

7. Programme des D.E.A. en cinétique

Nous ne mentionnerons pas la durée (donc l'importance) qui est assez variable.

Notre liste n'est pas limitative, mais elle donne une bonne idée de ce qui se fait.

- Catalyse hétérogène (Nancy, Lyon).
- Cinétique hétérogène (Dijon).
- Catalyse homogène (enzymatique-acido-basique) (Paris VI et VII).
- Réactions radicalaires (Nancy).
- Cinétique thermochimique fondamentale et appliquée (Nancy).
- Méthodes d'intégration analogique et numérique (Lille).
- Cinétique rapide et techniques de relaxation (Paris VI, Lille).
- Cinétique appliquée (Bruxelles).
- Photochimie (Bruxelles, Nancy).

8. Conclusion de l'enquête

Cette enquête, bien qu'incomplète, donne une vue assez intéressante sur l'enseignement de la cinétique chimique. De grandes disparités existent mais des valeurs moyennes apparaissent. Son inexistence dans une Université est probablement accidentelle et son développement très important dans une autre provient d'une option qui n'est pas suivie par tous les élèves. Les deux heures de cours n'existent que dans une seule École.

On remarque aussi la manière de réagir des enseignants devant le manque de temps : suppression d'une partie du programme ou étalement sur deux années.

Il nous paraît extrêmement souhaitable que là où l'enseignement est peu développé, il évolue en direction des valeurs moyennes que nous avons mises en évidence.

Conclusion du colloque

De l'avis général, cette réunion sur l'enseignement de la cinétique chimique a été très fructueuse. Elle correspondait, certainement, à un besoin qui n'a pu être que partiellement satisfait en une seule fois. Une nouvelle réunion aura lieu, fin juin 1982, à Paris. Son thème sera « *L'enseignement de la cinétique et de la catalyse hétérogènes* ». P. Barret de Dijon a été chargé de son organisation.

Les enseignants en cinétique, qu'ils soient cinéticiens de métier ou non, vont ainsi pouvoir garder le contact et continuer le dialogue.

L'ensemble des assistants au colloque a donné un avis extrêmement favorable à la proposition de K. J. Laidler pour la formation d'une Commission de cinétique chimique à l'IUPAC.

Attaque de l'étain par des solutions organiques d'iode

par René Bes et Germain Lacoste

(LA CNRS 192, Institut du Génie Chimique, 31078 Toulouse Cedex)

Nous nous proposons d'étudier la cinétique de formation de l'iodure stannique à partir d'étain et d'iode en solution organique, suivant le schéma réactionnel :



Pour ce type de réaction hétérogène où les processus élémentaires de cinétique physique et de cinétique chimique se trouvent en compétition, la vitesse de consommation v du soluté est généralement (1) de la forme :

$$v = k_{ap} \cdot s \cdot (\text{soluté})^n \quad (\text{I})$$

avec (2) :

$$\frac{1}{k_{ap}} = \frac{1}{k_C} + \frac{1}{k_D} \quad (\text{II})$$

où s est l'aire superficielle du réactant solide, k_C la constante de vitesse de la réaction chimique, k_D la constante de vitesse de transfert de masse par diffusion, et, n l'ordre cinétique de la réaction.

Dans le cas présent, compte tenu que la proportionnalité entre la vitesse et la concentration en iode a déjà été établie (3), nous mettrons plus particulièrement l'accent sur l'influence de la surface de l'échantillon d'étain et de la température et, examinerons rapidement le rôle du solvant.

Protocole expérimental

Afin d'atteindre l'avancement de la réaction au cours du temps, on suit les variations de masse d'un échantillon d'étain plongé dans une solution organique d'iode, maintenue à température constante. Pour ce faire, le morceau d'étain, préalablement nettoyé au papier émeri, est suspendu à l'aide d'un fil de nylon à l'un des bras

du fléau d'une balance à deux plateaux. La longueur du fil est ajustée de telle sorte que le niveau supérieur de l'échantillon soit à 1 cm environ au-dessous du niveau de la solution.

La précision de la balance utilisée est de 10^{-4} g. l'étain employé titre 99,999 9 % : on utilise des échantillons cylindriques de diamètre 0,595 cm et de hauteurs différentes, afin de faire varier commodément l'aire superficielle.

Cette technique expérimentale n'est applicable, en toute rigueur, que si la masse volumique de la solution reste constante dans le temps. Dans le cas contraire, compte tenu de la poussée d'Archimède, le coefficient de proportionnalité entre le volume et la masse de l'échantillon ne serait plus constant dans le temps. Ici, compte tenu des faibles degrés d'avancement de réaction considérés, on observe, aux erreurs de mesures près, la constance de la masse volumique de la solution ; par ailleurs et toujours pour la même raison, il y a lieu de considérer que les expériences rendent compte de la cinétique initiale de la réaction, afin de faciliter l'exploitation des résultats. Il est en effet hors de question, dans le cadre d'un enseignement pratique, d'introduire une complication supplémentaire rencontrée dans l'étude de la cinétique « au cours du temps » de telles réactions, c'est-à-dire la variation de la surface du solide en cours de réaction (voir à titre d'exemple la référence 4). Au total, il s'agit donc ici de vérifier la loi cinétique initiale :

$$v_0 = k_{ap} \cdot s_0 \cdot (\text{I}_2)_0 \quad (\text{III})$$

et, par l'influence de la température sur k_{ap} , de dégager éventuellement la nature du processus déterminant.

Résultats

Les résultats obtenus en solution benzénique sont portés sur la figure 1 où l'on a représenté la perte de masse de l'échantillon par unité de surface en fonction du temps et ce, pour divers échantillons et pour différentes concentrations d'iode. A température et concentration d'iode fixées, l'obtention de droites justifie la loi de

proportionnalité III entre vitesse et surface. La figure 2 confirme que la pente de ces droites est proportionnelle à la concentration d'iode.

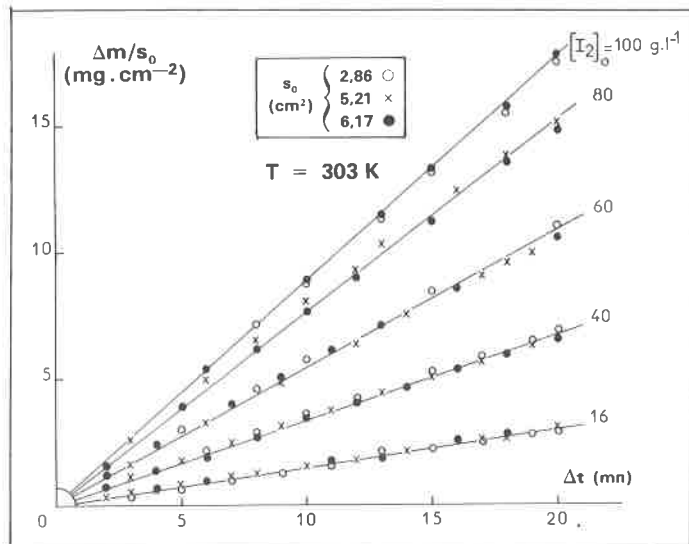


Figure 1. Attaque de l'étain par l'iode en solution benzénique.

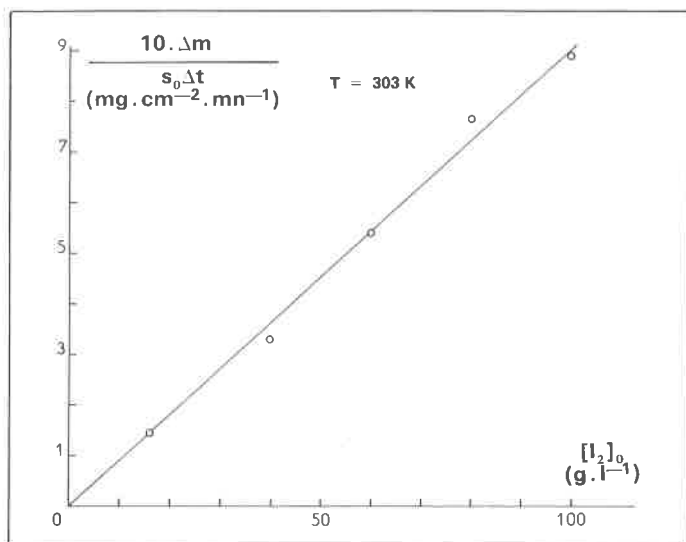


Figure 2. Influence de la concentration d'iode.

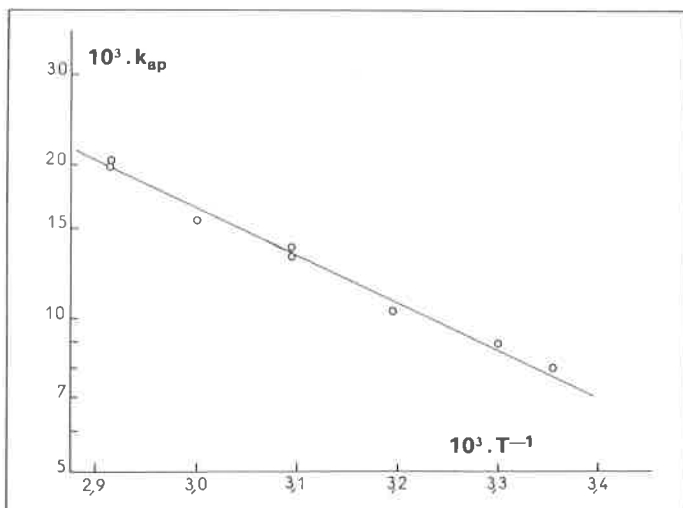


Figure 3. Énergie d'activation.

Ces expériences sont répétées à différentes températures afin d'étudier la fonction $k_{ap} = f(T)$. A ce sujet, notons que les mesures peuvent être effectuées, sans trop de difficultés, jusqu'à 70 °C mais sur des intervalles de temps réduits, de l'ordre de la minute, afin de limiter l'évaporation du solvant ; ce phénomène peut d'ailleurs être pris en compte (5) pour juger de la variation de concentration de la solution. On constate sur la figure 3 que le logarithme de k_{ap} est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue; l'énergie d'activation calculée selon la loi d'Arrhénius est de 4 300 cal/mole. Une telle valeur est généralement caractéristique d'un processus physique : Bamford et Tipper (1) parlent même d'une énergie d'activation de l'ordre de 4 500 cal/mole lorsqu'une telle réaction est en régime diffusionnel. Au total, on peut dire ici que c'est le transfert de masse à l'interface qui constitue le processus cinétique déterminant et donc que $k_{ap} \equiv k_D$.

La figure 4 rend compte d'expériences réalisées en utilisant le méthanol comme solvant de l'iode. Toutes choses étant égales par ailleurs, on observe que la constante k_{ap} obtenue est environ 2,3 fois supérieure à celle relative au benzène.

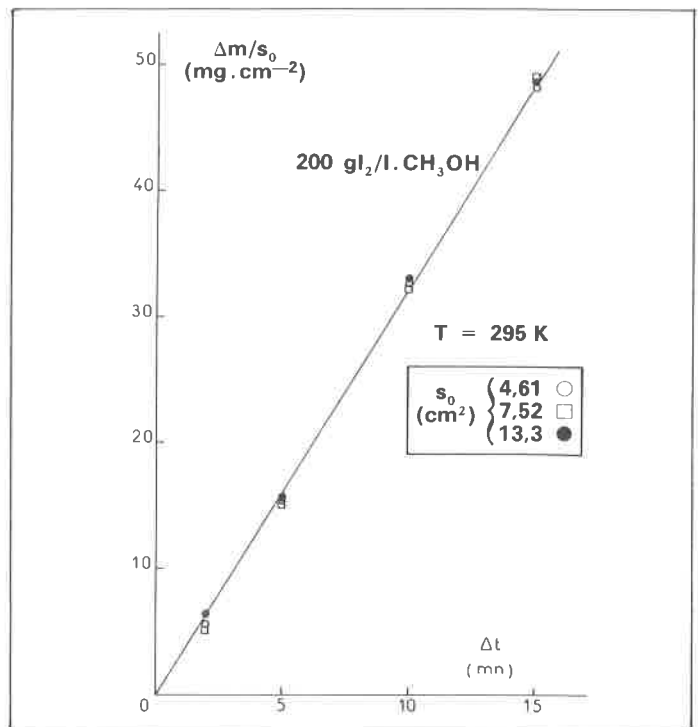


Figure 4. Attaque de l'étain par l'iode en solution dans le méthanol.

En conclusion, dans le cas de la réaction de formation de l'iodure stannique à partir d'étain métallique et d'iode en solution, et, par la mise en œuvre d'un dispositif expérimental simple, il est possible de montrer que la cinétique est limitée par un processus diffusionnel. Il est bien évident que dans une étude plus approfondie, il conviendrait de dégager l'influence de l'hydrodynamique (6) sur la vitesse de la réaction; corrélativement, il serait alors possible de préciser le rôle du solvant.

Bibliographie

- (1) C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, « Comprehensive chemical kinetics », Vol. 1; Elsevier, Amsterdam, 1969, p. 252.
- (2) P. Le Goff, Les méthodes du génie chimique (2^e partie); *L'actualité chimique*, 1975, 1, 8.
- (3) J. F. Davies et A. F. Trotman-Dickenson, *J. of Chem. Educ.*, 1966, 43, (9), 483.
- (4) S. Mrowec, J. C. Colson, G. Pawlowsky et J. Podhorodecki. *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, p. 4103.
- (5) R. Bes, *L'actualité chimique*, 1980, 10 (décembre), 27.
- (6) H. Olive et G. Lacoste, *Electrochim. Acta*, 1979, 24, 1109.