

Thème : Détermination de grandeur Thermodynamique et cinétique

Montage: Cinétique Chimique

Seignette : Artero p 135

Dismutation des ions thiosulfate : (100 manip généré p 194)

Hydrolyse du Chlorure de tertiobutyle : (Daumarie p 71, Blanchard p 167)

REMARQUE : Montage légèrement ambitieux. Enlever éventuellement l'énergie d'activation sur la première après ça fait une manip courte. Mais la partie théorique ne doit pas être bâclée sinon se sera pas clair.

Penser à regarder les phrases H et P.

Savoir si les réactions utilisées sont exo ou endothermique

Intro : En général quand on étudie un système on cherche d'abord à savoir qu'elle sera son évolution spontanée, mais ne donne aucune info sur le temps que cela peut prendre. Cependant parmi ces réactions spontanées, celles que l'on va étudier notamment, parfois l'état d'équilibre n'est pas atteint, par exemple le diamant n'est pas stable.

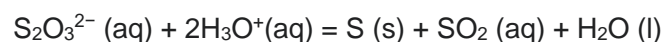
L'étude de la rapidité d'un système a évolué vers son état d'éq a commencé fin du 18^{ème}. En cinétique formelle on a défini la vitesse comme la dérivée de la concentration ponctué de 1/ nombre stochio alg. Les expérimentateurs se sont aussi aperçu que les lois présentaient souvent un ordre (un ordre c'est...) D'un point de vue microscopique cela découle de la loi de vantoff qui fait apparaître des ordres entiers pour les actes élémentaire. Pour illustrer l'importance de la cinétique Van'toff premier prix nobel de chimie en 1901. Ces notions seront vu à travers la série d'expérience que je vais présenter qui se découpe de la manière suivante :

Se montage se découpe de la manière suivante :

- I- Détermination de grandeurs caractéristiques associé à une loi de vitesse
- II- Evolution de ces grandeurs en fonction des paramètres du système
- III- Du laboratoire aux réacteur industriels : optimisation des procédés catalytique

Manipulations :

-Dismutation des ions thiosulfate : (100 manip généré p 194)



Reaction rapide qui présente un effet visuel (devient laiteux suite à la formation d'un précipité)

Suivre l'avancement au Laser avec une photodiode en sortie (sous agitation sinon échauffement local). On utilisera la méthode des temps de demi-réaction pour déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.

On pourra aussi faire une étude en fonction de la température pour trouver E_a la réaction s'y prête bien grande variation de la vitesse en fonction de la température, ça implique des incertitudes car la précision sur la température bof bof.

On est sûr que la réaction soit totale puisqu'on a un solide (à vérifier). Surveiller T

Intêret de la manip : Manip très simple, qui se comprend très facilement, qui permet néanmoins de faire beaucoup de chose en un minimum de temps et qui s'intègre parfaitement dans le cadre des programmes. L'élève sera notamment invité à avoir une vraie démarche analytique dans l'estimation des incertitudes. Le LASER permet de remonter directement à $t_{1/2}$, ce qui a été défini en cours et qui est donc plus parlant moyennant l'hypothèse que l'opacité soit proportionnelle à la concentration.

Transition : La manip en revanche ne constitue pas une méthode directe de mesure de la loi de vitesse. On souhaiterait avoir accès à une grandeur permettant direct de retrouver la loi de vitesse. De plus les incertitudes ne sont pas exceptionnelles. (et incertitudes) Aussi on a vu une manip de chimie mais on s'intéresse aussi au loi de vitesse pour les réactions orga, c'est ce qui permet de donner des indices sur le mécanisme. Typiquement dans le cas de la SN1 ... ECD... La on a déterminé E_a c'est bien mais ça ne correspond à aucune réalité microscopique on les connaît très mal ce serait bien de passer sur une manip orga. (MONTRER LES POINTS POSITIFS QUAND MÊME C'EST IMPORTANT)

Phase de manip : Lancer une réaction devant le jury ou l'on prélève les bons volumes de chacun des constituant puis déclencher l'acquisition. LASER et à la main. Lancer aussi une réaction à la main pour déterminer l'Energie d'activation.

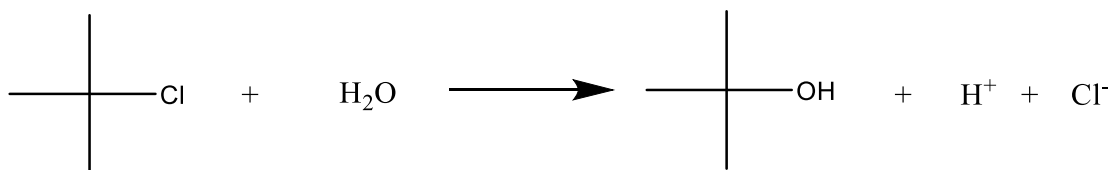
Connaissances :

Toxicité du dioxyde de soufre(ça va le pire c'est le trioxide, on peut le neutraliser avec de l'hydrogénocarbonate (pour l'iritation aussi) :

- Teneurs inférieures à $500 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour des durées d'exposition maximales de 10 minutes.
- Teneurs inférieures à $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ pendant des durées de 24 heures.

-Thiosulfate : médicament contre l'intox au cyanure, il forme des thiocyanate. Fait partie de la liste des médocs essentiel de l'OMS. Utiliser pour extraire Au. Forme commercial : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

-Hydrolyse du Chlorure de tertiobutyle : (Daumarie p 71)



Etude d'une réaction de solvolysse par suivi conductimétrique. On a une grandeur directement proportionnelle à la concentration du réactif. Ce qui permettra de déterminer la concentration en fonction du temps de manière précise. On le fera pas mais on pourrait

Etude à faire pour deux mélanges de solvant avec de l'acétone pour montrer l'influence du solvant sur la loi de vitesse. Postulat de Hammond ...

Etude chimie théorique pour apporter des arguments SN1. On utilise la formule de Kirkwood qui donne pour des composés polaires la dépendance en ϵ de la constante de vitesse. Problème on a besoin de μ et du volume du complexe activé On utilise donc mopac pour tenter d'apporter des arguments. Pour modéliser le complexe activé on fait l'hypothèse que c'est SN1 on va voir si on trouve des résultats cohérents. Seule problème on n'a pas la constante à l'origine (voir formule). On la trouve à la main simplement pour comparer la pente avec nos résultats la courbe et on voit que l'influence de ϵ est plus forte que sur la théorie donc c'est bien. Ça ressemble un peu aux courbes théorique. En tout les cas ça semble cohérent avec du SN1.

Attention : on a fait l'hypothèse ordre 1 et on l'a prouvé avec notre reg lin. Maintenant on veut apporter davantage de preuve que le mécanisme est de type SN1. Ce n'est pas parce que c'est ordre 1 que le mécanisme est SN1. Donc on fait bien une hypothèse en pour la chimie théorique.

Comparer à la fin à la SN2 dire qu'on ne s'attend pas à de la polarisation de l'état de transition.

Pour l'état de transition si on bascule de l'autre côté on a un truc bizarre. Pour justifier que c'est Et on montre que la liaison est bien très rompue (avec les charges) Hors d'après Hammond on s'attend bien à un état très dissocié.

Intêret de la manip :

Suivi direct de la concentration en réactif. Influence d'un paramètre secondaire : le solvant. Détermination de l'avancement de manière directe. Estimation d'un biais sur la mesure.

Phase de manip :

Acquisition au conductimètre. Donc lancer la réaction. Mais on fera un genre de méthode initiale pour déterminer le biais. Seuls quelques points suffiront donc deux trois minutes. Ensuite toute la phase chimie théorique c'est de la manip. Trouver σ_0 puis corriger dans le tableau pour obtenir une nouvelle valeur de k , avec ses incertitudes associées.

Transition :

ici si l'on partait d'un mélange avec 50% d'acétone la réaction avait du mal à atteindre son état final dans le temps de la manip. Ici jouer sur les proportions du solvant permettrait d'obtenir quelque chose de raisonnable, cependant on pourrait se demander comment optimiser la manip. On peu chauffer mais en général si l'on veut exercer une grande influence sur le profil énergétique on utilise un catalyseur.

Remarque sur la manip :

On fera très attention car le but est de récupérer les incertitudes les plus faibles possibles. On a une estimation à faire de l'erreur sur σ_0 . En effet le chrono est lancé à l'ajout mais σ_0 est prit 2-3 sec après le temps d'agiter et de relever la valeur.

Réaction de solvolysé donc dégénérescence de l'ordre. Malheureusement on ne pourra donc pas obtenir k mais k_{app} . **Non c'est une SN1, tout va bien.**

On ne peut pas prouver que c'est SN1 en se basant sur la loi de vitesse car on a dégénérescence de l'ordre. C'est dommage car en orga on aime bien avoir une info sur le mécanisme.

Mécanisme de Grotthuss : transfert d'un H⁺ d'une molécule d'eau à une autre ce qui justifie la haute conductivité molaire ionique de H₃O⁺

COSMO : conductor- like screening modèle

Méthode semi-empiriques:

Utilisent des données expérimentales pour simplifier les calculs. On utilise que les e^- de valences, et on néglige ou paramétrise (avec des données exp) les intégrales de recouvrement électronique. Ça reste néanmoins mieux que du Huckel.

PM7=PM6 pour les petites molécules.

Sel de seignette : p 135 Artero

ATCHUNG !!! : déterminer la proportion de catalyseur par rapport au réactif

<http://pontonniers-physique.fr/TS/2015/2015134CinetiqueCatalyseBIsCor.pdf> (équation)

http://gwenaelm.free.fr/Physique/Physchim/capes/Doc/Julien_Durero/C9%20-%20Catalyse.pdf

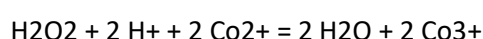
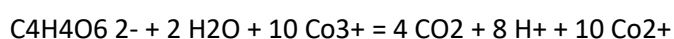
Catalyseur : agit sur la cinétique sans toucher à la thermo.

Au niveau industriel on ne vas plus s'attacher à déterminer un mécanisme ou à suivre une loi de vitesse de la manière utilisé jusqu'à maintenant, on utilisera des grandeurs qui permettent de déterminer la qualité du catalyseur en général l'espèce cher donc on veut qu'il soit optimal pour en utiliser peu. OsO₄, Grubs, Wilkinson plusieurs 100 euros le gram

Sel de seignette fait pensé à du sharpless, tartrate plus un peroxyde. Sauf que là on détruit le sel de tartrate.

Solution de H₂O₂ 30% un peu dangereux.

Il s'agit d'une réaction de combustion (vérifier la déf) ou d'oxydation totale. Ce sont des réactions qui nécessitent de très hautes température. Ici à 65°C ça se fait. Donc on voit l'intérêt du catalyseur.



Les deux éq redox qui ont lieu. On voit que la thermo et la cinétique sont décorrélés, car Delta E plus petit que sur la réaction directe et ça se fait plus vite.

Intêret de la manip :

Visualisation d'un intermédiaire, détermination des grandeurs caractéristiques d'une réaction catalysé (TON, TOF). Suivi par absorbance donc une autre méthode. Montrer que la thermo et la cinétique n'ont rien à voir, la réaction avec H₂O₂ est plus favorable en terme de potentiel que celle avec le cobalt mais elle ne se fait pas.

Conclusion de la manip :

Comparer avec des TON et TOF industrielle.

Phase de manip :

Montrer l'intermédiaire réactionnel (pas obliger c'est la partie détermination de grandeur qu'on veut voir, si vraiment on a le temps), lancer la réaction et capter le CO₂ formé, mesurer le temps passer avec le chronomètre. Montrer que sans cata il ne se passe rien. Genre dans trois tubes à essais, un avec Co plus acide tartrique l'autre avec H₂O₂ lus acide tartrique. Tenter un peu de tensioactif en si la mousse se voit bien. Puis rajouter le dernier ingrédient et voir la mousse (on vérifiera que ça mousse pas trop) et on placera les tubes dans un cristallisoir par précaution.

Remarque :

Ajouter un peu de SDS pour observer le dégagement gazeux, ça permettras pas de l'identifier mais de l'observer.

Connaissances :

-Pasteur résolution racémique sel de tartrate double de sodium ammonium

-Les enzymes ont des super TOF (On monte à 10⁷ s⁻¹ (c'est la diffusion qui limite) dans l'industrie entre 10⁻² et 10² s⁻¹)

-Puisqu'on parle d'enzyme, un exemple est l'amylase une hydrolase, que l'on trouve par exemple dans la salive.

Définitions de TON et TOF :

TON = nb de cycle effectués par mole (ou par gramme de catalyseur)

TONmax idem jusqu'à désactivation total

TOF = nb de cycle catalytique par unité de temps

-Sel de seignette : sel double réparé par Monsieur seignette au 17^{ème} siècle. C'est un des premier piézoélectrique. E337 (antiox, régulateur de pH). Utilisé pour détruire les émulsions pour les réactions ayant impliqué LiAlH₄. Enfin pour cristalliser les protéines.

Pour fabriquer le cristal de sel de Seignette, il faut utiliser du bicarbonate de soude, de la crème de tartre (bitartrate de potassium) et de l'eau distillée. Ces produits sont vendus comme additifs alimentaires (bicarbonate de sodium : E500, bitartrate de potassium : E336). On peut en acheter sur les sites web spécialisés dans la vente de produits pour la boulangerie. Après avoir vidé le sachet de bicarbonate de soude dans un

plat en Pyrex, on le place au four à 175°C pendant 3 heures, puis à 230°C pendant une heure. Les 3 sachets de crème de tartre sont dissouts progressivement dans 150 ml d'eau chauffée au bain Marie.

Le bicarbonate de soude sorti du four est ensuite ajouté au mélange (une demi-cuiller à café à la fois) en remuant jusqu'à la disparition des bulles.

Après avoir passé le liquide dans un filtre à café pour éliminer la poudre en excès, on le place pendant quelques jours sur le bord de la fenêtre. L'eau s'évapore et l'on peut alors observer la formation d'un bloc blanc solide. On récupère des petits cristaux en cassant le bloc solide.

CONCLUSION GENERALE :

L'on a vu que l'on pouvait déterminer de manière simple des lois de vitesse, et l'énergie d'activation. Que cela pouvait nous permettre d'avoir une vision microscopique, mécanistique, complété par de la chimie théorique. Cela permet de bien comprendre les réactions, notamment pour en optimiser les procédé, optimisation qui passe souvent par un catalyseur. Haber bosh 20000 tests de cata ça fait bcp d'argent économisé au final.

Manip imposé : réaction de possibly

Connaissances :

PEG amphiphile pour solubiliser les espèces dans l'eau (faire un test de solubilité eau pure), pas de rôle cata ni aucun autre. L'eau est plus importante car elle déprotone l'acide.

PEG : épaississant gélifiant dans les cosmétiques, solvant pour les encres. PEG 400 additif alimentaire.

Meldrum acid : 1908, pka 5 due à la géométrie (argument orbitaire). Identifier fin 48 car à cause de son acidité on se méprenait sur sa structure. Obtention historique : condensation de l'acide malonique et acétone.

Phase de manip :

Effectuer une CCM pour montrer que la réaction est fini (en avoir une de prête au cas ou on ait pas le temps), pendant la CCM parler des carac IR RMN. Puis la CCM étant bonne procédé à l'essorage du solide sur buchner. Et si vraiment on a le temps faire un IR.

Remarque :

La structure fait vaguement penser aux bases azotés. On pourrait imaginer faire de l'ADN synthétique avec ça. Trois liaison H type ADA

C'est aussi une réaction de type domino, très intéressant en synthèse totale.

Produit et matériel:

Manip 1 :Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide :

Produits:

-Thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

-Acide Chlorhydrique 1 M (si ça existe sinon je préparerais)

Matériels:

-bêcher carré ?

-ordinateur

-Carte d'acquisition ?

Manip 2 : Solvolysse du tertio-butyle

Produits :

-tBu-Cl assez inflammable toxicité pas trop grande (volatil $T_{\text{eb}}=51^\circ\text{C}$)

-Acétone grade spectro

-Solution de KCl(0.1M) pour étalonnage

Matériel :

-Conductimètre

-Bain thermostaté

-Micropipette (de bio) 1mL

Manip 3 : oxydation d'un sel de Seignette

Produit :

-Chlorure de Cobalt hexahydrate ($M=237.93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

- H_2O_2 30% 110 volumes (toxique pour les poissons et nous, explosif (un peu), pas volatil)

-Tartrate double de sodium et de potassium (pas de pb on en a dans l'alimentation)

-Eau de chaux (eau avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Manip imposée : Possibly reaction

Produits :

-PEG 400 (400 masse molaire moyenne)

-L'acide de Meldrum ou la 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione ($\text{p}K_a$ 5 (on attend 13 mais la géométrie fait que les liaisons sont faibles donc H labile (argument orbitalaire), T_{eb} 100) (000 NFPA)

-3-méthyl-1-pyrazole-5-amine (toxique par inhalation)