

Cinétique chimique et catalyse homogène d'une réaction chimique

Pierre-Alexandre Turgeon

But

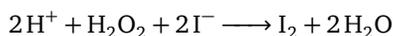
- Étudier la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de l'ion iodure (I^-);
- Observer expérimentalement l'effet d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction;
- Utiliser la relation d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

Théorie

La cinétique est une branche de la chimie-physique qui s'intéresse à la vitesse des processus, qu'ils soient de nature chimique ou autre. Alors que la thermodynamique s'intéresse aux systèmes à l'équilibre, la cinétique vise plutôt à étudier comment et à quelle vitesse un système retourne vers l'équilibre.

La présente expérience requiert une compréhension des concepts de base en cinétique réactionnelle. Ces concepts sont décrits dans n'importe quel ouvrage de chimie physique et ne seront pas détaillés dans ce protocole. Le livre *Physical Chemistry* par Ira N. Levine [1] peut servir de référence puisqu'il contient un chapitre entier dédié à ce sujet.

La réaction qui sera étudiée dans ce laboratoire, connue sous le nom de *horloge à iode* (traduction libre de *iodine clock reaction*), est l'une des démonstrations expérimentales les plus simples et visuelles de la cinétique réactionnelle. On mélange d'abord deux liquides incolores, puis après un certain temps, le mélange tourne soudainement au bleu foncé. L'équation générale de cette réaction qui implique l'iode et le peroxyde d'hydrogène s'écrit



L'étude d'aujourd'hui s'inspirera d'un article de la revue *Journal of Chemical Education* [2] qui s'intéresse au rôle du pH dans la cinétique de cette réaction. Lorsque cette réaction se déroule dans une solution tampon, la vitesse dépend de la concentration de peroxyde et d'iode de telle sorte que

$$v = k_{\text{obs}} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-] \quad (1)$$



Figure 1 Svante August Arrhenius, chimiste suédois né en 1859 et mort à l'âge de 68 ans. Il devint le 3^e lauréat du prix Nobel de chimie en 1903 pour ses travaux sur les électrolytes.

où k_{obs} est la constante de vitesse observée. Cette équation laisse croire que l'ordre global de la réaction est de 2 (premier ordre par rapport à l'iodure et au peroxyde), mais le mécanisme est en réalité plus complexe. En effet, en faisant varier le pH de la solution, la loi de vitesse observée prend plutôt la forme suivante

$$v = k_d [\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] + k_i [\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] \quad (2)$$

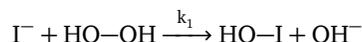
où k_d et k_i sont des constantes de vitesse. On voit donc que la constante de vitesse observée k_{obs} peut se réécrire comme la somme de deux constantes de vitesse qui correspondent à deux processus différents qui seront appelés direct (d) et indirect (i)

$$k_{\text{obs}} = k_d + k_i [\text{H}^+] \quad (3)$$

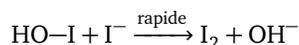
Le mécanisme de cette réaction chimique est bien connu et les deux processus de la loi de vitesse 2 ont été décrits par le passé [3].

Processus direct (non catalysé)

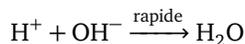
Le processus direct débute par l'attaque nucléophile de l'iodure sur le peroxyde pour former l'intermédiaire HO-I.



L'intermédiaire HO-I réagit ensuite rapidement avec l'iodure pour former l'iode moléculaire



Finalement, les anions hydroxydes formés réagissent instantanément avec un proton pour former la molécule d'eau.



La stœchiométrie du processus direct respecte donc l'équation globale de la réaction énoncée au début de cette section. Puisque la première étape est lente en comparaison aux étapes subséquentes, on dit qu'elle est **limitante** ou **déterminante**. Seule cette étape apparaîtra dans la loi de vitesse, on a donc que $k_d = k_1$.

Processus indirect (catalysé)

Dans le processus indirect, l'attaque nucléophile de l'iodure se fait plutôt sur le peroxyde d'hydrogène protoné. La première étape du processus correspond alors à l'équilibre suivant

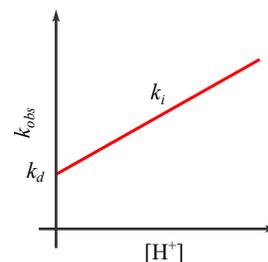
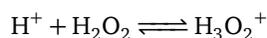
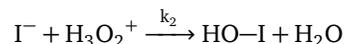


Figure 2 Évolution de la constante de vitesse observée avec la concentration de l'ion H^+ et relation avec les constantes de vitesse k_d et k_i .

où la proportion de peroxyde protoné dépend de la constante d'équilibre. Par définition, on a que

$$K_a = \frac{[H^+][H_2O_2]}{[H_3O_2^+]} \quad (4)$$

La deuxième étape du mécanisme est l'attaque de l'iodure sur le peroxyde d'hydrogène protoné



Le reste du mécanisme est identique à celui du processus direct. En assumant que l'équilibre entre le peroxyde d'hydrogène et sa forme protonée est rapide en comparaison à l'attaque nucléophile (approximation du pré-équilibre) et en considérant que cette dernière est l'étape déterminante, on trouve la loi de vitesse suivante

$$v_i = \frac{k_2}{K_a} [H^+][H_2O_2][I^-] \quad (5)$$

où la concentration de $H_3O_2^+$ est simplement exprimée à partir de la relation 4. On remarque que k_i correspond en fait à k_2/K_a . La valeur du pKa rapportée à 25 °C pour l'équilibre entre le peroxyde et le peroxonium est de -4.7 [3].

Méthode des vitesses initiales

La méthode des vitesses initiales est une façon simple de déterminer la constante de vitesse d'un processus chimique. Dans le cas de la réaction entre l'iodure et le peroxyde d'hydrogène, seulement quelques erlenmeyers et un chronomètre seront requis afin de réaliser l'expérience. Pour les réactions plus complexes, il s'avère souvent nécessaire de mesurer les concentrations des réactifs/produits en fonction du temps, que ce soit par spectroscopie ou titrage.

La méthode des vitesses initiales nécessite d'être capable de mesurer le taux de réaction initial (v_0) à différentes concentrations de réactifs. Pour la présente expérience, le taux v_0 sera mesuré en déterminant le taux de formation initial d'iode moléculaire $(d[I_2]/dt)_0$. Afin de réaliser cette mesure, une *astuce chimique* sera utilisée.

Tout d'abord, afin de visualiser la formation de l'iode I_2 , de l'amidon sera ajouté au mélange réactionnel. En effet, l'iode est connu pour former un complexe avec l'amidon qui donnera à la solution une couleur bleu foncé. Ensuite, une petite quantité de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) sera aussi ajoutée au mélange puisque l'ion thiosulfate afin de réduire l'iode moléculaire en iodure :



En présence de l'ion thiosulfate, l'iode moléculaire I_2 sera immédiatement réduit en iodure I^- . Lorsque tout le thiosulfate sera consommé, l'iode moléculaire pourra se complexer avec l'amidon et la solution changera soudainement de couleur. Le temps qui s'écoulera avant le changement de couleur permettra d'évaluer le taux initial de formation de l'iode $(d[I_2]/dt)_0$ en approximant que pendant la consommation du thiosulfate, la concentration des autres

réactifs est demeurée constante (il sera nécessaire de justifier cette approximation dans la discussion).

Dépendance en température

L'étude de la réaction chimique sera effectuée à deux températures différentes. L'intérêt de mesurer la cinétique à différentes températures est qu'il devient possible d'extraire la barrière d'activation (E_A) de la réaction grâce à la loi d'Arrhenius. Cette loi permet de relier la dépendance en température de la constante de vitesse k avec l'énergie d'activation E_A

$$k(T) = A \exp(E_A/RT) \quad (6)$$

où A est le facteur pré-exponentiel. Ce facteur pré-exponentiel, parfois appelé facteur de fréquence pour les réactions du premier ordre (puisque ses unités sont des s^{-1}), est relié au nombre de collisions entre les molécules ainsi qu'à leurs orientations relatives lors de la collision. La forme 6 de la loi d'Arrhenius est cependant approximative puisque les facteurs A et E_A ne sont pas indépendants de la température. Pour de petites plages de température, leur variation peut toutefois être négligée comme ce sera le cas aujourd'hui.

Il sera cependant impossible de négliger la dépendance en température du pKa pour l'équilibre entre le peroxyde et sa forme protonée. Cette dépendance en température peut être décrite grâce à la relation de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (7)$$

où ΔH° est l'enthalpie standard de réaction. Cette équation s'intègre facilement en approximant que ΔH° est constant puisque sa variation est négligeable sur de petites plages de température. La valeur de ΔH° à 25 °C telle que rapportée dans la littérature pour la dissociation du peroxyde d'hydrogène protoné est de $-17.6 \pm 5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (il y a une erreur dans le nombre de chiffres significatifs) [4].

Méthode expérimentale

Afin d'obtenir de bons résultats, il est important de bien nettoyer la vaisselle qui sera utilisée pour réaliser l'expérience. En effet, l'introduction de contaminants pourrait changer les vitesses de réaction mesurées. D'autre part, la préparation des solutions de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sera particulièrement importante puisque la concentration de l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ servira à déterminer les vitesses de réaction.

Liste des solutions

- Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) - 0.01M ;
- Solution tampon (CH_3COOH 1M / CH_3COONa 1M) ;

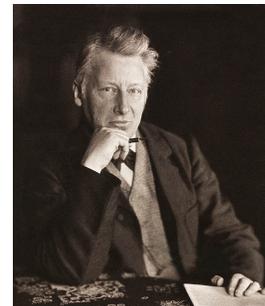


Figure 3 Jacobus Henricus van 't Hoff, physico-chimiste néerlandais né en 1852 et mort de la tuberculose à l'âge de 58 ans. Il fut le premier récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1901 pour ses travaux sur la chimie des solutions.

Tableau 1 Préparation des solutions pour les différentes mesures de temps de réaction. Les quantités utilisées sont tirées de [2].

Essai	KI 0.060M (mL)	H ₂ O (mL)	H ₂ O ₂ 0.040M (mL)	HNO ₃ 0.50M (mL)
<i>Non-catalysé</i>				
1	25	30	20	0
2	25	20	30	0
3	25	0	50	0
4	15	10	50	0
5	10	15	50	0
<i>Catalysée (T_{ambiante})</i>				
6	25	0	20	30
7	25	10	20	20
8	25	20	20	10
9	25	25	20	5
<i>Catalysée (T_{≈0} °C)</i>				
10	25	0	20	30
11	25	10	20	20
12	25	20	20	10
13	25	25	20	5

- Amidon - 2%
- Iodure de potassium (KI) - 0,06M
- Acide nitrique (HNO₃) - 0,5M
- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) - 0,04M

Préparation des solutions mères

Solution mère avec tampon (réaction non catalysée)

- Dans une fiole jaugée de 500 mL, ajouter 50 mL de la solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) à l'aide du distributeur automatique (dispensette) ;
- Ajouter 50 mL de la solution tampon et 50 mL de la solution d'amidon ;
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- Bien identifier la solution.

Solution mère sans tampon (réaction catalysée)

- Dans une fiole jaugée de 1 L, ajouter 100 mL de la solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) à l'aide du distributeur automatique (dispensette) ;
- Ajouter 100 mL de la solution d'amidon ;
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- Bien identifier la solution.

Réaction non catalysée

- Dans 5 erlenmeyers de 250 mL, ajouter 25 mL de la solution mère avec tampon à l'aide d'une pipette ;
- Ajouter ensuite les quantités de KI et H₂O rapportées au tableau 1 à l'aide des distributeurs automatiques. Identifier chaque erlenmeyer de façon appropriée ;
- Placer le premier erlenmeyer sous agitation magnétique et mesurer la quantité nécessaire de la solution de peroxyde d'hydrogène à l'aide du distributeur automatique ;
- Amorcer la réaction en versant rapidement la solution de peroxyde d'hydrogène dans l'erlenmeyer et démarrer immédiatement le chronomètre (ordinateur, téléphone ou autre). Arrêter le chronomètre lorsque la solution vire au bleu et prendre en note le temps à la seconde près ;
- Prendre en note la température de la solution après la réaction et procéder aux autres réactions ;
- Répéter toutes ces étapes 2 fois afin d'avoir les mesures en triplicata.

Réaction catalysée à température ambiante

- Procéder de la même façon que pour les réactions non catalysées, mais en utilisant la solution mère sans tampon ;
- Au moment de l'ajout du peroxyde d'hydrogène, ajouter simultanément la quantité de la solution d'acide nitrique ;
- Faire toutes les mesures en triplicata.

Réaction catalysée à basse température

- Préparer à l'avance les erlenmeyers 10 à 13 du tableau 1 en ajoutant 25 mL de la solution mère sans tampon ainsi que les quantités appropriées d'eau et de KI. Mettre ces erlenmeyers dans un bain de glace pendant au moins 15 à 20 minutes ;
- Placer dans un bain de glace les quantités nécessaires de peroxyde d'hydrogène et d'acide nitrique ;
- Toujours dans un bain de glace et sous agitation magnétique, procéder à chacune des réactions. Ajouter les solutions froides de H₂O₂ et HNO₃ et chronométrer la réaction. Prendre en note la température de la solution à la fin de la réaction ;
- Faire toutes les mesures en triplicata.

Analyse des résultats

Les données brutes récoltées dans ce laboratoire seront des temps de réaction. En ajoutant une petite quantité de thiosulfate à la réaction, on arrive à retarder l'apparition de I₂ et de la couleur bleue puisque l'iode moléculaire est immédiatement réduit en iodure. Afin d'évaluer la vitesse initiale de formation d'iode moléculaire $(d[I_2]/dt)_0$, il sera nécessaire de diviser la concentration de thiosulfate dans la solution par le temps de réaction pour obtenir une

vitesse de réaction qui a pour unité : $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$. Calculer ensuite l'incertitude associée à cette mesure en prenant bien soin de considérer toutes les sources d'erreur pertinentes.

Inclure un tableau avec les données brutes pour tous les échantillons

Matière à discussion...

Quelle approximation est-elle utilisée pour calculer le taux de formation initial d'iode ? Justifiez cette approximation dans votre discussion.

Déterminer l'ordre de réaction

Il faudra déterminer graphiquement l'ordre de réaction pour la réaction non catalysée par rapport à I^- et par rapport à H_2O_2 (à l'aide des mesures 1 à 5). En traçant le logarithme de la vitesse de réaction initiale en fonction du logarithme de la concentration d'un réactif (alors que l'autre reste constante), on obtiendra un graphique dont la pente correspond à l'ordre de réaction.

Rapporter les ordres de réaction et leurs incertitudes dans un tableau. Inclure aussi les deux graphiques qui permettent de déterminer ces ordres de réaction.

Calcul de la constante de vitesse k_{obs}

À l'aide des ordres déterminés précédemment écrire la loi de vitesse et déterminer la constante de vitesse k_{obs} pour les essais 1 à 5.

Rapporter la moyenne des 5 valeurs de k_{obs} , l'incertitude associée à cette valeur ainsi que la température.

Calcul des constantes de vitesse k_d et k_i

Déterminer la valeur de k_{obs} pour les échantillons 6 à 9 (réaction catalysée à température ambiante). Porter ensuite en graphique k_{obs} en fonction de la concentration d'ion H^+ et déterminer les valeurs de k_d et k_i . Faire la même opération pour extraire k_d et k_i à basse température (échantillons 10 à 13).

Rapporter les valeurs de k_d et k_i ainsi que leurs incertitudes pour les deux températures. Inclure aussi les graphiques qui ont permis d'extraire ces valeurs.

Matière à discussion...

Est-ce que les données confirment que l'ordre de réaction par rapport aux ions H^+ est de 1 ? Expliquer pourquoi.

Détermination de k_2

Tel que vu dans la section *théorie*, la constante k_i correspond en fait au produit k_2/K_a . Il sera donc impossible d'appliquer la relation d'Arrhenius directement sur k_i . En utilisant l'équation de van't Hoff ainsi que les valeurs de ΔH° et du pKa rapportées dans ce protocole, calculer K_a et déterminer k_2 pour les deux températures.

Rapporter la constante d'équilibre K_a ainsi que la constante de vitesse k_2 pour les deux températures.

Calcul de l'énergie d'activation

À l'aide de l'équation d'Arrhenius, il faudra déterminer l'énergie d'activation pour la réaction catalysée et la réaction non catalysée. Comme il n'y aura que deux températures (donc deux points), il est possible de le faire graphiquement ou mathématiquement. Dans les deux cas, il sera nécessaire de trouver une méthode pour évaluer l'incertitude sur l'énergie d'activation.

Rapporter les énergies d'activation pour le processus catalysé et non catalysé avec leurs incertitudes respectives.

Références

1. LEVINE, I. N., *Physical chemistry*; McGraw-Hill : 2008.
2. COPPER, C. L. ; KOUBEK, E. A Kinetics Experiment To Demonstrate the Role of a Catalyst in a Chemical Reaction : A Versatile Exercise for General or Physical Chemistry Students. *Journal of Chemical Education* **1998**, 75, 87.
3. EDWARDS, J., *Peroxide Reaction Mechanisms*; Interscience Publishers : 1962.
4. EVANS, M. G. ; URI, N The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO₂ radical. *Transactions of the Faraday Society* **1949**, 45, 224.