

CORRECTION

TP 9 : Cinétique de l'iodation de la propanone

Capacités expérimentales travaillées :

- Choisir une méthode de suivi cinétique tenant compte des propriétés des composés étudiés
- Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse
- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction

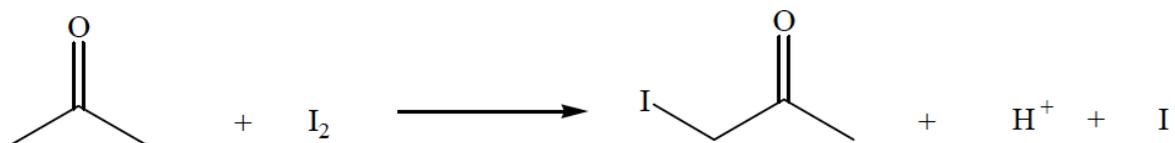
Fiches méthode à consulter :

- Verrerie en TP de chimie
- Spectroscopie UV-visible

La **propanone**, plus communément appelée **acétone**, est l'un des produits de synthèse les plus utilisés : elle sert notamment de solvant, d'additif dans les peintures ou encore d'intermédiaire de synthèse.

Afin, d'augmenter la réactivité de la propanone, on procède souvent à son halogénéation : en effet, un atome d'halogène présent dans la molécule peut être facilement substitué, par exemple par un groupe cyano -CN, ce qui confère à la molécule de nouvelles propriétés réactionnelles.

En milieu acide, il est possible de réaliser la mono-halogénéation d'une cétone. Dans le cas de la propanone, le bilan de la réaction est le suivant :



Objectif : Déterminer la loi de vitesse de la réaction d'iodation de la propanone

Document : Protocole permettant de déterminer la loi de vitesse

Au cours de cette expérience, plusieurs solutions vont être réalisées en modifiant les concentrations de propanone, d'acide et de diiode.

Solution	Propanone	Acide chlorhydrique
S1	20 mL à 2 mol.L ⁻¹	10 mL à 0,1 mol.L ⁻¹
S2	20 mL à 2 mol.L ⁻¹	10 mL à 0,05 mol.L ⁻¹
S3	20 mL à 1 mol.L ⁻¹	10 mL à 0,1 mol.L ⁻¹
S4	20 mL à 1 mol.L ⁻¹	10 mL à 0,05 mol.L ⁻¹

Le protocole est le suivant :

- Préparer une des solutions précédentes dans un bécher. Mettre sous agitation magnétique.
- Mesurer la température de la solution.
- Introduire 20 mL de solution de diiode (dans KI) à la concentration $c = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et **déclencher simultanément le chronomètre**.
- Agiter vigoureusement la solution.
- Après environ 5 secondes d'agitation, prélever le mélange réactionnel et l'introduire dans une cuve de spectrophotomètre.
- Démarrer un suivi cinétique en lançant le spectrophotomètre en "mode cinétique".

Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Justifier l'intérêt d'un suivi cinétique spectrophotométrique pour étudier cette réaction.
Avec la loi de Beer Lambert, il y a proportionnalité entre la concentration et l'absorbance.

$$A = \sum_i \epsilon_i l c_i$$

ϵ_i : Coefficient d'extinction molaire de l'espèce i en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ pour une longueur d'onde donnée

l : longueur de la cuve en cm

c_i : concentration de l'espèce i en $mol \cdot L^{-1}$

Il est donc possible de déterminer la concentration d'une espèce à tout moment.

Dans la suite, nous ferons l'hypothèse que cette réaction admet un ordre et que la loi de vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = k [C_3H_6O]^\alpha [H_3O^+]^\beta [I_2]^\gamma$$

Des tests préliminaires permettent de vérifier que la concentration en dihalogène n'a aucune influence sur la cinétique de la réaction, sauf dans des conditions de très forte acidité (ce qui n'est pas le cas ici).

2. En déduire une hypothèse sur l'ordre partiel par rapport au diiode.

On a un ordre partiel par rapport au diiode qui est égal à 0 puisqu'il n'influence pas la vitesse de la réaction.

3. A partir du protocole proposé dans le *document*, calculer les concentrations initiales en propanone, en acide et en diiode dans chacune des expériences :

On utilise la relation $C = \frac{n_{\text{introduit}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_{\text{initial}} V_{\text{prélevé}}}{V_{\text{total}}}$. (Attention aux chiffres significatifs ici)

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
$[C_3H_6O]_0$ (mol.L ⁻¹)	$\frac{2.0 \cdot 10^{-2} \cdot 2}{(20+10+20) \cdot 10^{-3}} = 8 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$
$[H_3O^+]_0$ (mol.L ⁻¹)	$\frac{1.0 \cdot 10^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{(20+10+20) \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$[I_2]_0$ (mol.L ⁻¹)	$\frac{1.0 \cdot 10^{-4} \cdot 2.0 \cdot 10^{-2}}{(20+10+20) \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

4. En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse apparente de la réaction.

On a :

- $[H_3O^+]_0 \gg [I_2]$,
- $[C_3H_6O]_0 \gg [I_2]$

Donc les concentrations en H_3O^+ et en C_3H_6O ne varient pas au cours de l'expérience.

la loi de vitesse $v = k [C_3H_6O]^\alpha [H_3O^+]^\beta [I_2]^\gamma$ peut donc s'écrire $v = k_{app} [I_2]^\gamma = k_{app} [I_2]^0$

Avec $k_{app} = k [C_3H_6O]^\alpha [H_3O^+]^\beta = \text{constante}$

Et d'après la question 2, $v = k_{app} [I_2]^0$

5. Intégrer la loi de vitesse dans ces conditions et décrire l'évolution temporelle de la concentration en diiode dans ce cas.

$$v = k_{app} [I_2]^0 = -\frac{1}{-1} \frac{d[I_2]}{dt}$$
$$\int_{[I_2]_0}^{[I_2](t)} d[I_2] = -k_{app} \int_0^t dt$$

Par intégration, on en déduit : $[I_2](t) = [I_2]_0 - k_{app} t$

6. Proposer une expression donnant l'évolution de l'absorbance de la solution au cours du temps.

D'après la loi de Beer Lambert, on sait que $A(t) = \epsilon l [I_2](t)$

Seul I_2 absorbe dans les U.V donc la loi de Beer Lambert est (pour une longueur d'onde choisie),

$$A = \epsilon_{I_2} l [I_2]$$

Donc on en déduit que $\frac{A(t)}{\epsilon l} = \frac{A_0}{\epsilon l} - k_{app} t$

$$A(t) = A_0 - k_{app} \epsilon l t$$

Soit $A(t) = A_0 - k_{app}' t$

avec $k_{app}' = k_{app} \epsilon l$

Travail pratique :

① Détermination de la longueur d'onde de travail

- Démarrage du spectrophotomètre :

Vérifier que le spectrophotomètre est relié à l'ordinateur. Allumer l'ordinateur et lancer l'application PRIMLIGHT. Attendre que le spectrophotomètre affiche « Liaison PC » : **Attention, ne pas toucher aux boutons du spectrophotomètre**, celui-ci s'allume automatiquement à l'ouverture du logiciel.

- Cliquer sur l'onglet Spectre.

- Faire le blanc en utilisant une cuve remplie d'eau distillée.

- Faire le spectre de la solution de diiode à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant la même cuve.

On utilise la même cuve pour faire le blanc et pour la mesure. Utiliser du papier microfibre absorbant pour sécher la cuve et ne pas la rayer. Bien faire passer le faisceau lumineux par les parties "non rayées" de la cuve et bien tenir la cuve par les parties rayées.

- Déterminer la longueur d'onde de travail λ_{max} . Pourquoi travaillera-t-on par la suite à cette longueur d'onde ?

On trouve $\lambda_{max} = 347 \text{ nm}$

L'idée est de travailler à la longueur d'onde pour laquelle on a le maximum de sensibilité entre l'absorbance mesurée et la concentration de l'échantillon (dA/dC maximum). On peut ainsi s'affranchir au maximum des bruits et des incertitudes dues à l'appareil.

- Cette longueur d'onde est-elle en accord avec la couleur de la solution ?

La longueur d'onde (347 nm) en elle-même ne nous donne pas un accord parfait avec la couleur de la solution qui est observée car elle n'est pas située dans le visible.

En revanche, quand on regarde le domaine d'absorption de I_2 , on observe que l'absorption se fait principalement dans le bleu violet. On a donc la couleur complémentaire qui est le jaune orangé.

- Calculer le coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} pour le diiode à cette longueur d'onde.

La longueur dont on s'intéresse est la longueur à l'intérieur de la cuve qui fait 1 cm

$$\epsilon_{max}(347 \text{ nm}) = \frac{A_{max}}{lc} = \frac{0.45}{1 \cdot 1.0 \cdot 10^{-4}} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

② Suivi cinétique de la réaction d'iodation de la propanone

- Préparer la solution de propanone à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la solution d'acide chlorhydrique à $0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par dilution des solutions disponibles.
- Préparer l'une des 4 solutions du document. Mettre sous agitation magnétique.
- Mesurer la température de la solution.
- Utilisation du logiciel PRIMLIGHT en mode « cinétique » :
Aller dans l'onglet « cinétique ». Prélever quelques mL de la solution préparée pour faire le blanc. Indiquer le temps désiré entre deux mesures. Dans cette expérience, on souhaite une mesure de l'absorbance A à la longueur d'onde λ_{max} **toutes les 3s**, pendant 150 s.
- Introduire 20 mL de solution de diiode (dans KI) à la concentration $c = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et **déclencher simultanément le chronomètre**.
- Agiter vigoureusement la solution.
- Après environ 5 secondes d'agitation, prélever le mélange réactionnel et l'introduire dans une cuve de spectrophotomètre.
- Démarrer un suivi cinétique en lançant le spectrophotomètre en "mode cinétique".

Pour les dilutions, il faut regarder le facteur de dilution

$$\frac{C_{mère}}{C_{fille}} = 2 \text{ dans les deux cas}$$

Donc il faut mettre 25 mL de la solution mère avec une pipette dans la fiole jaugée de 50 mL.

Lancer le chronomètre à l'instant $t=0$ quand on met en contact la solution de I_2 et la solution contenant l'acide et la propanone permet de remonter par la suite à l'absorbance initiale de la concentration initiale de diiode.

- A partir des résultats de cette expérience, tracer l'évolution temporelle de l'absorbance du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution étudiée.

Regarder dans PRIMLIGHT "tableau" puis enregistrer sous sous forme de texte puis ouvrir avec regressi

- Conclure sur l'ordre partiel par rapport au diiode et donner la valeur de k_{app} .

On obtient bien une droite donc on a bien une dégénérescence de l'ordre et un ordre 0 par rapport à I_2 .

- En mettant en commun les résultats de l'ensemble des groupes sur les différentes solutions 1 à 4, déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions H^+ et à la propanone.

On peut utiliser le fait que les constantes apparentes sont directement reliées à la concentration initiale en propanone et en acide.

De plus les concentrations en propanone et les concentrations en acide sont constantes au cours de la réaction donc on peut exprimer les k'_{app} en fonction des concentrations initiales.

$$\frac{k'_{app,1}}{k'_{app,3}} = \frac{k \ell [C_3H_6O]_{initiale,1}^\alpha [H_3O^+]_{initiale,1}^\beta}{k \ell [C_3H_6O]_{initiale,3}^\alpha [H_3O^+]_{initiale,3}^\beta} = \frac{[C_3H_6O]_{initiale,1}^\alpha}{[C_3H_6O]_{initiale,3}^\alpha} = \frac{(8 \cdot 10^{-1})^\alpha}{(4 \cdot 10^{-1})^\alpha} = \left(\frac{8}{4}\right)^\alpha = 2^\alpha$$

$$\ln\left(\frac{k'_{app,1}}{k'_{app,3}}\right) = \alpha \ln 2$$

$$\text{Donc } \alpha = \frac{\ln\left(\frac{k'_{app,1}}{k'_{app,3}}\right)}{\ln 2}$$

$$\frac{k'_{app,1}}{k'_{app,2}} = \frac{k \ell [C_3H_6O]_{initiale,1}^\alpha [H_3O^+]_{initiale,1}^\beta}{k \ell [C_3H_6O]_{initiale,2}^\alpha [H_3O^+]_{initiale,2}^\beta} = 2^\beta$$

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{k'_{app,1}}{k'_{app,2}}\right)}{\ln 2}$$

Expérimentalement, on trouve $\frac{k'_{app,1}}{k'_{app,2}}$ proche de 2, on en déduit donc que $\beta=1$.

- Calculer la valeur de la constante de vitesse pour cette réaction.

$$k'_{app,1} = k \ell [C_3H_6O]_1^\alpha [H_3O^+]_1^\beta$$

$$k = \frac{k'_{app,1}}{\ell [C_3H_6O]_1^\alpha [H_3O^+]_1^\beta} = 13.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme présentant la démarche suivie pour la détermination d'une loi de vitesse, répondant aux questions posées dans le sujet, exploitant vos résultats et répondant à la problématique posée. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu type pour un suivi cinétique

Réaction étudiée :

- Équation de la réaction étudiée
- Choix de la méthode pour le suivi cinétique : pourquoi un suivi spectrophotométrique ?
- Choix de la longueur d'onde de travail

Suivi cinétique

- Température de travail
- Concentration initiale en réactifs dans la solution de travail simplification de la loi de vitesse
- Hypothèse sur l'ordre partiel par rapport au diode
- Évolution de l'absorbance en fonction du temps dans le cadre de l'hypothèse
- Courbe permettant de vérifier l'ordre partiel par rapport au diode

Résultats et exploitation

- Conclusion sur l'ordre partiel par rapport au diiode
- Mise en commun des résultats : détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions H^+ et à la propanone
- Détermination de la constante de vitesse

Conclusion sur la loi de vitesse pour la réaction étudiée