

Les travaux pratiques de cinétique chimique

par Gérard Scacchi

(Maître-Assistant à l'I.N.P.L. - E.N.S.I.C. 1, rue Grandville 54042 Nancy Cedex)

En utilisant les documents reçus de certains participants à la réunion, ainsi que le catalogue TP Second Cycle ReCoDic, on présente une liste des TP de cinétique chimique fonctionnant en Second Cycle des Universités et dans les E.N.S.I.

56 TP différents sont recensés, que l'on a tenté de regrouper de façon logique. Sans passer en revue toutes ces manipulations, on peut néanmoins dégager les points suivants :

1. les manipulations de cinétique homogène en phase gazeuse sont peu nombreuses (3 TP), probablement en raison de la complexité et du prix de l'appareillage.
2. En revanche, on trouve 31 manipulations de cinétique homogène en phase liquide (photochimie non comprise) qui se répartissent en : réactions ioniques et polaires (9 TP), catalyse homogène acido-basique ou enzymatique (8 TP), polymérisations (1 TP), réactions oscillantes (1 TP), réactions rapides (2 TP), autres réactions (10 TP ; réactions non encore classées en raison du manque de renseignements).
3. On signale 13 manipulations de photochimie dont 6 de photolyse éclair.
4. La cinétique et la catalyse hétérogènes font l'objet, respectivement, de 4 TP et 3 TP.
5. Enfin, 2 TP concernent l'application de la microinformatique à l'enseignement de la cinétique chimique.

Signalons qu'un document regroupant ces diverses manipulations est à la disposition des personnes intéressées (écrire à G. Scacchi, à l'adresse ci-dessus). On y trouve : le titre du TP, une ou deux lignes de commentaires, le nom de l'Université ou de l'École où le TP fonctionne, ainsi que le nom du responsable.

Il s'agit là d'une première approche ; un document plus complet est en projet. Chaque TP sera accompagné d'un commentaire plus détaillé qui permettra au lecteur de s'en faire une idée plus précise (temps nécessaire à la manipulation, complexité et coût du matériel, etc.).

Présentation d'une expérience de couplage Cours - TP - TD

Cette expérience faite en première année de l'ENSIC s'articule autour d'un TP de cinétique en phase gazeuse : la décomposition thermique, radicalaire en chaîne, du néopentane en réacteur fermé, isotherme (vers 500 °C), suivie par augmentation de pression. La réaction est étudiée, soit à avancement nul, soit à avancement quelconque.

1. Réaction à avancement nul

- On présente, en Cours, les notions de vitesse initiale W_0 , d'ordre initial n_0 , d'énergie d'activation globale E_0 et la théorie simple de Lindemann des processus quasi-monomoléculaires.
- En TP, on détermine W_0 , n_0 [$n_0 = 3/2$ au-dessus d'une pression initiale $P_0 = 140$ torrs] et E_0 . On remarque que n_0 diminue et tend vers 1 à basse pression P_0 , mettant ainsi en évidence une terminaison des chaînes en $2 \text{CH}_3 \cdot (+ \text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+ \text{M})$. Ceci est confirmé par l'effet de gaz inerte sur W_0 .

- En TD, on utilise les renseignements obtenus en TP ainsi que d'autres résultats, provenant d'une étude détaillée au Laboratoire, pour faire construire aux étudiants un mécanisme réactionnel rendant compte des résultats expérimentaux.

A partir du mécanisme on calcule la loi de vitesse initiale, on retrouve l'ordre expérimental $n_0 = 3/2$ ainsi que l'énergie d'activation globale E_0 . On insiste sur la notion d'étape limitant la vitesse de propagation en utilisant une analogie hydraulique de la chaîne de propagation.

2. Réaction à avancement non nul

- En cours, sont présentées les notions de vitesse courante W , de vitesse courante fictive W_* , de facteur $\varphi = \frac{W}{W_*}$, d'ordre courant n .

- En TP, on mesure W , on calcule W_* (connaissant n_0) d'où φ .

On retrouve $\varphi < 1$: la réaction est auto-inhibée.

On recherche l'existence éventuelle d'un ordre courant n en portant $\log W$ en fonction de \log (néo C_5H_{12}). Ce n'est pas une droite donc n n'existe pas, mais les pentes des tangentes à cette courbe sont nettement supérieures à $n_0 = 3/2$, indiquant, par cette deuxième méthode, que la réaction est auto-inhibée.

On recherche la nature de l'agent auto-inhibiteur en ajoutant, au départ, l'un ou l'autre des deux produits primaires principaux : CH_4 et $i\text{-C}_4\text{H}_8$. Cette étude montre que c'est l'alcène qui est responsable de l'auto-inhibition.

- En s'inspirant d'un mécanisme formel d'accélération et d'inhibition de réactions radicalaires en chaîne par des corps hydrogénés présenté en Cours, on écrit, en TD, le mécanisme de la pyrolyse du néopentane en présence d'isobutène (ajouté au départ). Le calcul montre l'effet inhibiteur de l'alcène ; cet effet est décrit par la fonction d'inhibition F reliant la vitesse initiale $(W_0)_{i\text{-C}_4\text{H}_8}$ de la réaction en présence d'isobutène et la vitesse initiale W_0 en l'absence de cet alcène :

$$(W_0)_{i\text{-C}_4\text{H}_8} = W_0 \times F$$

On montre que cette fonction F est de la même forme que celle qui relie, lors de l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane pur par l'isobutène formé, W et W_* , c'est-à-dire le facteur φ : $W = W_* \varphi$. La seule différence entre F et φ est que F fait intervenir les concentrations initiales de néopentane et d'isobutène alors que ce sont les concentrations courantes de ces hydrocarbures qui apparaissent dans φ .

On retrouve ainsi, sur un exemple, la forme mathématique très générale du facteur φ , telle qu'elle a été présentée en Cours, forme qui permet de modéliser un grand nombre de réactions complexes, contrairement aux lois simplistes du type $W = kC^n$.

N.B. Les photocopies des transparents sur ce couplage Cours - TP - TD, présentés à la réunion de Paris, sont à la disposition des personnes intéressées (écrire à G. Scacchi. Adresse ci-dessus).