation par la relation

(21)

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad 33/$$

En reportant cette expression dans la relation 31

$$K = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot \exp(-\Delta H^*/RT) \cdot \exp(\Delta S^*/R) \quad 32/$$

Ainsi ΔH^* et ΔS^* peuvent être déterminées en étudiant la variation de la vitesse avec la température.

Cette dernière relation nous indique que la réaction est d'autant plus rapide que la valeur de ΔH^* est faible. Cette valeur augmente lorsque les facteurs stériques voisins du point réactionnel s'opposent à l'approche des réactifs.

Quant à la valeur de ΔS^* , elle peut être négative ou positive, si elle est négative l'état de transition implique une diminution des degrés de liberté du système et inversement X, XXI, V, XXII

III.3 - MECANISMES REACTIONNELS -

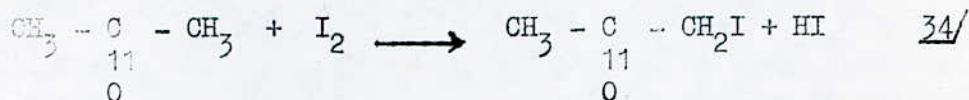
Comme la plupart des réactions chimiques, la réaction que nous avons suivie met en oeuvre plusieurs processus élémentaires concomitants.

Pour obtenir des lois de vitesse déduites d'un tel mécanisme réactionnel, on a souvent recours à la méthode de l'état stationnaire de Bodenstein car dans toutes les réactions complexes, la mise en équation de la cinétique de réaction se compliquait rapidement et devenait vite inextricable. Bodenstein a mis sur pieds des hypothèses simplificatrices permettant d'accéder à une représentation du phénomène. Elles reposent sur l'instabilité des produits intermédiaires, qui étant très réactifs se transforment très rapidement, si bien qu'à tout moment, leur concentration reste très faible ainsi que leurs variations. Faute de pouvoir les identifier expérimentalement, la considération de ces hypothèses semble se justifier. On peut alors admettre que dès le début de la réaction, leur concentration atteint un régime stationnaire caractérisé par

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = 0$$

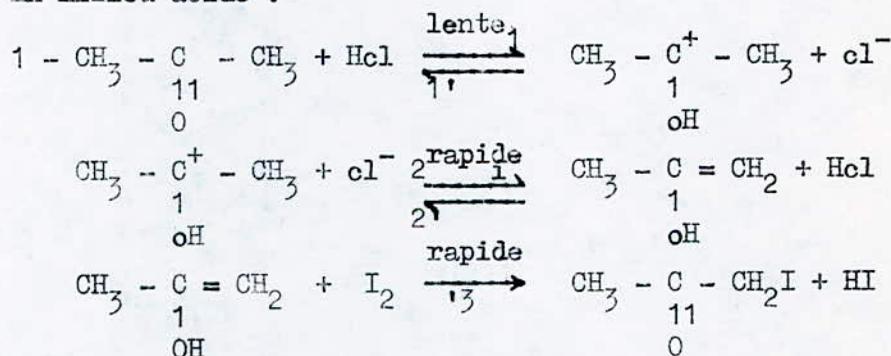
où $[\text{X}]$ désigne la concentration de l'un d'entre eux. C'est ainsi qu'on arrive à éliminer algébriquement les concentrations des intermédiaires dans les équations de vitesse.

L'halogénéation de l'acétone se fait en général exclusivement par remplacement d'atomes d'hydrogène avec du groupement carbonyle

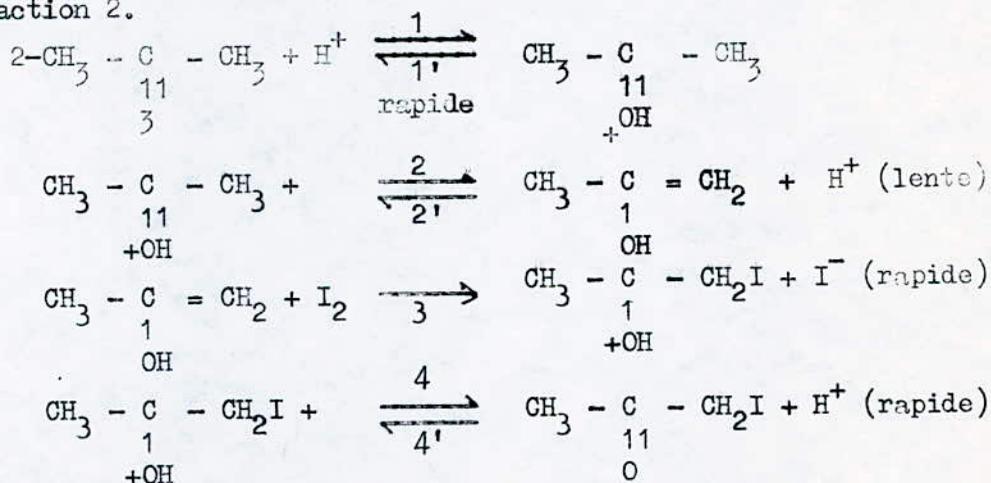


Un fait important à mentionner, c'est que la vitesse de la réaction est la même quelque soit l'halogène. La vitesse de formation de l'acétone halogénée est en fait indépendante de la concentration en halogène, ce qui veut dire que l'halogène n'intervient pas dans l'étape limitante. En effet, le principe de l'étape la plus lente postulerait que c'est cette étape qui impose sa propre vitesse à l'ensemble : c'est l'étape cinétique déterminante. V XXII

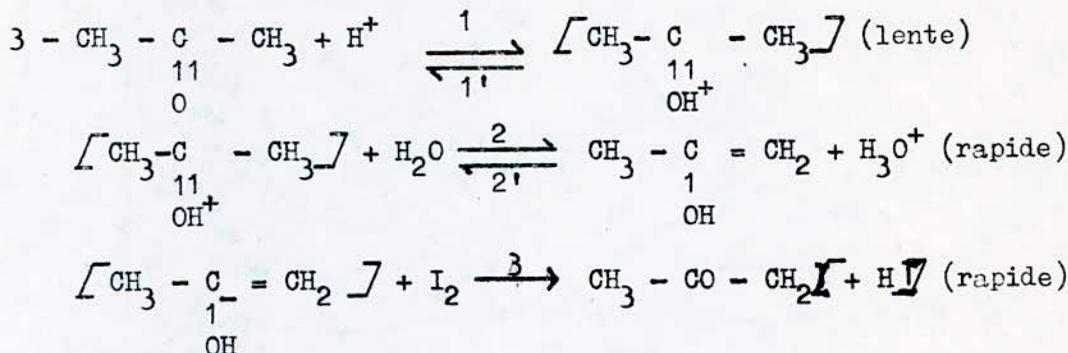
a - En milieu acide :



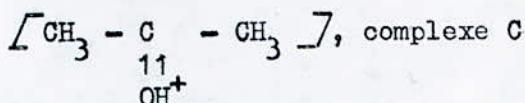
L'halogène, capteur d'électrons, agit plus vite sur l'énol que sur le cation, c'est pourquoi l'énol se formera préalablement suivant la réaction 2.



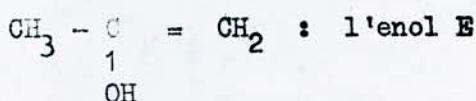
(23)



on note



et



En vertu des hypothèses sus-citées, basées sur l'état stationnaire, on peut appliquer successivement à C et à E cette méthode.

La vitesse de formation de l'iodoacétone est donnée par $r = K_3 [E] \cdot [I_2]$ 35/

Cherchons à exprimer donc la concentration de l'enol E en fonction de celles des réactifs stables

$$\frac{d[E]}{dt} = 0 = K_2 [C] [H_2O] - K'_2 [E][H^+] - K_3 [E] [I_2]$$

$$[E] = \frac{K_2 [C] [H_2O]}{K'_2 [H^+] + K_3 [I_2]} = \frac{K_2 e [C]}{K'_2 [H^+] + K_3 [I_2]}$$

$$K_2 e = K_2 [H_2O]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = 0 = K_1 [A] [H^+] + K'_2 [E] [H^+] - K'_1 [C] - K_2 e [C]$$

$$\text{d'où } [C] = \frac{K_1 [A] + K'_2 [E]}{K_2 e + K'_1} [H^+] \quad 36/$$

(24)

Etant donné qu'une fois formé, le complexe C se transforme rapidement en enol E en milieu aqueux suivant la réaction 2 donc $K \ll K_{2e}$ la relation 36 devient

$$[C] = \frac{K_1[A] + K_2[E]}{K_{2e}}$$

En reportant cette concentration du complexe C dans l'expression de celle de l'enol E, nous aboutissons à l'égalité

$$r = K_3 [E][I_2] = K_1 [A] [H^+] \quad 37/$$

Nous voyons qu'effectivement la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration de l'iode. La réaction 1 impose sa propre vitesse à l'ensemble du processus réactionnel.

ETUDE EXPERIMENTALE.

II.1. Méthodes expérimentales de mesure des vitesses de réactions.

Elles peuvent être partagées en deux grandes catégories

Les méthodes physiques

Les méthodes chimiques

III.1.1 Méthodes physiques.

De très nombreux types de mesures physiques permettent de suivre une grandeur liée à la concentration d'un constituant, nous pouvons en citer quelques exemples.

a) Mesure de la pression: quand il y'a variation du nombre de moles gazeuses.

b) La calorimétrie

c) La gravimétrie: utilisable pour les réactions de deshydratation ou de décomposition de solides.

d) Les méthodes électriques: La conductimétrie, la potentiométrie et la pH métrie sont utilisées pour de très nombreuses réactions en solution aqueuses

e) La spectrophotométrie: l'intensité des spectres d'absorption permet de déterminer la concentration des substances absorbantes.

En outre, la nature du spectre permet la caractérisation de certaines substances présentes et facilite la recherche du mécanisme.

En principe toute variation d'une propriété physique est liée à l'avancement de la réaction. Cependant, il y'a lieu de remarque que certaines d'entres elles peuvent donner des résultats ambigus, car leurs données sont le plus souvent des résultantes d'effets complexes V VI.

IV.1.2 Méthodes chimiques en milieu liquide.

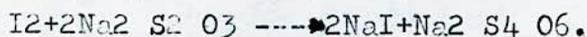
Ce sont des opérations analytiques qui consistent à prélever des échantillons à divers moments et à les analyser. Naturellement ces prélèvements n'altèrent pas les concentrations du liquide restant.

Au cours de ce projet, nous avons opté pour une méthode chimique notamment l'iodométrie V

.1.3 Iodométrie..1.3.a Généralité

L'analyse iodométrique consiste à doser l'iode libéré au cours de la réaction.

- L'iode libre réagit avec le thiosulfate de sodium il y'a formation d'iodure de sodium et de tetrathionate de sodium.



- Une trace d'iode libre suffit à colorer l'amidon en bleu. L'indicateur utilisé est donc l'amidon, cette coloration bleue vire à l'incolore lorsque tout l'iode a réagi avec le thio-sulfate de sodium.

- Un grand nombre d'oxydants mettent en liberté l'iode d'une solution d'iodure de potassium, et le dosage par le thiosulfate de sodium de l'iode libéré par la réaction permet de doser indirectement l'oxydant.

Connaissant ainsi la concentration de l'iode dans l'iodée de simplicité de la réaction globale, nous pouvons suivre celle de l'acetone.

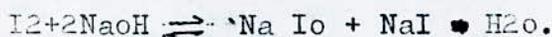


1.3.b. Conditions de réalisations des dosages iodométriques

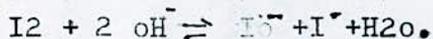
a) Il est indispensable de rappeler que le potentiel du couple $I_2/2I^-$ n'est pas élevé, pour cette raison beaucoup de réaction iodométriques sont réversibles et ne se terminent pas, c'est seulement au cas où l'on crée des conditions convenables que ces réactions se poursuivent pratiquement jusqu'à la fin.

b) Etant donné que l'iode est un corps volatil on procède au titrage à froid, cela est également indispensable parceque si la température augmente la sensibilité de l'amidon en tant qu'indicateur diminue si on chauffe une solution d'amidon bleue par addition d'une goutte d'iode, la coloration bleue disparaîtra, lors du refroidissement de la solution cette coloration réapparaîtra.

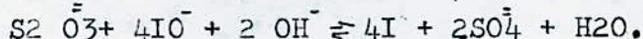
c) Il est impossible de procéder au titrage iodométrique en milieu fortement alcalin vu que l'iode réagit avec les alcalis



ou



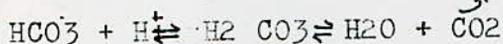
La présence d'hypoiodure (ion IO^-) ne peut être tolérée: étant donné que ce corps est un oxydant plus fort que I_2 il oxyde partiellement le thiosulfate.



Plus la concentration des OH^- dans la solution est grande, plus importante est la quantité de thiosulfate qui se transforme en sulfate.

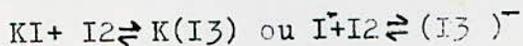
Le calcul précis du résultat de l'analyse devient impossible à cause de cette réaction secondaire. Pour cette raison il est indispensable de veiller à ce que le PH de la solution ne dépasse pas 9.

Dans les cas où au cours de la réaction, il se forme des ions H^+ on est contraint de fixer ces ions afin que la réaction évolue le plus complètement possible dans le sens voulu, on obtient cela en ajoutant $NaHCO_3$ qui réagit d'après l'équation:



Dans ce cas la solution acquiert une réaction très faiblement alcaline (pH 8) qui ne gêne pas le titrage.

d) Etant donné que la solubilité de l'iode dans l'eau est faible il est indispensable d'utiliser un excédent notable de KI lors des dosages iodométriques des oxydants. Cela favorise la dissolution de l'iode qui se dégage lors de la réaction, donnant avec KI un sel complexe $K(I_3)$ instable.



La formation de ce complexe ne gêne pas le titrage de l'iode par le thiosulfate, vu que la solution de ce composé, grâce à la réversibilité de la réaction présentée ci-dessous, contient une quantité suffisante d'iode. Ultérieurement au fur et à mesure de l'utilisation de l'iode libre par la réaction avec le thiosulfate, l'équilibre entre I_2 et les ions $(I_3)^-$ est détruit, et des quantités nouvelles de I_2 entrent dans la solution.

En outre, l'excès de KI favorise l'accélération de la réaction entre les ions I^- et l'oxydant à doser, ainsi que l'évolution plus complète de cette réaction dans la direction nécessaire. XI.

2. Réalisation des expériences.

2.1. Appareillage utilisé.

L'ensemble du montage comporte un bac thermostaté contenant de l'eau chauffée avec une résistance électrique, un thermomètre un agitateur et les *erlenmeyers* contenant le mélange réactionnel, le bac est équipé d'un potentiomètre pour maintenir la température constante.

2.2 Produits chimiques utilisés.

Ils sont donnés par le tableau ci-dessous avec leurs constantes chimiques.

Produits chimiques utilisés.

produits Chimiques	formules Chimiques	Masses moléculaire (g)	Densité	Point d'ébullition °C	Point de Fusion °C
Acetone	CH ₃ COCH ₃	58,00	0,792	56	-95
Acide chlor- hydrique concentré	Hcl tonc	36,50	1,19	-84	-111
Amidon (poudre)	(C ₆ H ₅ O ₅) _n	-	-	-	-
Bicarbonate de Sodium.	Na H CO ₃	84,00	-	-	-
Iode	I ₂	253,86	4,95	184	114
Iodure de Potassium	KI	166,00	-	-	-
Soude	Na OH	40,00	- 0,792	-	-
thiosulfate de sodium.	Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O	248,00	-	-	-

2.3 Preparation des solutions pour la mise en expérience.

a. Concentration de l'acetone.

Pour préparer une solution 1N d'acétone sachant que la masse molaire est de 58,08g et que la densité est de 0,79, on prend 73,52ml d'acétone pur et on complète par de l'eau distillée à 1000ml.

b) Solution d'acide chlorhydrique.

Après avoir calculé la normalité de l'acide chlorhydrique concentré (37%), de densité de 1,19, procéder par dilution pour avoir la concentration voulue de l'acide en appliquant la relation.

$$N_0 V_0 = N_1 V_1 \quad (38)$$

c) Solution d'iodure de potassium à 4%.

Sachant que la masse volumique d'eau distillée est égale à l'unité, il suffit de dissoudre 4g de KI dans 96ml d'eau distillée pour avoir cette solution.

d) Solution d'iode decinormale.

Celle-ci nous est fournie dans une ampoule et il suffit de la dissoudre dans un litre de solution d'iodure de potassium à 4% soit 12,7g d'iode pur par litre.

e) Solution de bicarbonate de sodium et de thiosulfate de sodium.

Selon la concentration voulue, leur préparation consiste à peser une quantité donnée qu'on dissout dans un litre de solution, on peut faire par la suite une dilution en appliquant la réaction (38) ci-dessous.

f) Solution d'amidon.

On pèse 1g d'amidon soluble, on le triture soigneusement avec quelques millilitres d'eau froide on verse la pâte dans de l'eau bouillante 100ml pendant 2 min et on laisse decanter, la solution d'amidon s'utilise fraîchement préparée et à froid . .

IV.2.4. Mode opératoire.

Dans un premier balon de 250 ml, on verse la quantité voulue d'acide chlorhydrique, à laquelle on ajoute la quantité voulue de solution d'iode et on complète à l'eau distillée jusqu'à 150 ml.

Dans un second balon de 250 ml, on verse la quantité voulue d'acetone et on complète à l'eau distillée jusqu'à 100 ml. On pose les deux balons dans le bain thermostatique. On les garde pendant 15 minutes pour qu'ils soient à la température de bain

On mélange ensuite la solution d'acétone à la solution d'iode et c'est à cet instant que débute la réaction.

Des prises d'essais de 20ml sont prélevées régulièrement en fonction du temps et dosées par une solution centinormale de thiosulfate de sodium, après avoir versé chaque fois ceux-ci dans 20 ml de solution 0,005 N de bicarbonate de sodium à température proche du zéro °C pour bloquer les deux modes d'activation thermique et catalytique car le bicarbonate de sodium bloque la réaction en consommant l'ion hydrogène qui est l'agent accélérateur.

On utilise comme indicateur l'amidon.

IV.3. Résultats expérimentaux.

La première étape de notre étude a porté sur la détermination des conditions optimales de travail, pour cela nous avons opéré à une température de 70 °C en faisant varier la concentration du catalyseur de 10^{-4} mole/l à 10^{-2} mole/l, et nous nous sommes aperçu, qu'à cette température, l'effet du catalyseur a été entièrement masqué par l'effet de la température comme le montre la fig 1 et les tableaux 1a, 1b, 1c.

Un fait est aussi à mentionner, c'est que 10min après le début de la réaction, on avait atteint plus de 97% du rendement.

A la suite de cette constatation nous avons opéré à des températures couvrant un domaine de 30 à 50 °C.

Nous avons cherché à suivre l'évolution de la réaction d'iodation de l'acétone, pour diverses valeurs de températures en milieu acide, afin de déterminer sa vitesse (ordre de la réaction et constante de vitesse K), de voir l'influence de la température de vérifier expérimentalement la loi d'Arrhenius d'évaluer les grandeurs thermodynamiques d'activation et de décrire ensuite le mécanisme réactionnel correspondant V_0 et V_t représentent respectivement le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5h 2° à l'instant initial et au cours du temps nécessaire au dosage de chaque prise d'essai, la quantité d'acétone transformée au cours de la réaction est donnée par la valeur de X, les réactifs étant en proportions stochiométriques et une solution normale d'iode étant 0,5 molaire telle que

$$= \frac{(V_0 - V_t) \cdot N}{20} \times \frac{N}{2}$$

temperature 70°C

a 0,08 mole/l

d 0,08 mole/l

\bar{a} 10^{-4} mole/l

t, min	V ml	$\times 10^2$ mole/l
10	30,2	7,25
20	30,4	7,24
30	30,3	7,24
40	29,9	7,25
50	29,9	7,25
60	29,5	7,26
80	29,0	7,28
90	29,3	7,27

TABLEAU 1b

temperature 70°C

a 0,08 mole/l

d 0,03 mole/l

à 0,001 mole/l

t min	V ml	X 10^2 mole/l
15	37,2	7,26
30	35,6	7,29
45	36,6	7,27
60	34,9	7,30
70	34,8	7,30
90	34,8	7,30
105	33,8	7,32
120	33,8	7,32
135	31,7	7,37

TABLEAU 1c

temperature 70°C

a 0,08 mole/l

d 0,08 mole/l

a 0,01 mole/l

t min	V ml	X 10^2 mole/l
15	41,3	7,17
30	35,9	7,28
45	31,4	7,37
60	26,1	7,48
75	20,2	7,60
90	16,6	7,67
105	11,1	7,78
120	5,90	7,88
135	2,90	7,94

Variation de la concentration en fonction du temps
à la température de 70°C

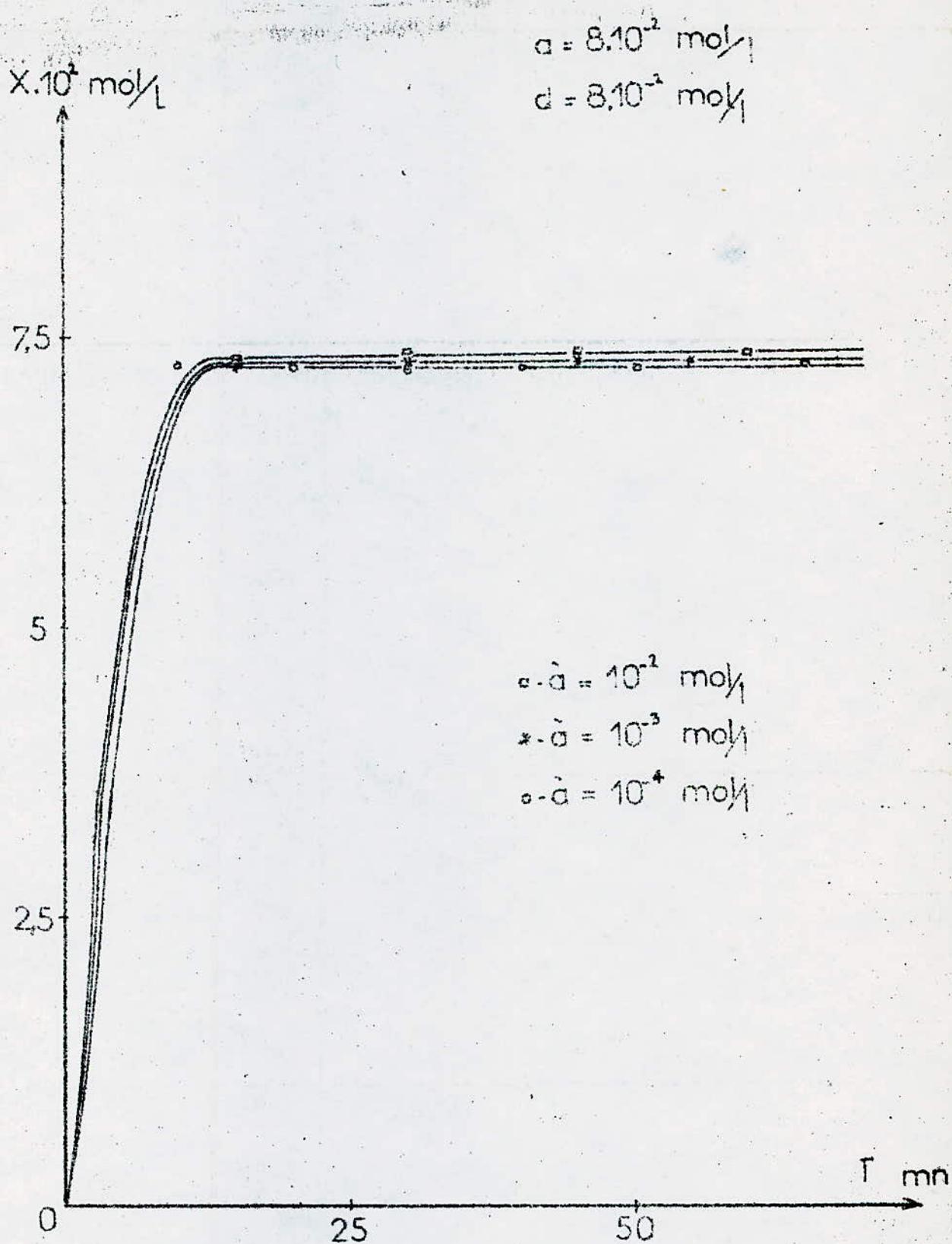


fig 1

avec N normalité de $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O} = 0,01 \text{ N}$

IV.3.1 Loi de vitesse réactionnelle.

La réaction est autocatalytique, ce qui a été vérifié par l'expérience (tableau 2.a et fig 2)

Nous avons déterminé l'allure caractéristique d'une réaction autocatalytique $x=f(t)$, le caractère distinctif d'une telle réaction est que la concentration de l'accélérateur varie au cours du temps, VI

Pour la détermination de l'ordre nous avons eu recours à la méthode des concentrations initiales partielles constantes.

Nous avons opéré à une température fixe et les résultats obtenus (tableaux 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5c, et fig 3, 4 et 5) nous a montré que l'ordre global est égal à $n=2$, un par rapport à l'acétone et un par rapport à HCl.

Donc au cours de la formation de l'iodo acétone l'acétone libérera une concentration équivalente à x d'ions H^+ , si bien que la concentration en H^+ sera égale à $(a'+x)$ et celle de l'acétone égale à $(a-x)$, si l'on néglige la réaction inverse ce qui n'est pas faux car on avait bien vu dans la (fig 1) que la réaction est presque totale, donc irréversible.

$$r = \frac{dx}{dt} = K(a-x)(a'+x) \quad (39)$$

Donc par intégration de la relation (39) nous obtenons

$$\ln \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)} = (a+a') \cdot K \cdot t \quad (40)$$

Quand à la valeur de la constante K elle est déterminée pour une température donnée comme étant la pente de la droite en portant l'expression ci-dessous en fonction du temps.

$$P(x) = f(t) \quad P(x) = \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)} / (a+a')$$

Et pour avoir la meilleur approche du résultat nous avons procédé à la méthode des moindres carrés dont le principe est donné en annexe A. les résultats se trouvent dans (les tableaux 7aa 7b, 7c, 7d et la fig 7).

IV.3.2 Vérification expérimentale de la loi d'Arrhenius et détermination de l'énergie d'activation.

En utilisant la loi d'Arrhenius

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (41)$$

Il suffit de porter $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température. Nous obtenons une droite décroissante, donc la donnée expérimentale vérifie bien la loi d'Arrhenius, et l'énergie d'activation est déterminée par la mesure de la pente de cette droite, ainsi que le facteur préexponentiel d'Arrhenius A , qui correspond théoriquement à la valeur de K par une température infinie.

TABLEAU 2a

Variation de X

temperature 35°C

a 0,02 mole/l

d 0,02 mole/l

a 0,015 mole/l

t min	V ml	X 10^3 mole/l
0	69,3	
15	66,8	0,63
30	57,8	2,87
60	49,5	4,95
95	48,6	5,17
120	43,1	6,55
150	36,6	8,17
180	29,6	9,93
210	22,1	11,18

Variation de la concentration de l'acétone
en fonction du temps

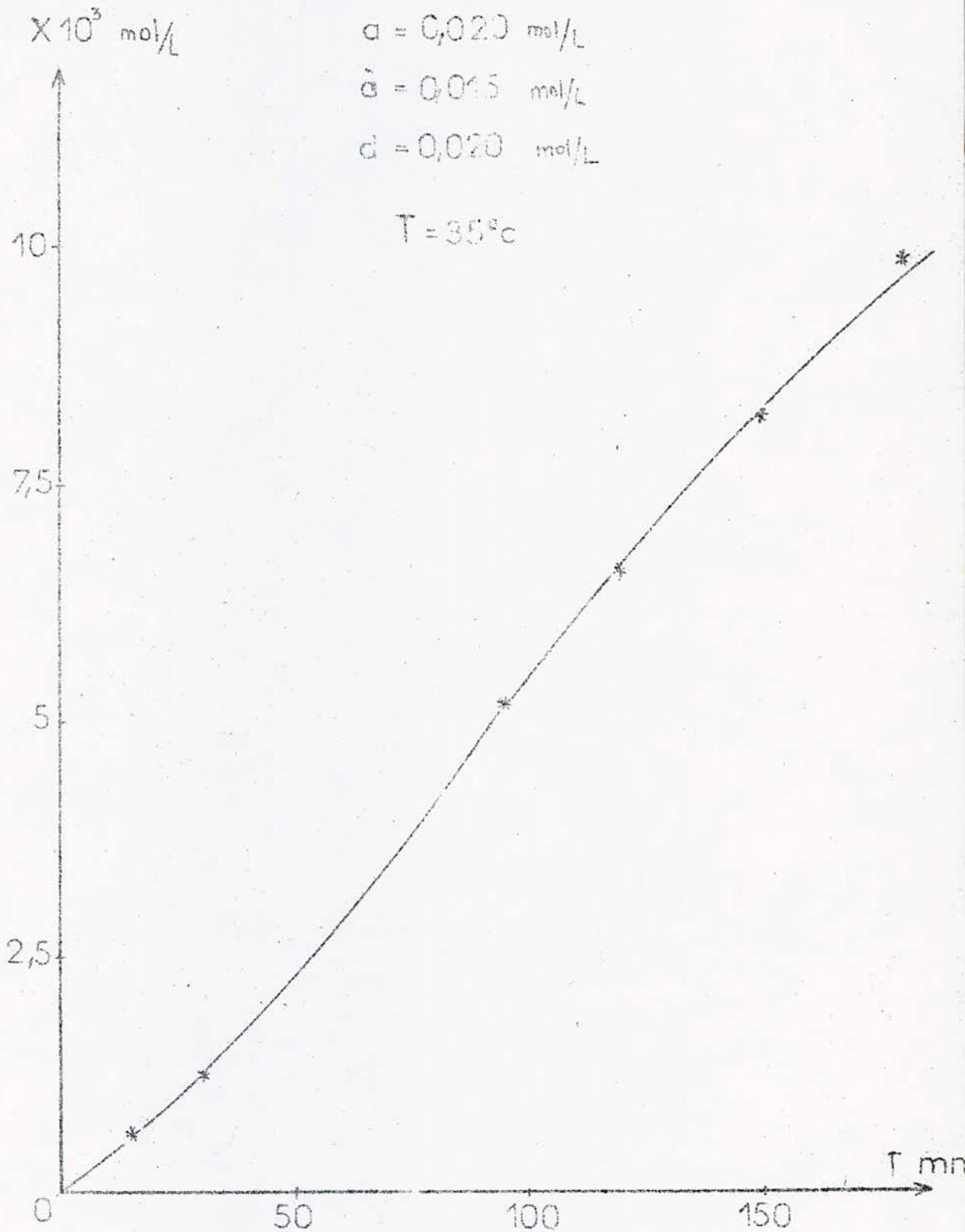


Fig 2

TABLEAU 3a

Determination de l'ordre
 partiel N_1 (acetone)
 temperature 35°C

à 0,015 mole/l

d 0,02 mole/l

a 0,06		
t min	V ml	$\times 10^3 m/l$
0	69,3	
15	66,8	0,63
30	57,8	2,87
60	49,5	4,95
95	48,6	5,17
120	43,1	6,55
150	36,6	8,17
180	29,6	9,93
210	22,1	11,80

a 0,02		
t min	V ml	$\times 10^3 m/l$
0	45,0	
15	44,1	0,23
30	41,8	0,80
60	41,3	0,93
90	40,2	1,20
120	39,5	1,37
150	37,7	1,83
180	34,1	2,73
210	34,3	2,67

Méthode des concentrations initiales
 partielles constantes (acétone)



fig 3

TABLEAU 3b

Evaluation de N_1

temperature 35°C

a_1 0,06 mole/l

a_2 0,02 mole/l

$r_o = \left(\frac{dX}{dt}\right) 10^5 \text{ mole/l}\cdot\text{min}$	8,66	5,30	4,92
$r'_o = \left(\frac{dX}{dt}\right) 10^5 \text{ mole/l}\cdot\text{min}$	2,00	1,77	1,55
$\ln(r_o/r'_o)$	1,46	1,09	1,15
$\ln(a_1/a_2)$	1,14	1,13	1,13
N_1	1,28	0,96	1,02

TABLEAU 4a

Determination de l'ordre
 partiel N_2 (HCl)
 temperature $35^\circ C$

a 0,02 mole/l

d 0,02 mole/l

α_1 0,005 mole/l		
t min	V ml	$\times 10^3 m/l$
0	46,1	
15	45,4	0,17
30	42,5	0,90
60	42,5	0,90
90	42,0	1,02
120	40,0	1,53
165	39,3	1,70
285	34,8	2,83
330	32,7	3,35

α_2 0,015 mole/l		
t min	V ml	$\times 10^3 m/l$
0	69,3	
15	66,8	0,62
30	57,8	2,87
60	49,5	4,95
95	48,6	5,17
120	43,1	6,55
150	36,6	8,17
185	29,6	9,93
210	22,1	11,80

Détermination de l'ordre partiel

Méthode des concentrations initiales

partielles constantes (HCl)

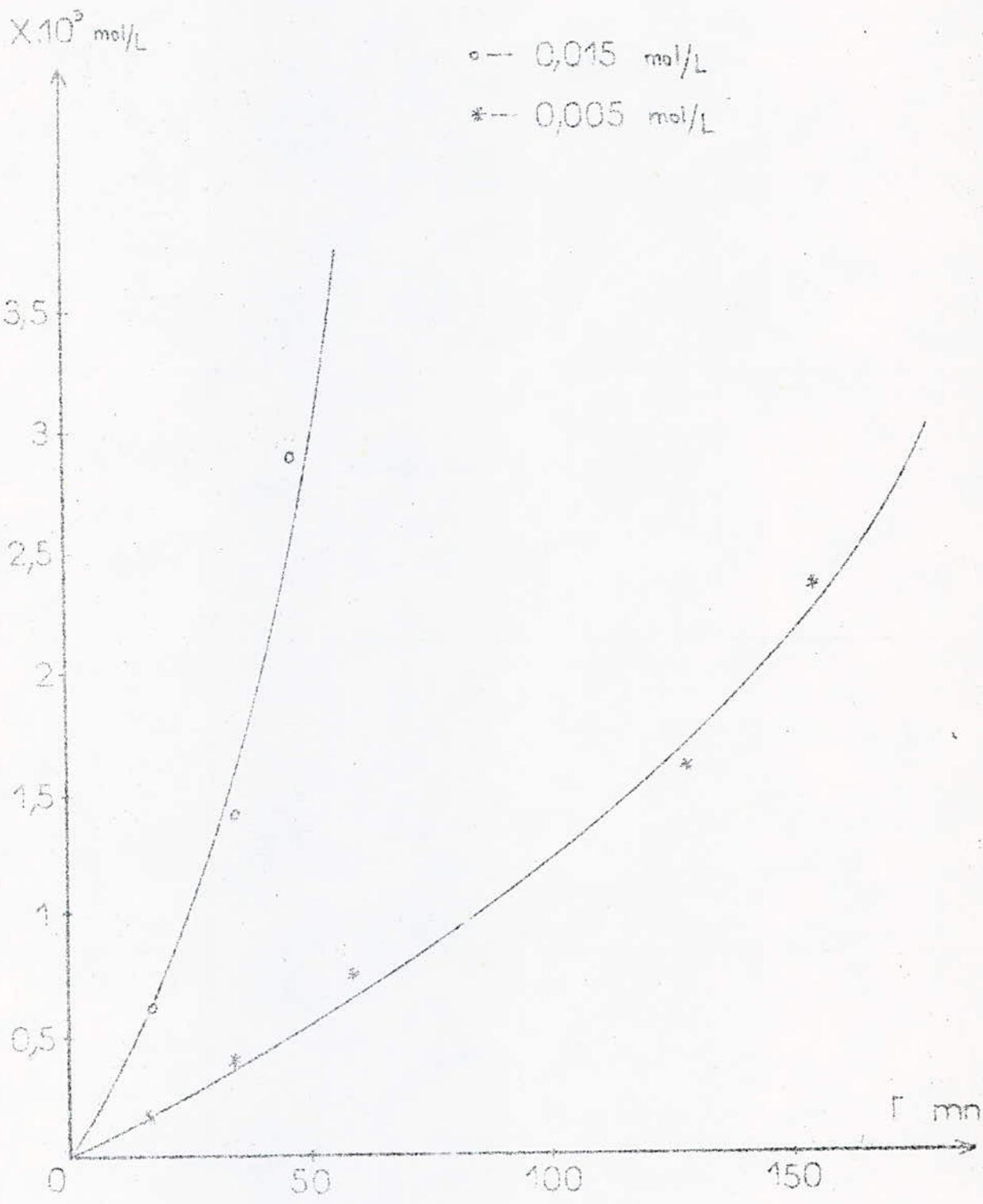


fig 4

TABLEAU 4b

Evaluation de N_2

temperature 35°C

\hat{a}_1 0,015 mole/l

\hat{a}_2 0,005 mole/l

$r_o = \left(\frac{dX}{dt}\right) 10^5 \text{ mole/lmin}$	5,64	4,86	4,18
$r'_o = \left(\frac{dX}{dt}\right) 10^5 \text{ mole/lmin}$	1,65	1,41	1,41
$\ln(\hat{a}_1/\hat{a}_2)$	0,94	0,99	1,00
$\ln(r_o/r'_o)$	1,23	1,23	1,07
N_2	1,30	1,24	1,07

TABLEAU 5a

Determination de l'ordre

partiel N_3^- (lnde)

temperature 35°C

a 0,015 mole/l

a 0,06 mole/l

d ₁ 0,02 mole/l		
t min	V ml	X10 ³ m/l
0	45,0	
15	44,1	0,23
30	41,8	0,80
60	41,3	0,93
90	40,2	1,20
120	39,5	1,37
150	37,7	1,83
180	34,1	2,73
210	34,3	2,67

d ₂ 0,025 mole/l		
t min	V ml	X10 ³ m/l
0	58,0	
15	56,6	0,35
45	55,3	0,67
75	54,6	0,85
120	51,4	1,65
165	49,4	2,15
225	46,2	2,95
285	42,8	3,80
315	40,0	4,50

Détermination de l'ordre partiel

Méthode des concentrations initiales

partielles constantes (Iode)

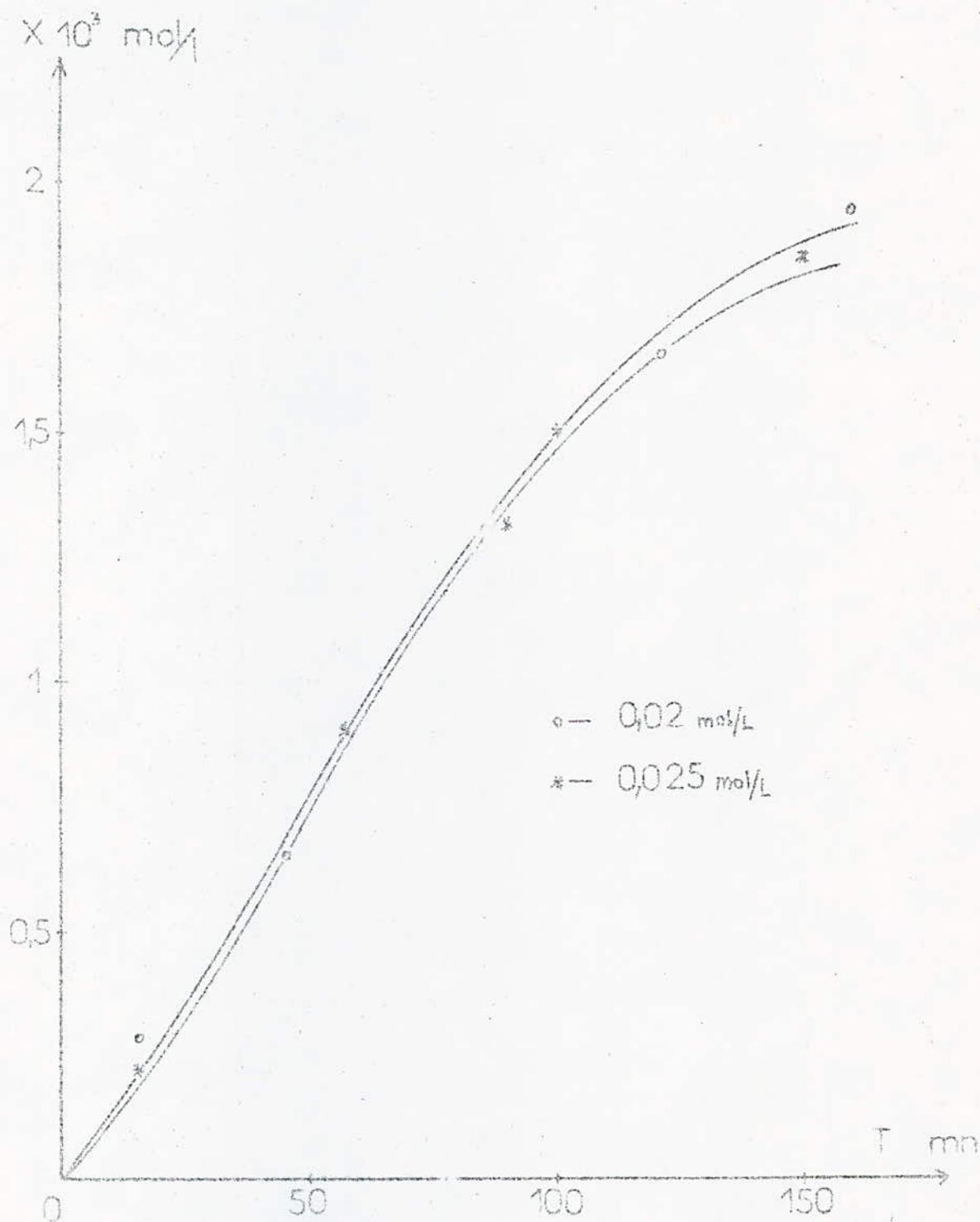


fig b

TABLEAU 5b

Evaluation de N_3

temperature 35°C

$$d_1 = 0,025 \text{ mole/l}$$

$$d_2 = 0,02 \text{ mole/l}$$

$r_o = \left(\frac{dX}{dt}\right) 10^5 \text{ mole/lmin}$	1,17	1,34	1,04
$r'_o = \left(\frac{dX}{dt}\right) 10^5 \text{ mole/lmin}$	1,11	1,34	0,99
$\ln(r_o/r'_o)$	0,05	0,00	0,05
$\ln(d_1/d_2)$	0,24	0,23	0,24
N_3	0,20	0,00	0,20

Les résultats du calcul sont affichés dans le tableau 8a et la fig 8.

Ce qui nous donne.

$$EA = 10,77 \text{ K cal/mole.}$$

$$A = 8,91 \cdot 10^5 \text{ l/mole min.}$$

IV.3.3 Influence de la température.

Comme nous l'avons démontré dans la partie théorique, la température joue un rôle très important dans le rendement de la réaction en fonction du temps.

Pour mettre en évidence cet effet nous avons représenté la variation de la concentration de l'acétone en fonction du temps à des températures différentes les résultats étant exprimés dans (les tableaux 6a,6b, 6c,6d et la fig 6). Nous voyons dans cette fig 6 que le même degré de transformation est beaucoup plus vite atteint pour les températures élevées et inversement.

En conclusion: nous pouvons dire que la vitesse réactionnelles croit considérablement avec la température, ce qui est en accord avec la théorie puisque la constante de vitesse K est une fonction exponentielle de la température.

IV.3.4 Détermination des grandeurs thermodynamiques d'activation.

Ayant déterminé pour chaque température de manipulation la valeur de la constante K.

Nous pouvons calculer l'enthalpie libre d'activation ΔG^* à partir de la relation (32) $\Delta G^* = RT \ln \left(\frac{M \cdot T}{K} \right)$

$$\text{où } M = KB/h = 2,083 \cdot 10^{10} \text{ molécule}^{-1} \text{K}^{-1} \text{S}^{-1}$$

En ce qui concerne la détermination de ΔS et de ΔH^* on reprend la relation (32)

$K = M \cdot T \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R)$ en considérant que ΔH^* et ΔS^* ne dépendent pas de la température: à deux températures différentes nous avons:

$$K_1 = M \cdot T_1 \exp(-\Delta H^*/RT_1) \exp(\Delta S^*/R)$$

$$K_2 = M \cdot T_2 \exp(-\Delta H^*/RT_2) \exp(\Delta S^*/R)$$

et en faisant le rapport

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{T_1}{T_2} \exp \left(\frac{-\Delta H^*}{R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \right)$$

Nous en déduisons l'expression de l'enthalpie d'activation.

$$\Delta H^* = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{K_2 \cdot T_1}{K_1 \cdot T_2} \right)}{T_2 - T_1} \quad (42)$$

TABLEAU 6a

Variation de X

temperature 35°

a = 0 02 mole/l

a₀ = 0 015mole/l

d = 0 02 mole/l

t min	V ml	X 10 ³ mole/l
0	58,0	
15	56,6	0,35
45	55,3	0,67
75	54,6	0,85
120	51,4	1,65
165	49,4	2,15
225	46,2	2,95
285	42,3	3,80
315	40,0	4,50
375	34,0	6,00

TABLEAU 6b

Variation de X

temperature 40°C

$$a = 0,02 \text{ mole/l}$$

$$b = 0,015 \text{ mole/l}$$

$$c = 0,02 \text{ mole/l}$$

t min	V ml	X 10 ³ mole/l
0	44,5	
15	43,4	0,30
30	41,8	0,70
45	40,2	1,11
60	39,6	1,25
75	39,3	1,33
105	39,0	1,40
135	38,8	1,70
170	38,0	1,83

TABLEAU 6c

Variation de X

temperature 45°C

$$a = 0,02 \text{ mole/l}$$

$$b = 0,015 \text{ mole/l}$$

$$c = 0,02 \text{ mole/l}$$

t min	V ml	X 10 ³ mole/l
0	446	
15	426	0,50
30	422	0,60
45	420	0,65
60	411	0,88
75	404	1,05
105	389	1,43
140	387	1,48
170	363	2,08

TABLEAU 6d

Variation de X

temperature 50°C

$$a = 0,02 \text{ mole/l}$$

$$b = 0,015 \text{ mole/l}$$

$$d = 0,02 \text{ mole/l}$$

t min	V ml	X 10 ³ mole/l
0	52,0	
15	45,5	1,63
30	43,2	0,95
45	43,8	0,80
60	44,8	1,80
75	46,2	1,45
105	43,7	2,08
120	33,4	4,65
135	31,1	5,23
180	22,1	7,48

Influence de la température
sur la variation de la constante

$$a = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$d' = 0,015 \text{ mol/L}$$

$$d = 0,02 \text{ mol/L}$$

$\times 10^3 \text{ mol/L}$

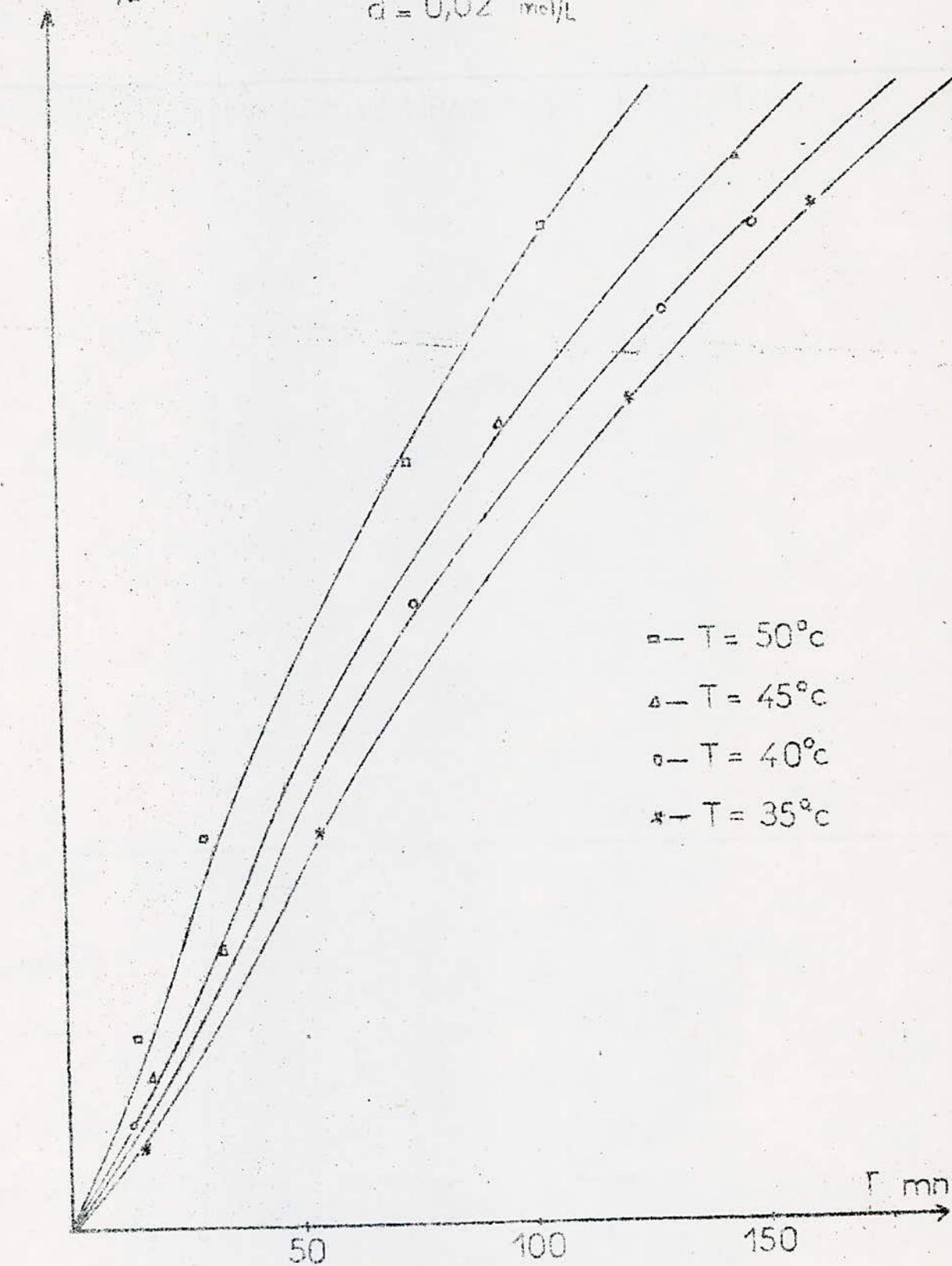


fig 6

TABLEAU 7a

Variation de X

temperature 35°C

$$\tilde{a} = 0,015 \text{ mole/l}$$

$$d = 0,02 \text{ mole/l}$$

$$a = 0,02 \text{ mole/l}$$

t min	$\times 10^3 \text{ mole/l}$	$\ln \frac{a(\tilde{a}+x)}{\tilde{a}(a-x)}$	$\ln \frac{a(\tilde{a}+x)}{\tilde{a}(a-x)} / (\tilde{a}+a)$
15	0,35	0,04	1,14
45	0,67	0,08	2,23
75	0,85	0,10	2,80
120	1,65	0,19	5,43
165	2,15	0,25	7,09
225	2,95	0,34	9,69
285	3,80	0,44	12,50
315	4,50	0,50	14,77
375	6,00	0,69	19,80
405	6,75	0,78	22,37

TABLEAU 7b

Variation de X

temperature 40°C

$$\hat{a} = 0,015 \text{ mole/l}$$

$$d = 0,02 \text{ mole/l}$$

$$a = 0,02 \text{ mole/l}$$

t min	$\times 10^3 \text{ mole/l}$	$\ln \frac{a(\hat{a}+x)}{\hat{a}(a-x)}$	$\ln \frac{a(\hat{a}+x)}{\hat{a}(a-x)} / (\hat{a}+a)$
15	0,30	0,04	1,14
30	0,70	0,08	2,31
45	1,11	0,13	3,63
60	1,25	0,15	4,29
75	1,35	0,16	4,62
105	1,40	0,16	4,63
135	1,70	0,20	5,60
170	1,83	0,21	5,94

TABLEAU 7c

Variation de X

temperature 45°C

\tilde{a} : 0,015 mole/l

d: 0,02 mole/l

a: 0,02 mole/l

t min	$\times 10^3$ mole/l	$\ln \frac{\tilde{a}+x}{a-x}$	$\ln \frac{a(\tilde{a}+x)}{\tilde{a}(a-x)} / (\tilde{a}+a)$
15	0,50	0,06	1,66
30	0,60	0,07	1,97
45	0,65	0,08	2,31
60	0,88	0,10	2,97
75	1,05	0,13	3,63
105	1,43	0,16	4,63
140	1,48	0,17	4,94
170	2,08	0,24	6,91

TABLEAU 7 d

Variation de X

temperature 50°c

$$\bar{a} = 0,015 \text{ mole/l}$$

$$d = 0,02 \text{ mole/l}$$

$$a = 0,02 \text{ mole/l}$$

t min	$X 10^3 \text{ mole/l}$	$\ln \frac{a(\bar{a}-x)}{\bar{a}(a-x)}$	$\ln \frac{a(\bar{a}+x)}{\bar{a}(a-x)} \sqrt{\bar{a}+a}$
15	1,63	0,18	5,14
30	0,95	0,10	2,86
45	0,80	0,09	2,57
60	1,80	0,21	6,00
75	1,45	0,17	4,86
105	2,08	0,24	6,86
120	4,65	0,53	15,14
135	5,23	0,60	17,14
180	7,48	0,80	24,85

Vitesse réactionnelle avant
l'établissement de l'équilibre
Influence de la température

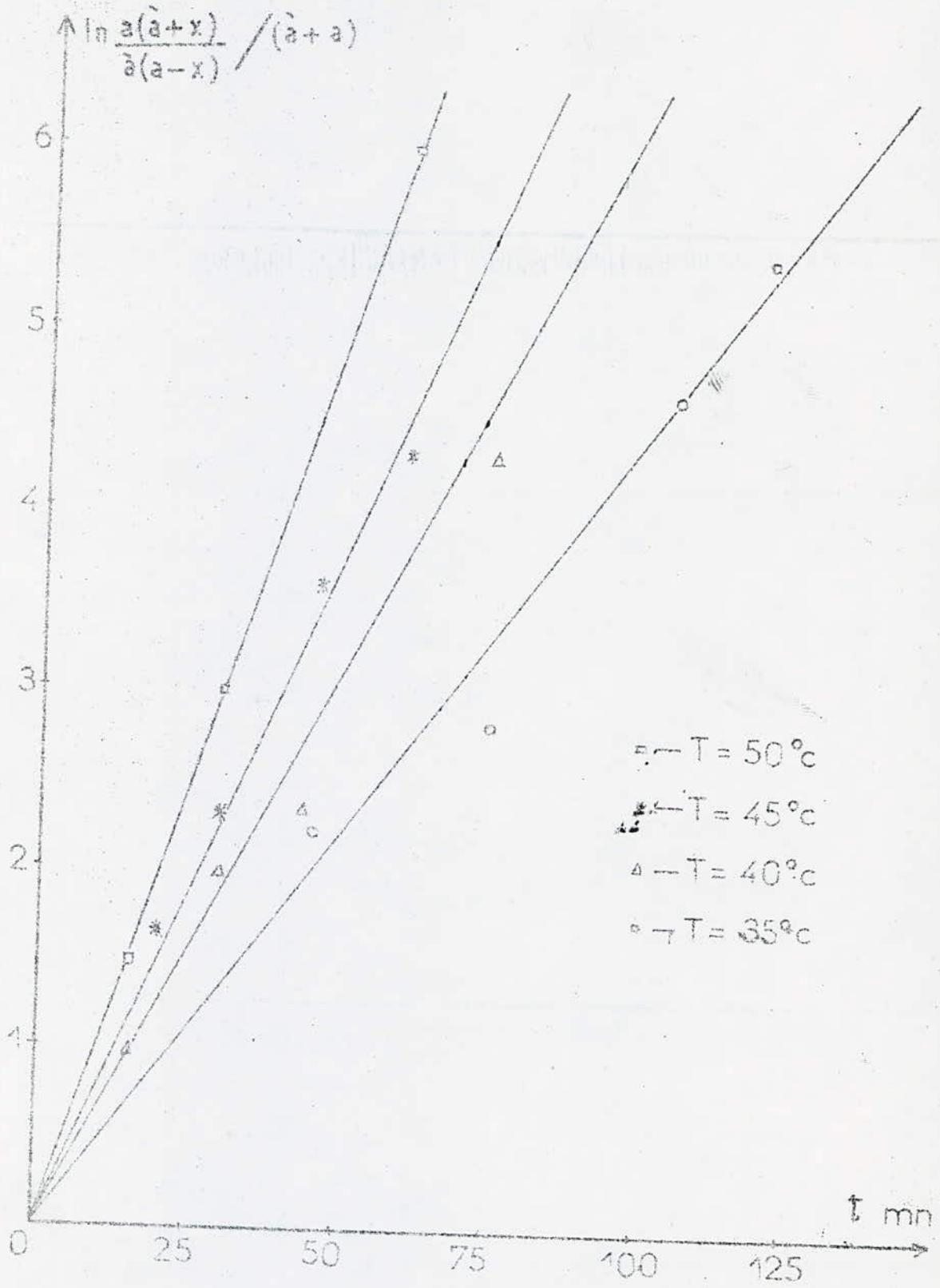


fig 7

TABLEAU 8a

Détermination de l'énergie d'activation

T °K	308	313	318	323
$10^3/T, ^\circ\text{K}^{-1}$	3,25	3,19	3,14	3,10
$10^2 K, \text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	4,30	6,10	7,20	9,60
ln K	-3,15	-2,80	-2,63	-2,34

$$E_a = 10,77 \text{ kcal/mole}$$

Influence de la température
sur la constante de vitesse

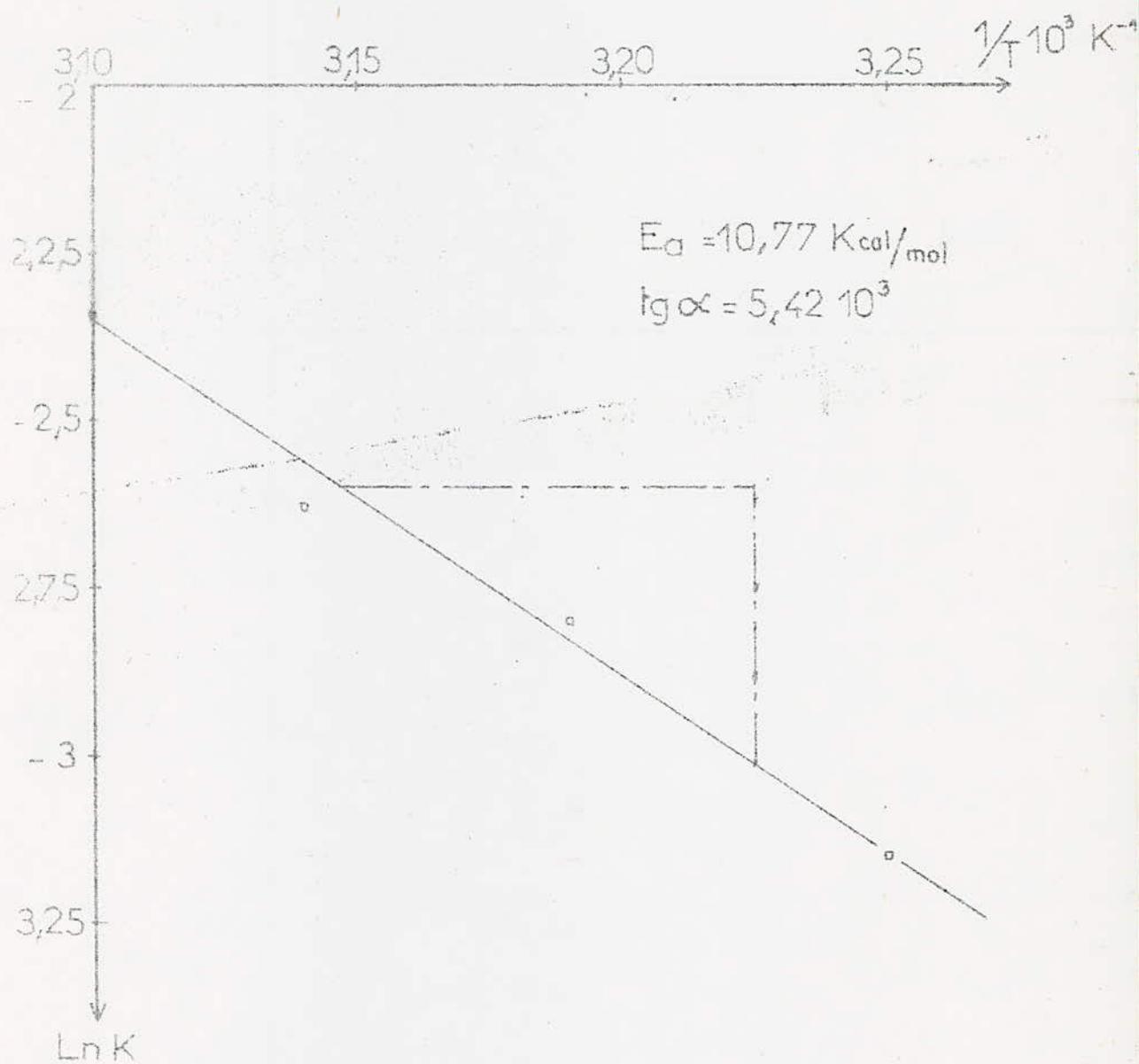


fig 8

Donc pour chaque couple de températures au quel correspond un couple de constantes de vitesse, nous pouvons calculer ΔH^* et nous en déduisons sa valeur moyenne pour chaque température. Après le calcul de ΔH^* nous pouvons déduire la valeur de ΔS^* d'après la relation. (32).

$$\text{Soit } \Delta S^* = R \cdot L \left(\frac{K}{M \cdot T} \right) + \frac{\Delta H^*}{T} \quad (43)$$

les résultats de calcul sont affichés par les tableaux 9a 10a. Là nous avons les valeurs moyennes pour l'ensemble des expériences.

$$\Delta H^* = 10,05 \text{ K cal/mole}$$

$$\Delta G^* = 52,8 \text{ K cal/mole}$$

$$\Delta S^* = 135,25 \text{ cal/mole K}$$

IV.3.5 Influence du pH sur la constante de vitesse.

Nous avons étudiés l'effet du pH sur la réaction pour cela nous avons manipulé de la même manière que pour les autres expériences, dans des solutions tampons, pour garder constante la valeur du pH au cours du temps, nous avons étudié la réaction comme étant d'ordre 1, car l'effet de H^+ se trouve annulé. Et nous avons déterminé la valeur de K pour chaque valeur du pH (tableaux 11a, 11b, 11c, 11d et 11e, et fig 11a, 11b, 11c, 11d et 11e)

Nous en avons déduit le graphe de $\log K = f(\text{pH})$ (fig 12) qui nous a donné une branche acide, une branche basique et une valeur de pH correspondant à la valeur minimale de K égale à

$$K = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ l/mole min}$$

$$\text{pH} = 5,7.$$

TABLEAU 9a

Determination de l'enthalpie
d'activation

T °k	T' °k	ΔH kcal/mole	T' °k	ΔH moy kcal/mole
308	313	12,78	313	12,78
323	308	9,96	308	9,96
308	318	9,41	318	7,67
313	318	5,93		
313	323	8,48	323	9,80
318	323	11,12		

TABLEAU 10a

Determination de l'enthalpie libre
d'activation et de l'entropie
d'activation

T °k	308	313	318	323
$10^2 k$ l/mole min	4,30	6,10	7,20	9,60
ΔH kcal/mole	9,96	12,78	7,67	9,80
ΔG kcal/mole	51,8	52,4	53,2	53,8
ΔS cal/mole k	-136	-126	-143	-136

TABLEAU 11 a

Variation de X

à pH = 1

t min	V ml	X · 10 ³ mole/l	$\ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^2$
0	49,2		
15	49,0	0,05	0,25
30	46,5	0,67	3,40
45	42,8	1,60	8,30
60	42,2	1,75	9,20
75	41,2	2,00	11,00
90	38,9	2,58	14,00
105	28,9	5,08	29,00

Determination de K

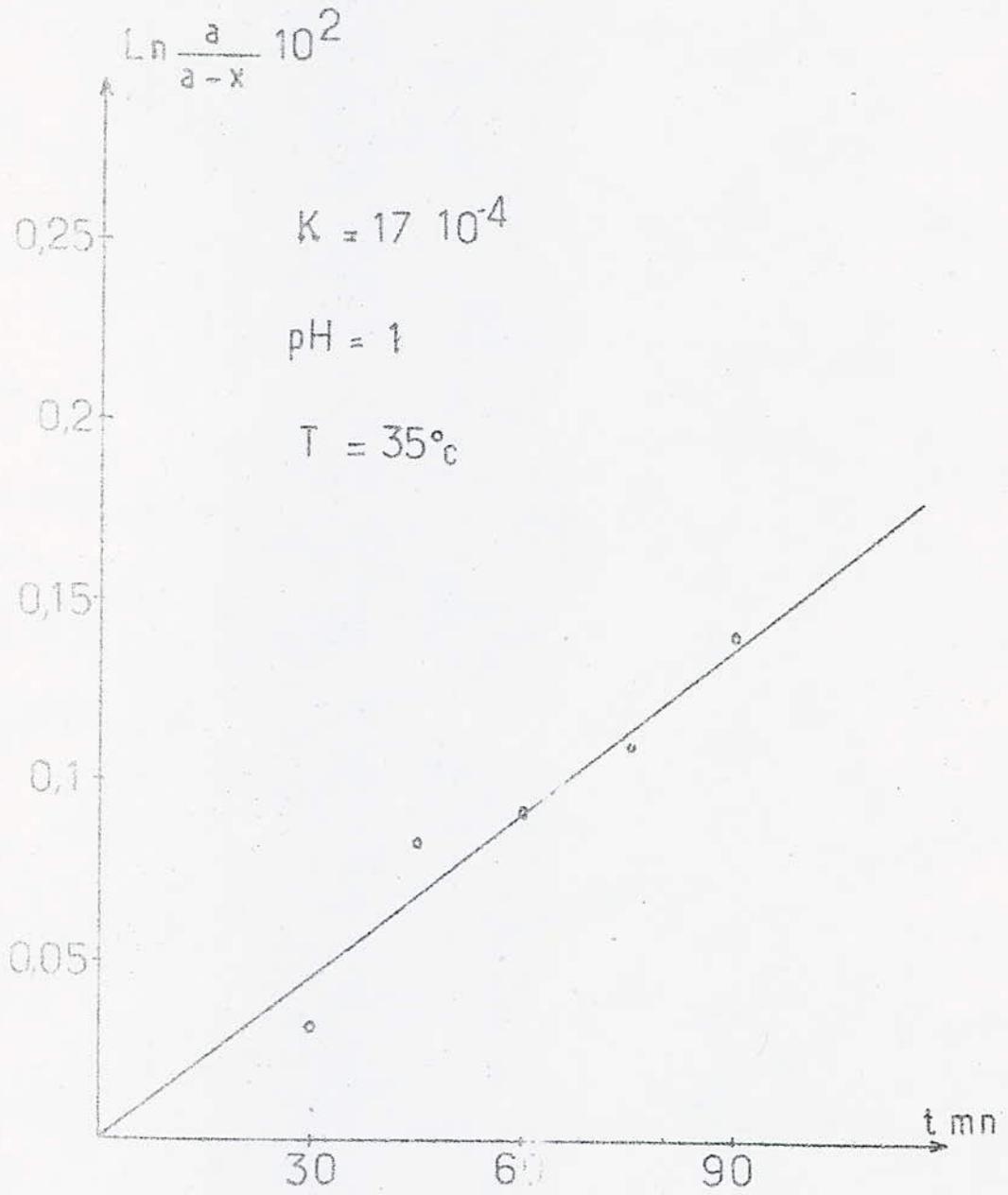


fig 11a

TABLEAU 11b

Variation de X

à pH = 3

t min	V ml	$X \cdot 10^3$ mole/l	$\ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^2$
0	28,3		
10	27,8	0,13	0,63
25	26,7	0,40	2,02
45	25,2	0,77	3,90
60	24,2	1,03	5,30
75	24,2	1,03	5,30
95	24,1	1,05	5,40
120	22,0	1,60	8,30

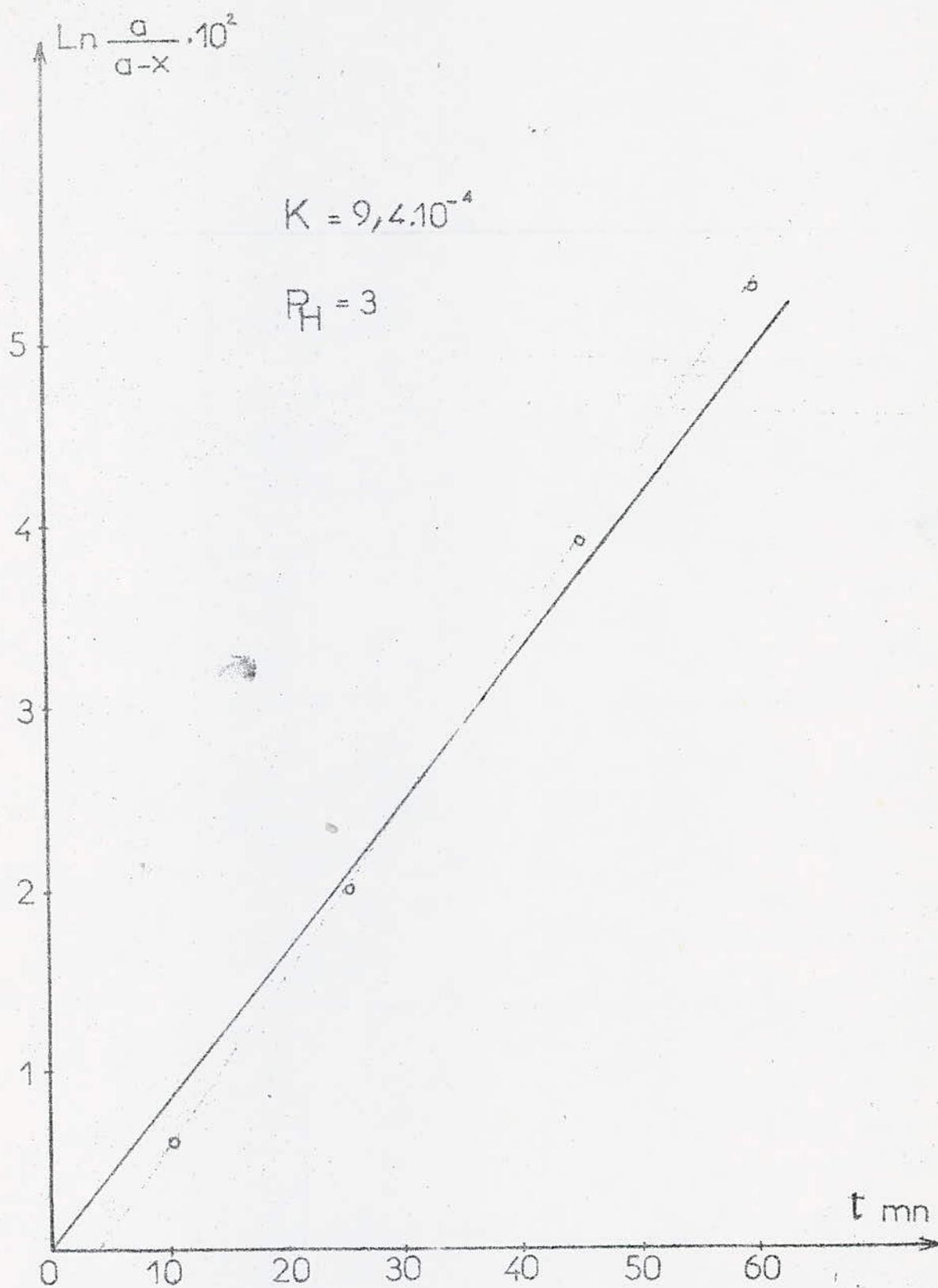


fig 11 b

TABLEAU 11 c

Variation de γ

à pH = 6

t min	V ml	$x \cdot 10^4$ mole/l	$\ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^2$
0	23,7		
15	23,6	0,25	0,13
30	23,4	0,75	0,37
45	22,7	2,50	1,26
60	22,6	2,75	1,38
75	22,6	2,75	1,38
125	22,4	3,25	1,64
145	22,2	3,75	1,89
150	22,2	3,75	1,89

TABLEAU 11 d.

Variation de X

à pH = 8

t min	V ml	X · 10 ³ mole/l	$\ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^2$
0	46,2		
15	41,6	1,15	5,90
30	39,7	1,63	8,50
60	37,7	2,13	11,00
75	36,6	2,40	13,00
105	35,3	2,73	14,60
120	34,9	2,85	15,00
135	26,4	4,95	28,00

$T = 35^{\circ}\text{C}$

$p_H = 8$

$K = 0,0015$

$T = 35^{\circ}\text{C}$

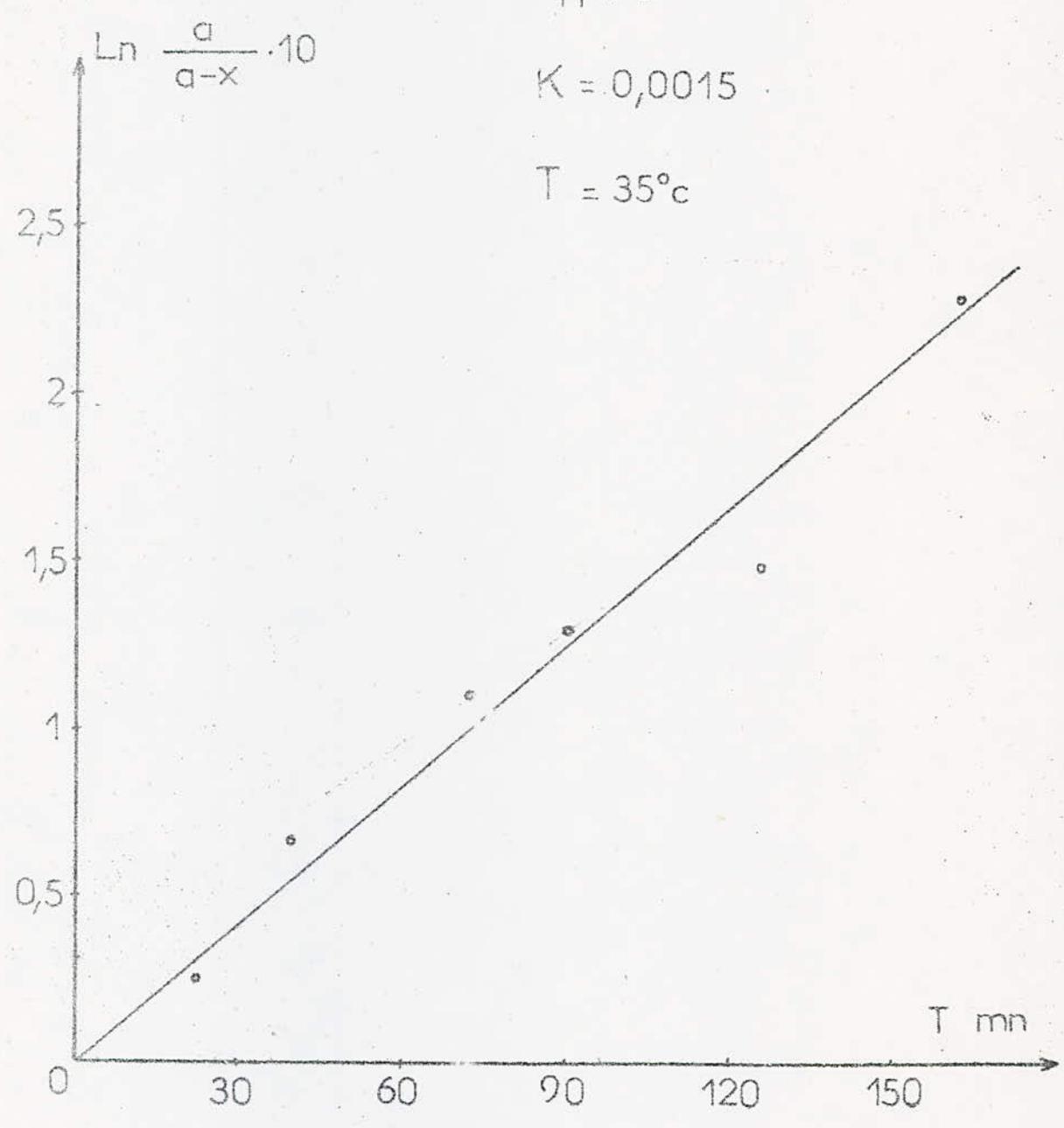


fig 11d

TABLEAU 11 e

Variation de X

à pH = 9

t min	V ml	$\times 10^4$ mole/l	$\ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^2$
0	38,5		
15	34,0	11,3	5,8
30	32,9	14,1	7,3
60	30,7	19,5	10,0
75	30,5	20,0	11,0
90	26,0	31,3	17,0
105	21,9	41,5	23,0
120	18,1	51,0	29,0
135	7,2	78,3	50,0
150	7,2	78,3	50,0

$$pH = f(t)$$

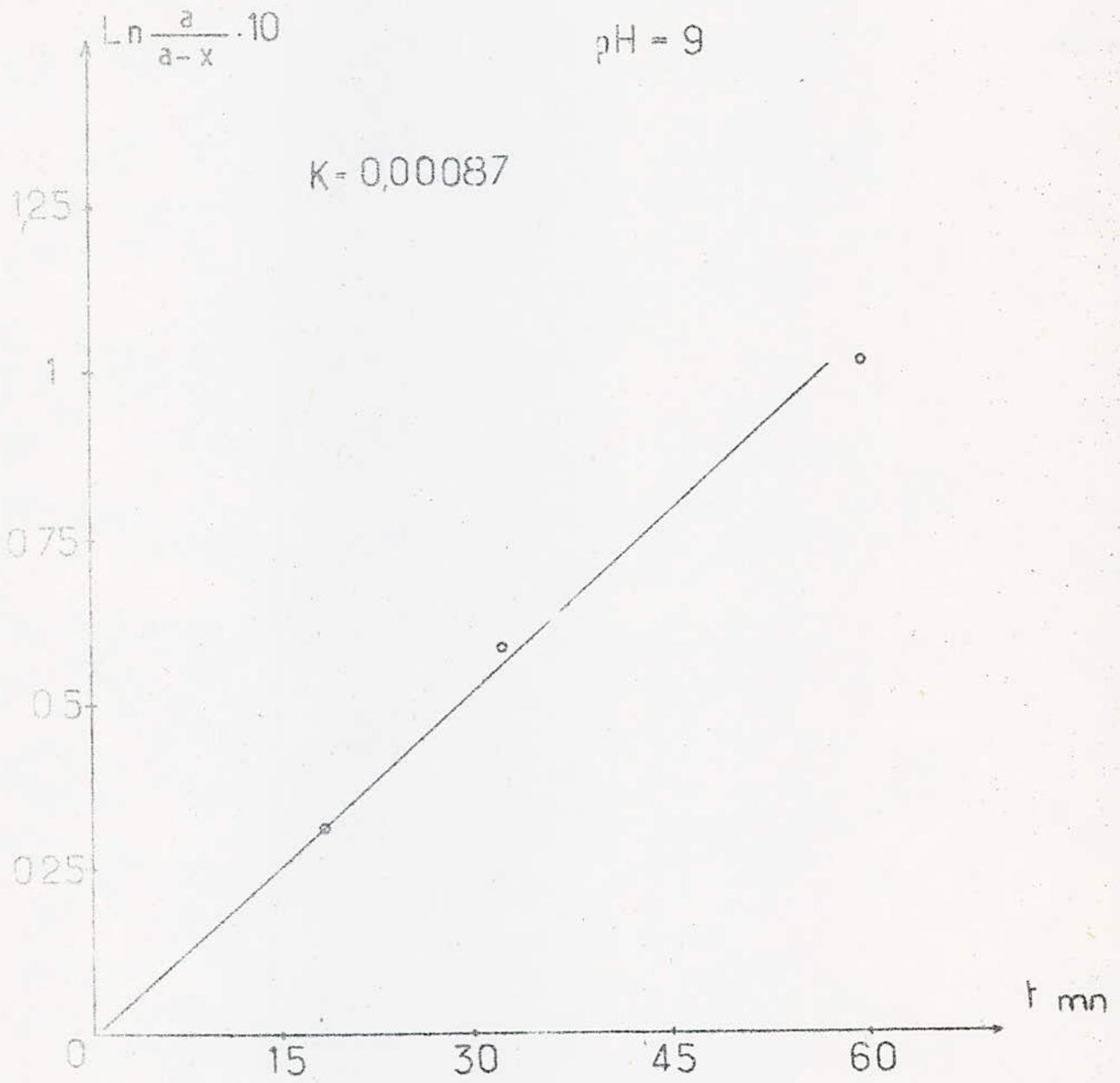


fig 11e

Influence du P_H sur la constante de vitesse

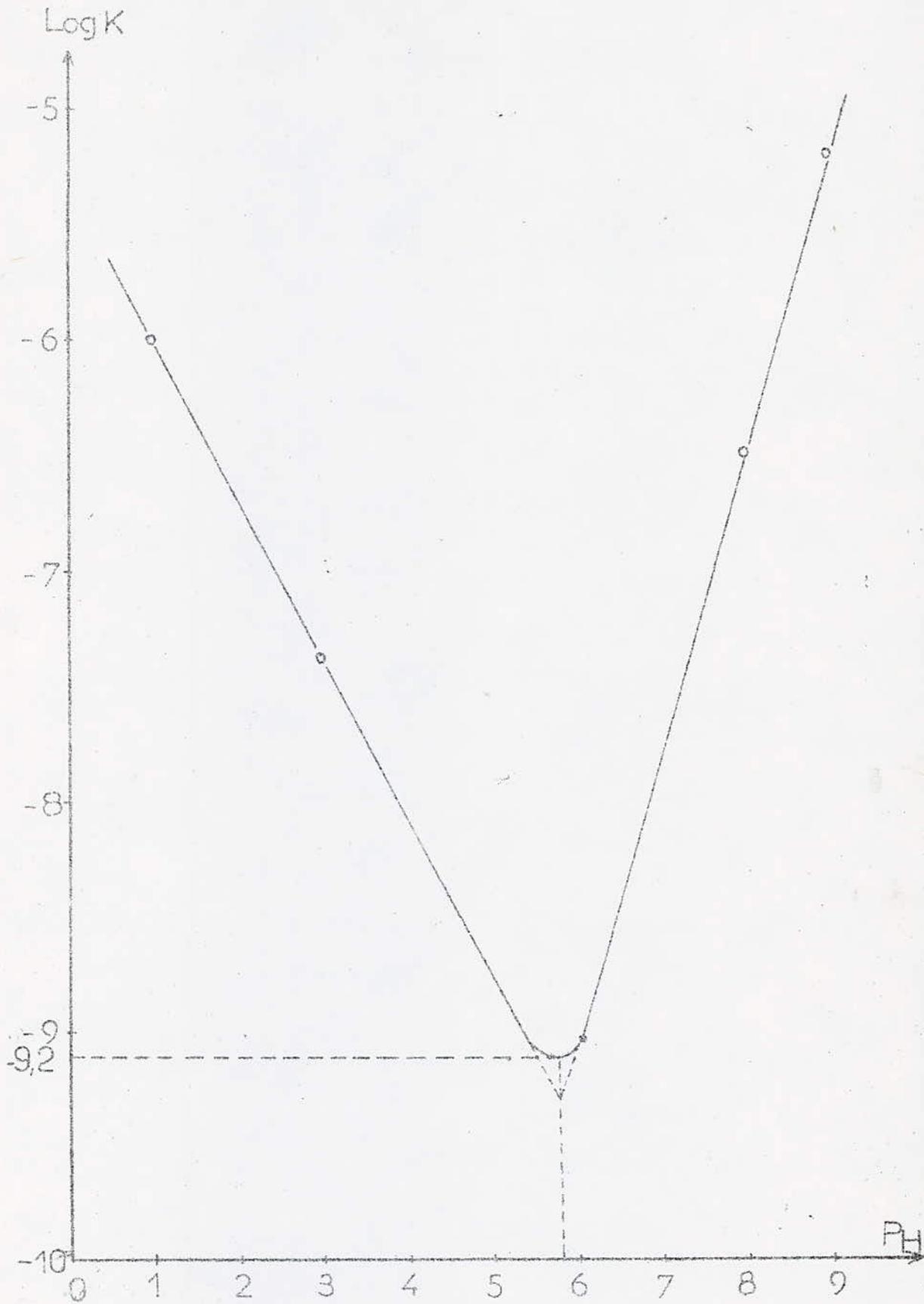
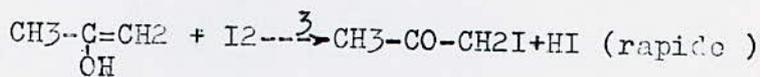
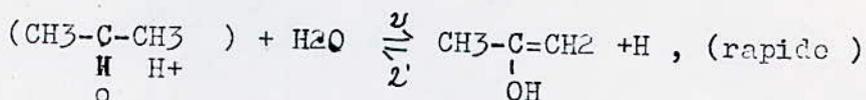
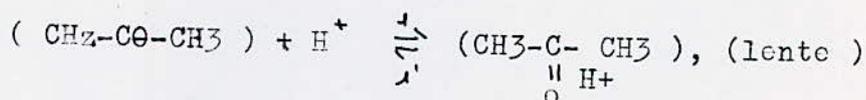


fig 12.

IV.5. Interprétation des résultats ^{et} mécanisme réactionnels.

Dans l'étude de notre réaction auto catalytique, comportant une première phase où la vitesse augmente, puis une seconde phase où la vitesse diminue.

Les données expérimentales obéissent à une loi de vitesse qui concorde bien avec le mécanisme suivant



La vitesse réactionnelle trouvée est de la forme

$$r = K \cdot (A) (H)$$

Le fait que l'expression de la vitesse ne dépend pas de la concentration de l'iode indique que cette ^{espèce} I_2 n'intervient que dans une étape cinetiquement non déterminante du mécanisme, la loi de vitesse trouvée montre par ailleurs que la vitesse globale d'iodation de l'acétone ne dépend que de la vitesse de l'étape 1, qui représente donc l'étape la plus lente, donc déterminante du mécanisme proposé. En vertu de ce même principe la vitesse globale de notre système réactionnel peut être assimilée à celle de formation du complexe $(\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3)$

Ce dernier se transforme rapidement et d'une manière réversible en forme enol $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{=CH}_2$ sur laquelle l'iode, capteur d'électrons, agit plus vite que sur le complexe, ainsi l'application de la méthode de l'état stationnaire au complexe et à l'enol semble de justifier.

Une fois formé, l'enol réagit rapidement avec l'iode pour donner le produit final désiré.

Le catalyseur acide trouve son rôle dans la transformation lente de l'acétone en un intermédiaire qui réagit rapidement avec l'iode, diminuant ainsi l'énergie d'activation de la réaction globale.

V CONCLUSION

Les différentes parties qui ont constitué cette étude cinétique sont:

- Les conditions opératoires
- La recherche des lois de vitesse réactionnelle
- Détermination de l'énergie d'activation
- Détermination des grandeurs thermodynamiques d'activation
- Influence du pH sur la valeur de K.
- Recherche du mécanisme réactionnel répondant aux données expérimentales.

L'évolution de la réaction d'iodation de l'acétone en milieu acide a été suivie à la pression atmosphérique dans un domaine de température allant de 35° à 50° c l'effet de celle-ci se superpose inévitablement à l'action du catalyseur.

Nous avons déterminé que la réaction est une réaction auto catalytique et que l'ordre global est égal à 2, un par rapport à l'acétone et un par rapport à l'acide.

Les lois cinétiques ont été d'abord établies en étudiant expérimentalement l'influence des différents facteurs sur la vitesse de réaction, et ensuite on les a retrouvés par le calcul à partir des mécanismes réactionnels en recourant à la méthode de l'état stationnaire de Bodenstein.

Nous avons vérifié que notre réaction et nos résultats expérimentaux sont en accord avec la loi empirique d'Arrhenius

Les valeurs d'enthalpie libre, d'activation, d'enthalpie et d'entropie d'activation nous renseignent sur le comportement thermodynamique de la réaction dans son processus global de réalisation.

Le fait que l'expression de la vitesse ne dépend pas de la concentration de l'iode indique que la réaction étudiée est une réaction complexe comprenant plusieurs étapes successives et que l'halogène n'intervient pas dans une étape cinétique déterminante.

L'étude de l'influence du pH sur la valeur de K nous a donné deux branches une acide et une basique, et étant donné que durant cette réaction le milieu tend à devenir de plus en plus acide avec la libération d'ion H⁺, donc il paraît intéressant de fabriquer ce produit dans un réacteur piston car l'ordre de la réaction est supérieur à zéro et en milieu acide car dans cette

branche la diminution de la pH entraîne une augmentation de la valeur de la constante apparente de vitesse

Proposition éventuelles.

A la suite de ce travail nous recommandons par une éventuelle étude ultérieure ce qui suit:

- Faire des expériences en utilisant si possible d'autres méthodes d'analyse pour la détermination des lois de vitesse k_1 que

Des méthodes électrochimiques

Une méthode colorimétrique

- Refaire l'étude de l'effet du pH sur K avec un nombre plus important de solutions tampons

- Faire l'étude cinétique en milieu basique

+ Les résultats obtenus pourront être utilisés dans le milieu industriel, et peuvent faire l'objet de manipulations éventuelles au laboratoire.

- Et d'une manière plus générale étudier la fabrication d'autres pesticides vu leur importance de plus en plus croissante dans l'environnement.

Estimation d'erreurs commises sur la détermination de K

Toute mesure expérimentale est entachée d'erreurs qui sont dues à la non uniformité des paramètres impliqués dans le processus réactionnel, nous avons calculé les erreurs susceptibles d'être commises sur la détermination de la constante de vitesse K nous ne pouvons avoir la prétention de maîtriser dans chaque expérience et à chaque instant, l'importance des interactions entre les atomes, la vitesse avec laquelle les transformations élémentaires s'effectuent et l'énergie du système à chaque stade de son évolution.

La loi de vitesse exprimée dans la partie théorique nous donne l'expression analytique de la constante K

$$\ln \frac{a(a' + x)}{a'(a - x)} = (a + a') K t$$

$$K = \frac{1}{(a' + a)t} \ln \frac{a(a' + x)}{a'(a - x)}$$

Donc

$$\ln K = \ln \left[\ln \frac{a(a' + x)}{a'(a - x)} - \ln (a + a') - \ln (t) \right]$$

$$\text{Si on assimile } \ln K \approx \frac{dK}{K} \approx \frac{\Delta K}{K}$$

Et étant donné que les concentrations sont proportionnelles aux volumes dans l'idée d'avancement de la réaction, nous allons remplacer les concentrations par les volumes. Ainsi en passant à la dérivée logarithmique de l'expression ci dessus nous avons

$$\frac{dK}{K} = \frac{dV}{V} \left(\frac{1}{V_a \ln V_a} - \frac{1}{V_a' \ln V_a'} \right) - \frac{2 dV}{(V_a + V_a')} + \frac{2 dV}{(V_a' + V_n) \ln(V_a' + V_n)} + \frac{2 dV}{(V_a - V_n) \ln(V_a - V_n)}$$

on pose

$$B = \left(\frac{dV}{V_a \ln V_a} \right)^2 + \left(\frac{dV}{V_a' \ln V_a'} \right)^2 + 4 \left(\frac{dV}{V_a + V_a'} \right)^2$$

on a

$$\frac{\Delta K}{K} = \left[\frac{\Delta t}{t} \right]^2 + 4 \left(\frac{\Delta V}{(V_a - V_x) \ln(V_a - V_x)} \right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta V}{(V_a' + V_x) \ln(V_a' + V_x)} \right)^2 + B \Big]^{1/2}$$

Avec

$\Delta V = 0,5$ ml (erreur de lecture sur la graduation de la burette)

$$V_a = 5 \text{ ml}$$

$$V_a' = 37,5 \text{ ml}$$

Δt = erreur commise sur la lecture du temps évaluée à une minute à chaque lecture

V_x = volume de $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nécessaire au dosage de chaque prise d'essai

$$\text{Donc } B = 44 \cdot 10^{-4}$$

pour chaque valeur de t et de V_x , nous pouvons calculer $\frac{\Delta K}{K}$ dont la moyenne est donnée pour chaque expérience dans le tableau A.

TABLEAU A

Calcul d'erreurs sur K

T °c	308	313	318	323
$10^2 K \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$	4,30	6,10	7,20	9,60
$\Delta K / K \%$	5,40	6,11	6,63	6,68
$\Delta K \cdot 10^2 \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,23	0,37	0,48	0,64

ANEXE B

Principe des approximations au sens des moindres carrés
 Pour la détermination des pentes et des valeurs à l'origine des droites étudiées dans ce projet nous avons jugé intéressant d'utiliser la méthode des moindres carrés. Nous donnons ci joint le principe.

Il s'agit de trouver la fonction $f(x_i) = a x_i + b$ qui peut le mieux représenter la droite expérimentale a et b étant des constantes à déterminer

$\mathcal{E}(x_i) = y_i - f(x_i)$ où y_i représente la valeur expérimentale de la fonction que l'on cherche à corriger.

$$\sum_{i=1}^n \mathcal{E}(x_i) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i)) = \sum_{i=1}^n (y_i - b - a x_i)$$

$$\sum_{i=1}^n \mathcal{E}^2(x_i) = \sum_{i=1}^n (y_i - b - a x_i)^2$$

on cherche à minimiser l'erreur :

Déterminer $f(x_i)$ revient à calculer les constantes a et b :

$$* \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^n \mathcal{E}^2(x_i) \right)}{\partial a} = 0 = -2 \sum_{i=1}^n (y_i x_i - b x_i - a x_i^2)$$

$$* \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^n \mathcal{E}^2(x_i) \right)}{\partial b} = 0 = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b - a x_i)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i = b \sum_{i=1}^n x_i + a \sum_{i=1}^n x_i^2$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = n b + a \sum_{i=1}^n x_i$$

Pour un nombre n de valeurs expérimentales c'est ainsi que nous avons calculé a et b et il suffit de les porter dans l'expression de $f(x_i)$ pour avoir la fonction d'interpolation au sens des moindres carrés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- I Petrole - Raffinage et Genie Chimique par P. Wuithier edition I.F.P. 1972
- II Thermodynamique - Methodes appliquées au raffinage et au Genie Chimique.
- III La chimie du petrole et du gaz A. Drabkine edition Mir Moscou 1981.
- IV Chemical réaction engeneering par smith J.M. third edition Mac Graw-Hill 1981.
- V Chimie générale cinétique chimique G. Pannetier P. Souchay edition Masson 1964
- VI Cinetique chimique P. Morlaës et J.C. Morlaës edition Vuibert 1981.
- VII Recueil de problèmes de chimie physique J. Barres.
- VIII Chimie générale Jerome Rosembergi 5ème edition Mac - Graw - Hill 1983.
- IX Recueil de problèmes de chimie physique Gauthier - Villars Paris enseignement de la chimie 1966.
- X Chimie analytique par ?. Dessaut, J. Jadogne J. Paul, edition A. De Boeck 1973
- XI Analyse quantitative A. Alexeev edition Mir Moscou 1975.
- XII Manuel de chimie de l'environnement STEVEN JANKOVIC O.M.S. 1974
- XIII Manuel du technicien sanitaire J.N. Lancin et M.L. Roy O.M.S Geneve 1976
- XIV Pesticides et Gibier ; maladies du gibier P. Pesson Edition Gauthier - Villars
- XV Chromatographie sur couches minces KURT RANDRATH edition Gauthier - Villars 1971
- XVI Introduction à la thermodynamique et à la cinétique chimique Zhir Sekkal edition O.P.U. 1982.
- XVIII National Geographic Vol 157, N° February 1980 (the pesticide Dilemma by Allen A. Boraiko).
- XIX Conception des réacteurs chimiques industriels sur la base des données de la boratoire J. Horak et J. Pasek, traduit au tcheque par V.Kottek edition Eyrolles 1981.
- XX Cinétique en phase liquide par René Martin et Guy-Marie côme Université de Nancy I et I.N.P de Poraine département de chimie-physique des réactions, associé au C.N.R.S. (E.R.A.n°130)
- XXI Chimie générale thermodynamique et cinétique chimique G. Devore edition Vuibert 1966.
- XXII Projet de fin d'étude (étude cinétique d'iodution de l'acétone en milieu Acido basique) étudié par solof oniaina Janvier 1984 (ENP)

	<u>Page</u>
<u>Introduction</u>	1
I) Generalites sur les pesticides	2
II) Fondements de la cinetique	
II. 1 Historique	7
II. 2 Objet de la cinétique	7
III) Etude Théorique	
III. 1. Généralités	8
III.1.1. Thermodynamique	8
III.1.2. Differentes parties de l'étude cinétique	9
III.2. Cinétique en phase liquide homogène	12
III.2.1. Loi de vitesse réactionnelle	12
III.2.2. Méthodes de détermination des ordres de réaction	13
III.2.3. Différentes variables pouvant influencer sur K	16
III.2.4. Cinétique catalytique	18
III.2.5. Grandeurs thermodynamique d'activation	20
III.3. Mécanisme Reactionnel	21
IV Etude expérimentale	25
V Conclusion	35
Anexe A	37
Anexe B	39

