

LC 22 : CINÉTIQUE HOMOGENE

17 octobre 2017

Ugo Petrone & Tristan Guyomar

Excès de vitesse ? Excès de vitesse ? Je me permets de vous demander où, parce que là euh... je regarde et pourtant je vous tiens à l'oeil hein !

CLAUDY FOCAN, PHOTOGRAPHE SEMI-PROFESSIONNEL

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

Rien d'indiqué dans le Book. Par contre, Pascal Moulin, correcteur 2016-2017, indique qu'il est important de sélectionner une partie de la cinétique homogène à présenter afin d'avoir tout son temps pour réaliser ses expériences et les exploiter. Pas sûr qu'on y arrive...

Programme MPSI-PTSI-TSI-MP-PT

MPSI-PTSI : Mettre en œuvre une méthode de suivi temporel. Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.

Bibliographie

- ↗ <http://culturesciences.chimie.ens.fr/> → Pour l'aspect historique, accessible le jour J
- ↗ *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, De Boeck, **E. Martinand-Lurin et R. Grüber** → Référence pour le suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B
- ↗ *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*. Dunod, **B. Fosset and J. B. Baudin.** → Bouquin de prépa pour le contenu

Prérequis

- Notions formelles et théoriques de cinétique chimique homogène : vitesse de formation et de disparition, vitesse de réaction
- Dosage

Expériences

- ☞ Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B
- ☞ Influence de la température sur la vitesse de réaction

Table des matières

1	Modélisation empirique d'une loi de vitesse	2
1.1	Ordre partiel vis-à-vis d'un réactif, ordre global de réaction	2
1.2	Méthodes d'exploitations et astuces expérimentales	3
1.3	Influence de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénius et interprétation microscopique	3
2	Détermination expérimentale des propriétés d'une loi de vitesse	4
2.1	Mesures chimiques	5
2.2	Mesures physiques	5
3	Etablissement d'une loi de vitesse : cas pratique	6

Introduction

La cinétique chimique constitue un point essentiel de l'étude des réactions chimiques. Elle complète l'étude thermodynamique et permet de prendre en compte la variable temporelle dans l'étude d'une réaction chimique. En effet, la détermination de la vitesse d'une réaction et l'influence de paramètres physico-chimiques sur celle-ci sont capitales pour des applications industrielles. On peut aussi citer leur importance dans la lutte contre la pollution où connaître la vitesse de dégradation de polluants s'avère être d'une importance critique. Ici, nous étudions la théorie de la cinétique pour des réactions chimiques en conditions isochore, isotherme et pour des systèmes fermés (aucun échange de matière avec l'extérieur) et homogènes (présence d'une seule phase).

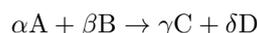
Objectif : approfondir les notions abordées au lycée. Il apparaît donc nécessaire de développer des méthodes expérimentales adaptées à la détermination de l'évolution temporelle de la concentration des espèces mises en jeu dans la réaction. On peut alors en déduire des mesures de la vitesse d'apparition d'un produit, de disparition d'un réactif. On verra que pour certaines réactions chimiques la loi de vitesse prend une forme particulière dont on peut déterminer toutes les caractéristiques expérimentalement.

1 Modélisation empirique d'une loi de vitesse

1.1 Ordre partiel vis-à-vis d'un réactif, ordre global de réaction

✦ *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI p.192, Fosset*

L'étude de la cinétique au lycée a introduit la notion de vitesse volumique de réaction. Elle quantifie de manière intensive l'évolution de l'avancement de la réaction. L'étude expérimentale de réactions chimiques a révélé qu'on pouvait écrire la vitesse de certaines réactions chimiques sous une forme particulière. Considérons la réaction chimique suivante :



La vitesse de la réaction s'écrit alors comme un monôme des concentrations des réactifs :

$$v = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$$

Où k est la constante de vitesse de la réaction, elle ne dépend que de la température et des propriétés du milieu réactionnel (solvant,...). On reviendra sur la dépendance en température plus tard au cours de la leçon.

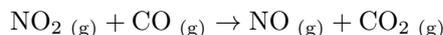
Si cette relation est vérifiée, la réaction admet des **ordres partiels** par rapport aux réactifs : (m_a, m_b) et un **ordre global** : $m = m_a + m_b$.

Remarques :

- k a une dimension qui dépend explicitement de l'ordre global de la réaction considérée.
- m_a, m_b déterminés expérimentalement et peuvent prendre *a priori* toutes les valeurs réelles possibles !
- attention, *a priori* aucune relation n'existe entre les exposants m_a, m_b et les nombres stœchiométriques α et β

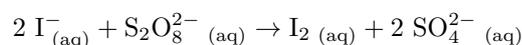
Exemples :

- La réaction du dioxyde d'azote sur le monoxyde de carbone :



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est $v = k_1[\text{NO}_2]^2$ à faible température. Cette réaction est donc d'**ordre 2** par rapport au dioxyde d'azote et d'**ordre 0** car celui-ci n'apparaît pas dans l'expression de la vitesse. Ici k_1 s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

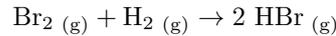
- Pour la réaction des ions iodure sur les ions peroxodisulfates :



On peut déterminer expérimentalement en salle de TP que la réaction admet un **ordre global** égal à 2. Avec un ordre partiel égal à 1 vis à vis de chacun des réactifs. La vitesse de la réaction s'écrivant donc : $v = k_2[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$

Contre-exemple :

- Comme dit précédemment, il existe aussi des réactions sans ordre et dont la loi de vitesse déterminée expérimentalement prend une forme exotique. C'est le cas de la réaction de formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène en phase gaz :



La loi de vitesse empirique s'écrit :

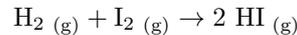
$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Remarques : Certaines réactions sans ordre possèdent tout de même un ordre pendant une durée limitée de la transformation. C'est le cas de la réaction précédente. On parle alors d'ordre initial.

| On a vu qu'une réaction chimique peut ou non admettre un ordre de réaction. On peut désormais tenter de comprendre comment déterminer expérimentalement la valeur de ces ordres.

1.2 Méthodes d'exploitations et astuces expérimentales

Généralement on ne connaît pas l'influence d'un réactif par rapport à un autre sur la loi de vitesse. Afin de déterminer l'ordre global ou seulement l'un des ordres partiels, on peut utiliser des "astuces" expérimentales. Pour illustrer cela, on considère la réaction suivante :



Et on suppose que sa loi de vitesse peut s'écrire : $v = k[\text{H}_2]^\alpha[\text{I}_2]^\beta$

On peut alors utiliser deux méthodes pour déterminer α , β et leur somme :

- **Méthode de la dégénérescence de l'ordre :**

Si $[\text{H}_2]_0 \gg [\text{I}_2]_0$ alors on peut considérer que $[\text{H}_2] \simeq \text{cste}$ pendant toute la réaction chimique. On peut alors réécrire la loi de vitesse comme : $v = k_{\text{app}}[\text{I}_2]^\beta$ où k_{app} est la constante de vitesse apparente de la réaction. Désormais la réaction est d'ordre global β par rapport à I_2 , ce qui correspond à son ordre partiel. Avec cette méthode on peut **accéder aux ordres partiels**.

- **Méthode du mélange équimolaire**

Si on se place dans la situation où : $[\text{H}_2]_0 = [\text{I}_2]_0$ alors $\forall t, [\text{H}_2]_t = [\text{I}_2]_t$. On peut alors réécrire la loi de vitesse comme : $v = k[\text{H}_2]^{\alpha+\beta}$. Cette méthode permet d'**accéder à l'ordre global de la réaction**.

Pour cette réaction, expérimentalement on trouve : $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$

Remarque :

- On peut remarquer que dans l'exemple précis les coefficients stoechiométriques de I_2 et H_2 sont égaux à 1. Mais ce n'est pas toujours le cas. On détermine alors que pour la méthode du mélange équimolaire. Si on note a et b les coefficients stoechiométriques de A et B. On aura une vitesse qui s'écrira : $v = k \left(\frac{a}{b}\right)^\alpha [\text{B}]^{\alpha+\beta} = k_{\text{app}}[\text{B}]^{\alpha+\beta}$

| La notion d'ordre de réaction introduit aussi la constante de vitesse de la réaction. On peut s'intéresser à ses propriétés avant de s'attacher à décrire les méthodes expérimentales de détermination d'ordre et de k .

1.3 Influence de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénius et interprétation microscopique

Influence de la température sur la vitesse de réaction

↗ aucune

⊖ 5 mins

On considère la réaction de rétrodismutation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 catalysé par I_2 où on constate un dégagement gazeux (ici, du dioxygène). On place trois tubes à essai dans trois milieux différents : un bain de glace à 0°C , un bain à température ambiante et un bain thermostaté à 60°C . On lance la réaction en même temps dans les trois tubes à essai : on introduit au préalable 5 mL d'eau et 5 mL de KI à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ajoute ensuite 2 mL d'eau oxygénée. On observe un dégagement gazeux plus rapidement dans le bain thermostaté que dans le bain de glace. Cela permet de montrer l'influence de la température sur la constante de vitesse.

La réaction mise en jeu est : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Il faut regarder des diagrammes E-pH de l'iode et du peroxyde

d'hydrogène pour comprendre que les ions iodures réagissent avec H_2O_2 pour former I_2 et de l'eau qui réagit à nouveau avec H_2O_2 pour former du dioxygène O_2 et reformer les ions iodures (oui, I_2 joue aussi le rôle de la réaction et est donc régénéré).

♣ *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI p.212, Fosset*

Arrhénius énonce en 1889, en se basant sur la théorie cinétique des gaz et les travaux de Boltzmann, une loi empirique reliant la constante de vitesse k et la température T :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et E_A est l'énergie d'activation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En considérant E_A indépendante de T , on a :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

où A est le facteur d'Arrhénius de même dimension que k et supposé en première approximation indépendant de T .

On peut finalement interpréter au niveau microscopique l'énergie d'activation comme l'énergie requise par un système pour que la réaction chimique ait lieu.

Remarque :

- Cette loi n'est évidemment applicable qu'à une réaction admettant un ordre global donc une constante de vitesse k .

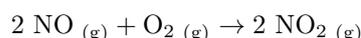
Lorsqu'on connaît la valeur de la constante de vitesse pour deux températures T_1 et T_2 on obtient directement l'énergie d'activation E_A selon :

$$E_A = R \ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1}\right)$$

Ordre de grandeur : l'énergie d'activation de la plupart des réactions chimiques est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par exemple, pour une énergie d'activation $E_A = 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ on a $k(T_2) = 2k(T_1)$.

Remarques :

- On remarque que si $E_A > 0$, alors plus T augmente et plus k est grand donc plus v augmente et la réaction est rapide. Il n'existe que de (très) rares cas où $E_A < 0$ et où l'augmentation de la température T conduit au ralentissement de la réaction. C'est le cas pour des réactions enzymatiques où l'enzyme se dégrade à la chaleur, ou encore certaines réactions de polymérisation ou la dépolymérisation a lieu à haute température. La seule réaction en une étape qui ralentit quand T augmente est l'oxydation du monoxyde d'azote :



. Il faut alors chercher du côté de la théorie des chocs microscopiques pour comprendre ce résultat.

- La mesure expérimentale de k et donc de E_A pour une solution ou un gaz est le résultat statistique des chocs d'un très grand nombre de particules dont les paramètres de chocs sont différents (angles, vitesses...). La dynamique réactionnelle s'intéresse à l'étude des réactions au niveau moléculaire. La femtochimie (prix Nobel 1999) permet notamment de "visualiser" les réactions à l'échelle moléculaire sur des temps aussi court que la femtoseconde !

Il est désormais temps de comprendre comment on peut déterminer expérimentalement les ordres global et partiels, les valeurs de k et l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

2 Détermination expérimentale des propriétés d'une loi de vitesse

En analysant l'écriture de la vitesse de disparition d'un réactif : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$. La détermination expérimentale des propriétés d'une loi de vitesse repose donc sur la possibilité de mesurer avec précision l'évolution de l'avancement de la réaction, donc le suivi des concentrations des réactifs et produits à chaque instant. On distingue deux manières de mesurer de telles quantités : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. Elles reposent sur l'exploitation des propriétés des espèces chimiques des constituants de la réaction.

2.1 Mesures chimiques

Ces méthodes correspondent à une détermination directe de la concentration d'un réactif ou d'un produit au moyen d'un dosage. Elles présentent l'intérêt pratique de ne nécessiter que du matériel simple (burettes, balances, béchers...) et de donner des mesures de valeurs absolues de concentration. Cependant elles présentent plusieurs inconvénients non négligeables :

- méthode destructive : il faut effectuer des prélèvements de la solution à doser à intervalles de temps déterminés, c'est une source d'erreur.
- Il est nécessaire que la réaction de dosage soit adaptée et possible.
- la mesure n'est pas instantanée, il faut trouver un moyen de stopper (ou quasi-stopper) la réaction chimique dont on étudie la cinétique. Pour cela on utilise le fait que la vitesse est une fonction de la température et de la concentration en réactifs. On procède à des **trempe chimiques** : comme la dilution ou le refroidissement.

Les imprécisions liées à toutes ces étapes sont nombreuses et c'est pour cela qu'on préfère utiliser dès que possible des mesures physiques.

2.2 Mesures physiques

En général, les mesures chimiques sont compliquées à mettre en œuvre et on préfère utiliser des méthodes dites "physiques". On observe alors l'évolution d'une propriété physique du mélange réactionnel, liée à la concentration d'une espèce et qui varie au cours du temps. Ces méthodes doivent être rapides comparées à la vitesse de la réaction étudiée. De plus, ces méthodes doivent pouvoir être effectuées à température fixée afin d'assurer des résultats cohérents avec la loi d'Arrhénius. On peut citer quelques méthodes physiques fréquemment utilisées au laboratoire :

- les mesures de pression (manométrie) pour les réactions en phase gaz.
- les mesures électriques (conductimétrie, potentiométrie,...).
- les mesures optiques (spectrophotométrie, réfractrométrie,...).

Toutes ces méthodes ont l'avantage de ne pas perturber le système et d'effectuer des mesures au sein même de celui-ci. Elles présentent donc des avantages pratiques sur les mesures chimiques, notamment car elles permettent de collecter beaucoup de données sur un laps de temps correspondant à la durée de la réaction étudiée. Cependant il est important d'en citer les limites :

- grâce à ces mesures, on n'accède pas directement à la concentration absolue de l'espèce chimique analysée, il faut procéder à un étalonnage pour l'obtenir.
- il faut qu'elles soient adaptées à la réaction étudiée, notamment du point de vue des réactions parasites qui pourraient perturber la mesure.
- beaucoup de ces méthodes reposent sur des hypothèses fortes portées sur le milieu réactionnel. La quantité physique observée doit différer de façon suffisante au cours de la réaction. La plupart des lois utilisées (loi de Beer-Lambert, loi de Kohlrausch,...) sont des lois linéaires en la concentration et ne sont donc valables que pour des solutions suffisamment diluées.



Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

40 expériences illustrées de chimie générale et organique, De Boeck

On prépare **au préalable** une solution d'érythrosine B à $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On prépare ensuite 4 solutions différentes, avec respectivement $V_{\text{hypochlorite}} = 3,0 \text{ mL}$ et $V_{\text{eaudistillée}} = 17,0 \text{ mL}$ (solution 1), $V_{\text{hypochlorite}} = 5,0 \text{ mL}$ et $V_{\text{eaudistillée}} = 15,0 \text{ mL}$ (solution 2), $V_{\text{hypochlorite}} = 8,0 \text{ mL}$ et $V_{\text{eaudistillée}} = 12,0 \text{ mL}$ (solution 3), $V_{\text{hypochlorite}} = 10,0 \text{ mL}$ et $V_{\text{eaudistillée}} = 10,0 \text{ mL}$ (solution 4). On verse tour à tour chaque solution dans un bécher de 50 mL, en ajoutant rapidement 10 mL de la solution d'érythrosine B préparée auparavant. On suit ensuite l'évolution de l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 minutes). La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'onde fixée, correspondant au maximum d'absorption de l'érythrosine B (déterminé précédemment $\lambda = 527 \text{ nm}$).

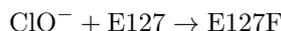
3 Etablissement d'une loi de vitesse : cas pratique

✦ 40 expériences illustrées de chimie générale et organique p.134, E. Martinand-Lurin et R. Grüber

On va déterminer la loi de vitesse de la réaction des ions hypochlorites sur l'érythrosine B. Mais présentons d'abord la molécule en question. L'érythrosine B est un colorant azoïque utilisé pour colorer les aliments et les vêtements (parce que tout le monde sait que c'est la même chose). C'est le colorant E127. On note qu'il est toxique par ingestion et qu'il peut avoir diverses effets sur la santé (aller voir la page Wikipedia en anglais, c'est pas joli).

On remarque aussi que l'érythrosine B absorbe dans le domaine du visible (colorant de couleur rose). La longueur d'onde correspondante est $\lambda = 528$ nm.

On s'intéresse ici à la réaction des ions hypochlorite sur l'érythrosine B (noté E127) : il se produit une addition nucléophile 1,6 de l'hypochlorite sur l'érythrosine B pour former l'énolate correspondant (forme de F de l'érythrosine, noté E127F). On note cette réaction :



Lors de cette réaction on a rupture de la conjugaison dans le système π de l'érythrosine B. On a alors augmentation de l'écart entre la HO et la BV ce qui est à l'origine du déplacement de la longueur d'onde d'absorption de la forme F vers l'UV. On a donc expérimentalement une décoloration progressive de la solution d'érythrosine B. Et donc décroissance de l'absorbance de la solution.

On exploite ici la loi de Beer-Lambert (ou loi de Bouguer, selon) reliant l'absorption d'une solution à la concentration des n espèces absorbantes. $A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^n A_i(\varepsilon_{\lambda,i}, \ell, c_i)$ où $A_i = \varepsilon_{\lambda,i} \ell c_i$ et $\varepsilon_{\lambda,i}$ est le coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et ℓ est la longueur de la cuve en cm. Dans notre cas, la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot [\text{E127}]$$

On suppose la loi de vitesse suivante pour la réaction :

$$v = k[\text{E127}]^{\alpha} [\text{ClO}^-]^{\beta}$$

On se place dans des conditions expérimentales de la dégénérescence de l'ordre vis-à-vis des ions hypochlorite est très supérieure à la concentration en érythrosine B. C'est la méthode de dégénérescence de l'ordre. On réécrit donc la loi de vitesse :

$$v = k_{app} [\text{E127}]^{\alpha} = - \frac{d[\text{E127}]}{dt}$$

Méthode différentielle Cette méthode a été élaborée par Van't Hoff en 1884. Elle est très pratique lorsqu'on n'a aucune idée de l'ordre α . Il suffit de prendre le logarithme de l'expression de la vitesse précédemment établie :

$$\ln v = \ln k_{app} + \alpha \log [\text{E127}]$$

On trace ensuite $\ln v = f(\ln[\text{E127}])$ et on analyse la courbe obtenue. Dans le cas général, si la courbe obtenue est une droite (attention en log-log il y a des chances/risques...) alors la réaction admet un ordre par rapport au réactif examiné qui peut être déterminé par la mesure du coefficient directeur de la droite. En revanche la mesure de la constante de vitesse ne peut pas se faire avec cette méthode sans perte de précision (et on a le problème de la stœchiométrie non prise en compte dans le cas général).

Dans le cas précis étudié ici : et en utilisant simplement la loi de Beer-Lambert pour exprimer la concentration $[\text{E127}] = \frac{A}{\varepsilon \ell}$. On obtient alors ici, si la réaction possède un ordre α par rapport à E127 :

$$\ln v = \ln(k_{app}) - \alpha \ln(\varepsilon \ell) + \alpha \log A$$

Méthode intégrale La méthode intégrale repose sur une hypothèse :

- la réaction possède un ordre

En utilisant simplement la loi de Beer-Lambert pour exprimer la concentration $[\text{E127}] = \frac{A}{\varepsilon \ell}$. d'où :

$$- \frac{dA}{A^{\alpha}} = k'_{app} dt \quad \text{où} \quad k'_{app} = (\varepsilon \ell)^{1-\alpha} \cdot k_{app}$$

On veut maintenant déterminer l'ordre partiel α : pour cela, on fait une hypothèse sur sa valeur, qu'on vérifie ensuite expérimentalement. On regroupe ci-dessous les cas $\alpha = 0, 1$ ou 2 , avec $k'_{app} = (\varepsilon \ell)^{1-\alpha} \cdot k_{app}$:

Ordre partiel α	Relation
0	$A = A_0 - k'_{app} \cdot t$
1	$\ln(A) = -k'_{app} \cdot t + \ln(A_0)$
2	$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k'_{app} \cdot t$

On fait alors une hypothèse sur α et on interpole les mesures par les méthodes décrit précédemment. On conclut des mesures que l'ordre partiel α par rapport à l'érythrosine B est de 1. Ainsi : $k_{app} = k'_{app}$.

On trace ensuite $k_{app} = f([\text{ClO}^-])$: on constate que k_{app} évolue linéairement avec la concentration en ions hypochlorite. L'ordre partiel par rapport aux ions ClO^- est donc égal à 1. Finalement, l'ordre global de la réaction est de 2. On trouve finalement la valeur de k en calculant le coefficient directeur de la droite de régression.

Conclusion

Notre étude de la cinétique chimique homogène a conduit à définir les notions d'ordre ainsi que celle de constante de vitesse. Nous avons ensuite montré comment les exploiter expérimentalement pour déterminer les valeurs des ordres de réaction global et partiels ainsi que les valeurs des constantes de vitesse.

Ces notions sont particulièrement utiles en industrie où la connaissance de la cinétique d'une réaction est primordiale pour l'optimisation des procédés. Il faut cependant garder à l'esprit que dans ce cas les systèmes peuvent être non isothermes, hétérogènes et parfois non fermés.

Enfin, l'étude de la cinétique chimique est d'une importance capitale pour la recherche car elle permet de comprendre les mécanismes réactionnels au niveau microscopique par des mesures macroscopiques.

Annexe

Voilà ce à quoi on a échappé dans les protocoles expérimentaux qu'on utilise. La figure 1 est tirée de la référence en cinétique pour les historiens de la chimie : le livre de Jacobus Van't Hoff : *Etudes de dynamique chimique* sorti en 1884 en français dans le texte. L'extrait décrivant l'expérience est croustillant : " *L'appareil qui a servi à déterminer ce titre de temps en temps, pour une solution aqueuse dibromosuccinique - comprendre la réaction suivante : $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}$ - chauffé à 100° , est indiqué par la fig 1. Le flacon A contient, au commencement de l'expérience, 300 cm^3 d'eau chauffée à 100° ; l'éprouvette B, chargée de 3,696 grammes d'acide bromosuccinique, y est écrasé à un moment donné ; la dissolution se fait instantanément par une agitation vive, et au bout d'intervalles connus, le liquide est titré. A cet effet on le fait sortir par C **en soufflant**, et on l'introduit ainsi par l'entonnoir dans l'éprouvette D (jaugeant de $11\frac{1}{4} \text{ cm}^3$). Celle-ci plonge dans de l'eau glacée afin de déterminer l'arrêt de la transformation. L'éprouvette est détachée de l'entonnoir, et vidée au moyen du tube E dans le vase à titrer.*

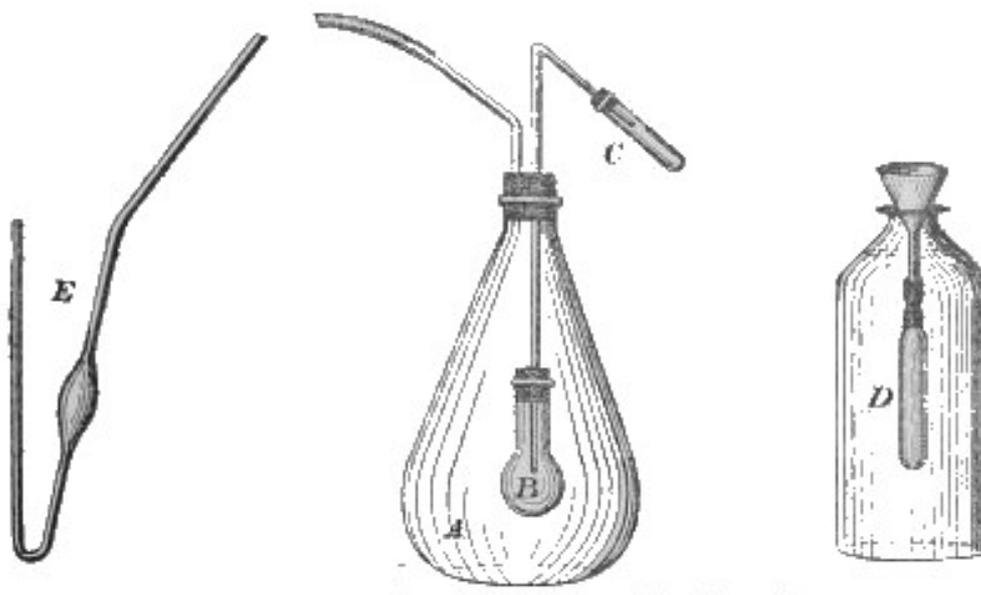


FIGURE 1

Questions, commentaires : (laissez place à votre imagination)