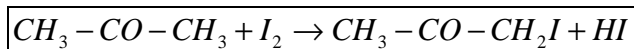


Etude cinétique par mesure d'absorbance

Principe

On étudie la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone dont le bilan s'écrit :



La réaction est réalisée en milieu acide de façon à ce qu'elle soit catalysée, et les études montrent que sa vitesse dépend de la concentration en protons solvatés dans ce milieu $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

La loi de vitesse s'écrit : $v = k[\text{I}_2]^\alpha [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\beta [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma$.

➤ On désire déterminer les ordres partiels α , β , γ (ordres entiers) et la constante de vitesse k .

Pour cela, on utilise le fait que le diiode I_2 en solution absorbe dans l'UV proche et le visible : on suit en fonction du temps l'absorbance du milieu réactionnel à une longueur d'onde déterminée.

On réalise à température ambiante trois expériences successives à partir de mélanges en proportions différentes de propanone ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$) de diiode (I_2) d'acide chlorhydrique et d'eau distillée.

Pour réaliser ces mélanges, vous avez plusieurs burettes à votre disposition contenant une des solutions suivantes :

- diiode à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- propanone à 4 mol.L^{-1}
- acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1}
- eau distillée

Pour chacun des mélanges on suit l'absorbance A en fonction du temps à la longueur d'onde $\lambda = 440 \text{ nm}$ à l'aide d'un **spectrophotomètre** (voir la notice et l'annexe pour comprendre le fonctionnement de l'appareil et le principe de la spectrophotométrie).

La grandeur mesurée A est directement proportionnelle à la concentration instantanée du diiode (seule espèce qui absorbe dans la solution) suivant la **relation de Beer-Lambert** : $A = \varepsilon_{\text{I}_2} \ell [\text{I}_2]$ (A non dimensionnée) où ℓ est la longueur de la cuve ($\ell = 1 \text{ cm}$) et ε_{I_2} ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) le coefficient d'absorption molaire (qui dépend de la solution, de la température, de la longueur d'onde utilisée).

Etude expérimentale

➤ Manipulation 1 : Détermination de ε_{I_2} à $\lambda = 440nm$

- Vous disposez de plusieurs cuves permettant d'accueillir les différents mélanges (Ne pas utiliser deux fois la même cuve - les cuves seront rincées à l'eau distillée à la fin des manipulations).

Prendre soin de bien respecter le sens passant des cuves et d'éviter de salir ses faces passantes.

- En suivant attentivement les indications de la notice, régler le zéro de l'appareil (on dit qu'on fait « le blanc ») pour la longueur d'onde de travail ($\lambda = 440nm$).

- Une fois cette opération réalisée (et vérifier par le professeur), remplir une cuve du spectrophotomètre de la solution de I_2 de concentration connue ($10^{-3} mol.L^{-1}$) et mesurer son absorbance à $440nm$.

On en déduit $\varepsilon_{I_2} = \frac{A}{[I_2]\ell}$.

➤ Manipulation 2 : Préparation des trois mélanges

- Réaliser dans des béchers les trois solutions suivantes (ne pas oublier de les numéroter) :

(1) $5cm^3$ de propanone + $5cm^3$ d'acide + $5cm^3$ d'eau distillée

(2) $2,5cm^3$ de propanone + $5cm^3$ d'acide + $7,5cm^3$ d'eau distillée

(3) : $5cm^3$ de propanone + $2,5cm^3$ d'acide + $7,5cm^3$ d'eau distillée

La réaction s'amorçant en présence du diiode, l'ajout du diiode ne doit être fait qu'au dernier moment.

➤ Manipulation 3 : Ajout du diiode et mesure de l'absorbance en fonction du temps

- Pour cela, il faut prélever la quantité indiquée de diiode pour chaque mélange (voir ci-dessous) dans un bécher que l'on verse ensuite au reste du mélange en déclenchant simultanément le chronomètre. Puis, toujours le plus rapidement possible, remplir la cuve du spectrophotomètre et relever la première mesure de l'absorbance A en notant la date t correspondante (voir le tableau ci-dessous).

Les mesures de A seront faites ensuite :

- toutes les 5 s en prenant environ 8 points pour le mélange (1)

- toutes les 10 s en prenant environ 8 points pour les mélanges (2) et (3)

mélange (1) = (1) + $10cm^3$ de diiode

mélange (2) = (2) + $10cm^3$ de diiode

mélange (3) = (3) + $10cm^3$ de diiode

A_1									
t (s)									

A_2									
t (s)									

A_3									
t (s)									

Exploitation des résultats

➤ Détermination de α

- Calculer les concentrations initiales notées $[]_0$ de chacun des réactifs dans les mélanges 1, 2 et 3.

En déduire que, quel que soit le mélange considéré, on a dégénérescence de l'ordre, si bien que la vitesse de réaction n'est sensible qu'à la concentration en diiode :

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{1}{\ell \varepsilon_{I_2}} \frac{dA}{dt} = k'[I_2]^\alpha \quad \text{avec} \quad k' = k[CH_3COCH_3]_0^\beta [H_3O^+]_0^\gamma \quad \text{constante de vitesse apparente.}$$

- Tracer les courbes $A = f(t)$ pour chacun des mélanges. A partir de ces courbes, modéliser, dans les trois cas, la forme de l'équation $A = f(t)$ puis en déduire la forme de l'équation $[I_2] = f(t)$.

Montrer que cette équation est caractéristique d'un ordre 0 par rapport au diiode.

- Comment s'écrit alors la vitesse de réaction en fonction des concentrations initiales de propanone et d'acide ?

➤ Détermination de β

En comparant les concentrations initiales de propanone et d'acide et les pentes des courbes $A = f(t)$ pour les mélanges 1 et 2, estimer β .

➤ Détermination de γ

En comparant les concentrations initiales de propanone et d'acide et les pentes des courbes $A = f(t)$ pour les mélanges 1 et 3, estimer γ .

➤ Détermination de k

Calculer k pour chacune des expériences. En déduire une valeur moyenne de k . Attention à l'unité de la constante de vitesse k .