



## DM7 | Cinétique chimique

**à rendre le lundi 10 mars**

Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence Creative Commons "Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International".



Un DM est un entraînement et n'est pas noté : travailler avec vos **cours**, vos **fiches** et les **TDs** est fortement recommandé.

Réfléchir à plusieurs est une bonne idée **après** un premier travail de réflexion personnel.

En cas de besoin, n'hésitez pas à me poser des questions, à la fin d'un cours ou par mail.

**Comment avez-vous travailler pour ce devoir maison :**

Mon nom et prénom : .....

- Seul ;
- Avec l'aide d'un ou deux camarades (nom.s/prénom.s) :

.....

- Avec l'aide de mon cours ;
- Avec l'aide d'internet.

Combien de temps j'ai passé sur le DM : .....

**Méthode de travail**

Je fais le DM en fonction de mon temps et de comment je me sens à l'aise :

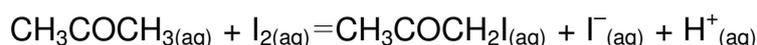
- Je ne suis pas encore à l'aise avec ce chapitre : **questions 4 à 8**
- Je suis assez à l'aise mais je manque de temps : **questions 4 à 10**
- J'ai du temps et je suis à l'aise : **tout le sujet**

**Exercice 1 : Cinétique de l'iodation de la propanone**

La propanone, plus communément appelée acétone est l'un des produits les plus synthétisés actuellement. Ses utilisations sont nombreuses : solvant, additif dans les peintures, intermédiaire de synthèse...

Afin d'augmenter la réactivité de la propanone, on procède souvent à son halogénéation : en effet, un atome d'halogène (ici d'iode) présent dans la molécule peut être facilement substitué par un groupe hydroxyle –OH ou un groupe cyano –CN, qui confèrent à la molécule des propriétés réactionnelles nouvelles.

L'iodation de la propanone a pour équation bilan :



La cinétique de cette réaction est réalisée par un suivi en spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

## 1 Spectrophotométrie, loi de Beer-Lambert

Parmi les espèces chimiques intervenant dans la réaction de l'iodation de la propanone, seul le diiode  $I_2$  est coloré, jaune en solution. La réaction sera suivie en mesurant l'absorbance  $A$  de la solution au cours du temps.

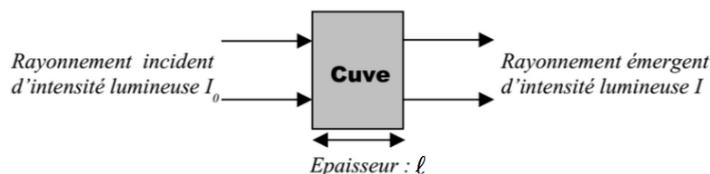
On rappelle la loi de *Beer-Lambert* donnant l'absorbance d'une solution à la concentration  $C$  placée dans une cuve à faces parallèles d'épaisseur  $\ell$  :

$$A = \varepsilon_\lambda \times \ell \times C$$

où  $\varepsilon_\lambda$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce colorée à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Nous cherchons à démontrer cette loi.

Soit  $I_0$  l'intensité lumineuse d'un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  à l'entrée de la cuve de longueur  $\ell$  contenant le diiode à la concentration  $C$  dans un solvant non absorbant (ici l'eau). Soit  $I$  l'intensité à la sortie de la cuve.



Lors de la traversée d'une tranche d'épaisseur  $dx$ , la variation de l'intensité lumineuse  $dI$  est proportionnelle :

↪ à l'intensité lumineuse incidente  $I(x)$  ;

↪ à l'épaisseur  $dx$  ;

↪ à la concentration de l'espèce absorbante  $C$  :

$$dI = -aI(x)C dx$$

où  $a$  est une constante de proportionnalité.

① Justifier le signe  $-$  de l'équation précédente.

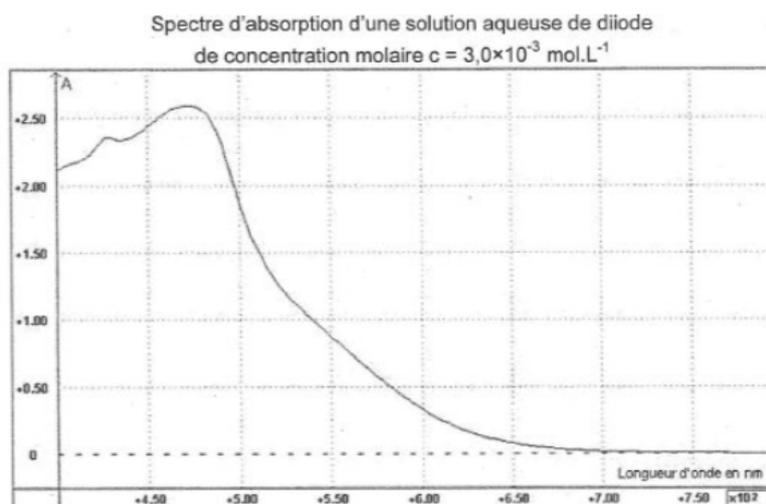
② Résoudre l'équation différentielle précédente.

L'absorbance est définie par :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

③ Exprimer l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur de la cuve  $\ell$ , de la concentration  $C$  et de  $\varepsilon = \frac{a}{\ln(10)}$ . Ceci constitue la loi de Beer-Lambert.

④ Comment choisir la longueur d'onde de travail ?



⑤ Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

## Loi de vitesse de la réaction

L'objectif de l'exercice est de déterminer si la réaction d'iodation de la propanone est catalysée par les ions  $H^+$ . Nous admettons que la vitesse peut s'écrire :

$$v = k[I_2]^\alpha [CH_3COCH_3]^\beta [H^+]^\gamma$$

avec

- ↪  $\gamma = 0$  si la réaction n'est pas catalysée par les ions  $H^+$  (ceux ci n'interviendront alors pas dans le mécanisme réactionnel) ;
- ↪  $\gamma \neq 0$  si la réaction est catalysée par les ions  $H^+$  (ceux ci interviendront alors dans le mécanisme réactionnel).

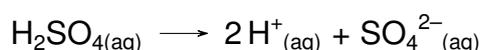
Pour déterminer les ordres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , nous réalisons trois expériences.

## Protocole expérimental

Trois solutions sont préparées dans des fioles jaugées de 100 mL :

- ↪ **fiole n° 1** : 5,0 mL de propanone, 5,0 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , et de l'eau distillée pour compléter jusqu'à 100 mL ;
- ↪ **fiole n° 2** : 2,5 mL de propanone, 5,0 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , et de l'eau distillée pour compléter jusqu'à 100 mL ;
- ↪ **fiole n° 3** : 5,0 mL de propanone, 10,0 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , et de l'eau distillée pour compléter jusqu'à 100 mL ;

L'acide sulfurique permet d'apporter des ions  $H^+$  dans le milieu réactionnel suivant la réaction totale :



Nous préparons aussi trois béchers de 150 mL contenant chacun 10,0 mL d'une solution de diiode  $I_2$  à  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

À  $t = 0$ , le contenu de la fiole n° 1 est versé dans un bécher contenant la solution de diiode. On maintient ensuite une agitation régulière du milieu réactionnel et une température constante à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

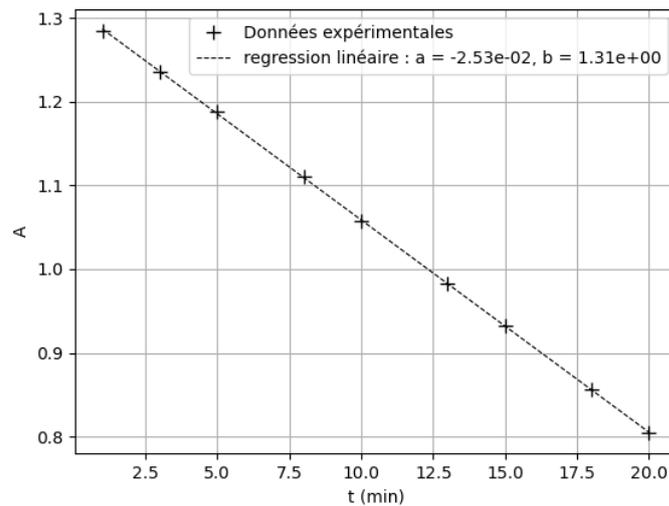
La même expérience est ensuite réalisée avec les fioles n° 2 et n° 3.

## Résultats expérimentaux

On trace pour chaque expérience différentes courbes présentées ci-dessous :

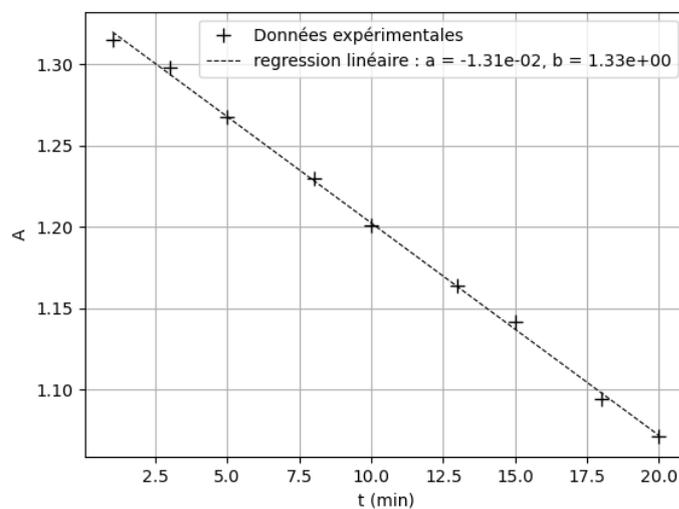
### Expérience de la fiole n° 1 :

t(min)	1	3	5	8	10	13	15	18	20
A	1,284	1,236	1,188	1,11	1,058	0,983	0,932	0,856	0,804
ln A	0,250	0,212	0,172	0,104	0,056	-0,017	-0,070	-0,155	-0,218
$\frac{1}{A}$	0,779	0,809	0,842	0,901	0,945	1,017	1,073	1,168	1,244



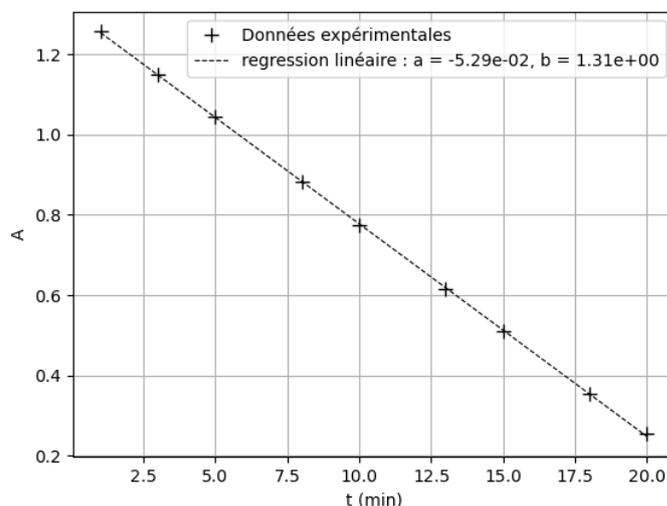
### Expérience de la fiole n° 2 :

t(min)	1	3	5	8	10	13	15	18	20
A	1,315	1,298	1,268	1,23	1,201	1,164	1,142	1,094	1,071
ln A	0,274	0,261	0,237	0,207	0,183	0,152	0,133	0,090	0,069
$\frac{1}{A}$	0,760	0,770	0,789	0,813	0,833	0,859	0,876	0,914	0,934



## Expérience de la fiole n° 3 :

t(min)	1	3	5	8	10	13	15	18	20
A	1,256	1,15	1,043	0,881	0,775	0,614	0,511	0,354	0,254
ln A	0,228	0,140	0,042	-0,127	-0,255	-0,488	-0,671	-1,038	-1,370
$\frac{1}{A}$	0,796	0,870	0,959	1,135	1,290	1,629	1,957	2,825	3,937



## Détermination de la loi de vitesse

Nous admettons que les concentrations initiales pour l'expérience n° 1 sont :  $[I_2]_{0,1} = 4,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{0,1} = 6,2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_{0,1} = 1,8 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

⑥ En déduire les concentrations initiales pour les expériences n° 2 et n° 3. Regrouper les valeurs numériques pour les trois expériences dans un tableau.

⑦ Justifier qu'il y ait dégénérescence d'ordre. Simplifier la loi d'ordre.

⑧ Dans l'hypothèse où  $\alpha = 0$ , exprimer l'absorbance  $A$  en fonction du temps  $t$ . En déduire que la réaction est d'ordre  $\alpha = 0$  à l'aide des résultats de l'expérience n° 1.

⑨ À l'aide des résultats des expériences n° 2 et n° 3, montrer que les ordres partiels par rapport à la propanone et à l'ion  $\text{H}^+$  sont  $\beta = 1$  et  $\gamma = 1$ .

⑩ Est-il possible de déterminer la constante de vitesse  $k$  ? Justifier.