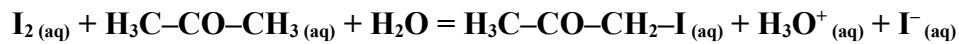


## TP S1.4 : Cinétique de l'iodation de la propanone suivie par spectrophotométrie

### 1. But du TP

Déterminer les ordres partiels des réactifs : p du diiode ( $I_2$ ) et q de la propanone  $H_3C-CO-CH_3$  (notée P par la suite), ainsi que l'ordre partiel r de l'ion oxonium  $H_3O^+$  pour la réaction en solution aqueuse :



Le diiode absorbe dans le visible (couleur jaune/brun), sa concentration peut être suivie au cours du temps par spectrophotométrie, on travaillera à la longueur d'onde 400 nm pour laquelle le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon(I_2) = 4,0 \cdot 10^3 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 2. Étude de la réaction

On réalise trois séries de mesures en relevant en fonction du temps ( $\Delta t = 20 \text{ s}$  pendant 300 s) l'absorbance A pour  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , des mélanges  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  ci-dessous.

On dispose des solutions suivantes :

- solution a : solution d'acide sulfurique ( $SO_4^{2-}, 2 H_3O^+$ ) (diacide fort) à  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution I : solution de diiode à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution P : solution de propanone à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Avant de préparer les solutions  $S_i$ , régler le spectrophotomètre sur 400 nm et faire le zéro avec la solution de propanone comme référence. Noter la température de la solution.

Faire un tableau à 4 colonnes : **t(s)**, **A1**, **A2**, **A3** que l'on complétera au fur et à mesure avec les résultats des trois séries d'expériences pour les mêmes intervalles de temps.

On réalise successivement les mélanges  $S_i$ , en respectant les proportions définies ci-dessous :

Volume (mL)	P	a	eau	I (en dernier)
$S_1$	20,0	10,0	0	20,0
$S_2$	20,0	5,0	5,0	20,0
$S_3$	10,0	10,0	10,0	20,0

- **P**, **a** et **l'eau** sont introduits à l'aide de pipettes jaugées dans un **premier** bécher ;
- **I** est introduit à l'aide d'une pipette jaugée de 20,0 mL dans un **second** bécher ;
- **Les deux béchers sont mélangés en déclenchant le chronomètre ( $t_0 = 0 \text{ s}$ ) ;**
- Après avoir bien homogénéisé le mélange, une partie est transférée dans la cuve de mesure en plastique ( **$l = 1,0 \text{ cm}$** ) que l'on introduit dans le spectrophotomètre (FAIRE ATTENTION AU BON POSITIONNEMENT DES FLÈCHES) et on commence les mesure d'absorbance pour  $t = 20 \text{ s}$  toutes les 20 s jusqu'à 240 s. **Rappel :  $u(A)/A = 2 \%$  (gaussienne).**

### 3. Détermination expérimentale et étude théorique préliminaires (à faire avant le TP)

- 1°) Justifier le choix de la longueur d'onde pour effectuer le suivi cinétique.
- 2°) En utilisant les informations du 1. écrire la loi de vitesse de la réaction.  $\text{H}_3\text{O}^+$  sera considéré comme un facteur cinétique de la réaction et  $\text{H}_2\text{O}$  est le solvant.
- 3°) Calculer la concentration initiale  $[\text{I}_2]_0$  identique dans les trois mélanges.
- 4°) Faire un tableau pour chaque expérience regroupant les concentrations initiales apportées dans les mélanges de la propanone et des ions oxonium ( $[\text{P}]_0$  ;  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ ). Montrer que quel que soit le mélange, ces deux espèces sont toujours en large excès.
- 5°) Dédire de la question précédente en appliquant une dégénérescence de l'ordre l'expression simplifiée de la vitesse de la réaction ci-dessous :

$$v = k' [\text{I}_2]^p \text{ en notant la constante de vitesse apparente : } k' = k [\text{P}]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

- 6°) Montrer que si la réaction est d'ordre nul par rapport au diiode ( $p = 0$ ), on obtient une fonction affine  $[\text{I}_2] = f(t)$  dont on donnera l'équation. Quelle est l'unité de  $k'$  ?
- 7°) À l'aide de la loi de Beer-Lambert montrer que la fonction  $A = f(t)$  est affine et quelle vérifie l'équation où on reconnaît la longueur de la cuve  $l$ , l'absorbance à l'instant initial  $A_0$  et le coefficient d'absorption molaire du diiode  $\epsilon(\text{I}_2)$  :

$$A = A_0 - \epsilon(\text{I}_2) \times l \times k' \times t = y_0 + (\text{pente}) \times t \quad ; \text{ exprimer } A_0$$

- 8°) Exprimer  $k'$  en fonction de la pente du graphe  $A = f(t)$ , de  $l$  et de  $\epsilon(\text{I}_2)$ . Vérifier que vous trouvez la bonne unité pour  $k'$  ?

### 4. Exploitations des mesures

- 1°) En utilisant python créez 4 np.array ( $t$  ;  $A_1$  ;  $A_2$  ;  $A_3$ ) et tracez sur le même graphe les trois séries de points avec des couleurs différentes. Tracer les barres d'incertitude élargie.
- 2°) On devrait obtenir des droites, déterminez par régression linéaire leur équation et faites les apparaître sur le graphe du 1°), affichez leur pente et leur ordonnée à l'origine.
- 3°) Comment devrez être les valeurs des ordonnées à l'origine des trois modèles ? Est-ce le cas ? Pourquoi ? Calculez la valeur théorique de  $A_0$  pour le  $[\text{I}_2]_0$  trouvé précédemment.
- 4°) Déterminez à partir des valeurs des pentes pour les trois expériences les différentes valeurs de  $k'$ . Que constate-t-on ?
- 5°) Écrire un système de trois équations à partir des valeurs numériques de  $k'$ ,  $[\text{P}]_0$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$  dans chacune des trois expériences. Résoudre le système pour déterminer les ordres partiels  $q$  et  $r$  (on prendra des valeurs entières comme résultat de ces ordres partiels).
- 6°) Calculez pour chaque équation la valeur de la constante de vitesse  $k$  ; précisez son unité. Calculez enfin sa valeur moyenne.
- 7°) On a dit que cette réaction, est auto-catalysée, comment peut-on justifier cette affirmation ?