



Cinétique d'ioduration de l'acétone en milieu acide

Spectrophotométrie

Cinétique de la réaction du 2,4-dinitrochlorobenzène sur la pipéridine

Conductimétrie

● La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

1. Cinétique d'ioduration de l'acétone en milieu acide

1.1 Principe



Problématique :
Quelle est la loi cinétique de la réaction suivante qui est catalysée en milieu acide ?

$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{I}_2 \xrightarrow[\text{H}^{\oplus}]{k} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{I} + \text{HI}$$

Modèle proposé : Il est fait l'hypothèse que la vitesse de disparition du diiode s'écrit sous la forme suivante :

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^p \cdot [\text{I}_2]^q \cdot [\text{H}^+]^r$$

Questions préparatoires :

- 1 : I₂ est une espèce colorée. Proposer une méthode de suivi temporel de sa concentration et envisager les réglages préliminaires à effectuer.
- 2 : Est-il possible d'utiliser la méthode intégrale (hypothèse sur l'ordre puis intégration) avec une loi de ce type ? Sinon, proposer des conditions opératoires pour simplifier cette loi et envisager son intégration.
- 3 : Si $k_{\text{app}} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^p \cdot [\text{H}^+]^r$, combien de mesures de k_{app} sont nécessaires pour les inconnues de cette équation ?
- 4 : Comment doser l'ammoniac en solution ?

1.2 Expérience

Préparation des solvants :

- Dans trois fioles jaugées de 100 mL remplies à moitié avec de l'eau permutée, préparer les solutions suivantes en introduisant dans l'ordre : l'acide sulfurique, puis, après avoir mélangé, la solution d'acétone :

Solution	Volume d'acide sulfurique $0,250 \text{ mol L}^{-1}$	Volume d'acétone $1,40 \text{ mol L}^{-1}$
1	10,00 mL	10,00 mL
2	20,00 mL	10,00 mL
3	20,00 mL	15,00 mL

- Homogénéiser les solutions, compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée et homogénéiser à nouveau.
- Choisir la longueur d'onde de travail pour la mesure d'absorbance du diiode en solution.
- Faire le zéro du spectrophotomètre.
- Mesurer l'absorbance d'une solution de diiode à $6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans KI à 10 % dans le but de déterminer le coefficient d'absorption molaire du diiode à cette longueur d'onde.

Mesure avec la solution 1 :

- Prélever 5,00 mL de la solution de diiode à $1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et l'introduire dans un becher de 150 mL muni d'une agitation.
- En déclenchant le chronomètre, introduire la solution 1 dans un becher.
- Au bout d'une minute, préparer la cuve en la rinçant deux fois avec la solution à introduire, puis en la remplissant.
- Mesurer alors l'absorbance de la solution 1 à $t = 2 \text{ min}$.

●* **Entre les mesures, laisser le couvercle du compartiment ouvert pour éviter que la température n'augmente et sortez la cuve.**

- Toutes les 2 minutes, réintroduire la cuve dans le spectrophotomètre et mesurer son absorbance pendant 25 min.

Mesure avec les solutions 2 et 3 :

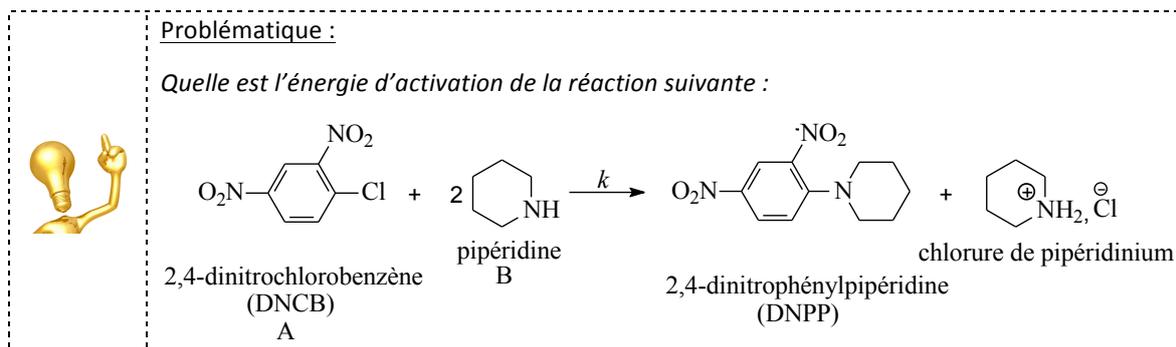
- Répéter le travail réalisé avec la solution 1 avec les solutions 2 et 3. On introduira systématiquement la même quantité de diiode que celle utilisée pour la solution 1.

1.3 Exploitation

- ✓ Avec les résultats obtenus au cours de la première expérience, tester plusieurs ordres partiels entiers pour I_2 . Conclure quant à la valeur la plus pertinente.
- ✓ Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente pour chacune des trois expériences.
- ✓ En déduire les ordres partiels restants et la constante de vitesse de la réaction à la température de la pièce.

2. Cinétique d'une substitution sur cycle benzénique

2.1. Principe



Le solvant de la réaction est l'éthanol.

Modèle proposé : On fait l'hypothèse d'un ordre pour chacun des deux réactifs.

Questions préparatoires :

- 1 : Quelle technique semble adaptée au suivi cinétique de cette réaction ?
- 2 : Comment détermine-t-on la valeur d'une énergie d'activation ?
- 3 : Comment déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température T et valider l'hypothèse d'ordre ?

2.2. Expérience

La salle contient des bains thermostatés déjà réglés sur 20 °C ou 35 °C. L'étude sera donc réalisée par un groupe à 20 °C et par un autre à 35 °C avant de partager les résultats.

- Préparatifs :
 - Pour étalonner le conductimètre à la température de l'expérience, il est nécessaire d'amener la solution étalon de chlorure de potassium à 0,100 mol.L⁻¹ à la température de l'expérience. Pour cela, placer cette solution dans un erlenmeyer lesté de 250 mL plongeant dans le bain thermostaté.
 - Pour mimer la solution obtenue au bout d'un temps infini, en supposant une conversion totale des réactifs, introduire une solution de chlorure de pipéridinium à la concentration molaire de 0,0100 mol.L⁻¹ dans un second erlenmeyer lesté de 250 mL plongeant dans le bain thermostaté.
 - La réaction va être réalisée dans le *bécher* thermostaté relié au *bain* thermostaté. Les réactifs doivent d'abord être amenés séparément à la température de l'expérience pour que leur mélange ne modifie pas la température. Ce n'est qu'à l'instant t = 0, que les deux solutions des réactifs seront mélangées.
 - Introduire 50,00 mL de solution de DNCB à 0,0200 mol.L⁻¹ dans le becher thermostaté de 250 mL, maintenu fermement par des pinces. Introduire un petit turbulent et lancer l'agitation.
 - Dans un troisième erlenmeyer lesté de 250 mL, introduire 50,00 mL de solution de pipéridine à 0,0400 mol.L⁻¹ (sans turbulent). Placer cet erlenmeyer dans le bain thermostaté.
- Pendant que les températures se stabilisent dans les différents contenants :
 - Installer le conductimètre et la cellule de conductimétrie dans le *bécher* thermostaté.
 - Régler l'ordinateur pour une acquisition automatique de la conductivité pendant la durée de l'expérience (voir protocole spécifique plus loin).
- Quand l'équilibre thermique est atteint :
 - Relever la température □ de la solution de chlorure de potassium et régler le conductimètre.

Attention de bien rincer à l'éthanol et sécher la cellule de conductimétrie entre deux mesures.

- Mesurer la conductivité σ_{\square} , puis celle de la solution de DNCB σ_i .
- A l'instant t = 0, lancer l'acquisition (voir ci-dessous) en même temps que vous transvaserez la solution de pipéridine dans le bécher thermostaté contenant déjà la solution de DNCB. L'agitation sera maintenue tout au long de la prise de mesure.

Relever, pendant 30 min, la conductivité de la solution toutes les minutes.

Laver (eau + savon), rincer (eau puis acétone) et sécher les erlenmeyers et le bécher thermostaté (attention à la casse !!!!)

2.3. Exploitation des résultats

- ✓ Exprimer la conductivité de la solution comme une fonction linéaire de l'avancement volumique.
- ✓ Que vaut la conductivité σ_{\square} au bout d'un temps infini, la réaction étant supposée totale.
- ✓ Intégrer la loi de vitesse et montrer que :

$$\frac{1}{\sigma_{\infty} - \sigma} - \frac{1}{\sigma_{\infty}} = \alpha t$$

où le coefficient α sera exprimé en fonction de la constante de vitesse et des conductivités ioniques molaires des ions.

- ✓ Valider l'hypothèse sur l'ordre.
- ✓ Déterminer l'énergie d'activation.

PROTOCOLE D'ACQUISITION AUTOMATISEE DE LA CONDUCTIVITE PILOTEE PAR LE LOGICIEL GRAPH2D

CONNEXION DU CONDUCTIMÈTRE À L'ORDINATEUR

Ouvrir le logiciel **Graph 2D** : la fenêtre Tableau est active.

Dans la barre de menu, cliquer sur l'icône représentant des **outils**.

- a. Cliquer sur l'icône représentant des **thermomètres** ;
- b. Sélectionner l'appareil utilisé dans la fenêtre où apparaît « pH-mètre... ». Choisir : Jenway.
- c. Valider en cliquant sur « ✓ ».

REGLAGE ET TESTS DU FONCTIONNEMENT DE L'ACQUISITION :

1. Cliquer sur « **GO** » (si une valeur s'affiche dans la colonne **A** l'effacer) ;
2. Sélectionner l'intervalle de mesure $\Delta t = 60$ s avec l'ascenseur horizontal situé à droite du bouton **mesure**.

Afin de vérifier que l'acquisition automatique est correctement programmée, vous allez effectuer un essai sur la solution contenue dans le bécher thermostaté en procédant comme suit. Attention de vérifier avant de lancer une acquisition que la première case du tableau est activée (c'est-à-dire entourée de pointillés, et surtout pas mise en surbrillance en bleu foncé).

3. Cliquer sur **mesure** pour déclencher l'acquisition ($t = 0$) : le logiciel interroge le conductimètre tous les Δt en écrit dans la première colonne la valeur obtenue.
4. Pour arrêter l'acquisition cliquer sur **arrêter** (et **NON** sur STOP car ce bouton sert à mettre fin à la liaison entre l'appareil et l'ordinateur : il faut alors tout reprendre depuis le début).
5. Après le test, supprimer le contenu des cellules, et s'assurer que la première cellule en haut à gauche est de nouveau activée.

Le dispositif est alors prêt pour le suivi de l'expérience. Le mélange des solutions de réactifs correspondra à l'instant $t = 0$. C'est alors qu'il faudra déclencher l'acquisition.

ACQUISITION REELLE :

1. Cliquer sur **mesure** au moment de mélanger les réactifs. La conductivité s'affiche tous les Δt dans une colonne.
2. Au bout des 30 minutes d'acquisition, l'arrêter avec le bouton **arrêter**.
3. Enregistrer les données : nommer votre fichier en y indiquant votre (vos) nom(s).
4. Nommer la colonne en cliquant avec le bouton gauche de la souris sur la cellule supérieure de la colonne (sigma par exemple).
5. Pour associer à chaque valeur son temps :
 - a. Nommer la colonne **B**, « **t** » et indiquer son unité.
 - b. Rentrer dans la colonne **B** les trois premières valeurs numériques de **t** : **0**, **60** et **120**.
 - c. Sélectionner autant de cellules dans la colonne **B** que de valeurs dans la colonne **A** (y compris les trois premières valeurs entrées manuellement) ;
 - d. Cliquer droit avec la souris et sélectionner « **Série** » : la colonne **B** « temps » se remplit automatiquement.

ATTENTION : Après chaque traitement de données procéder à un enregistrement.