

Cinétique chimique suivie par spectrophotométrie

Action du diiode sur la propanone (acétone)

par Catherine BAILLET et Marianne HANAUER
E.N.C.P.B. - 11, rue Pirandello - 75013 Paris

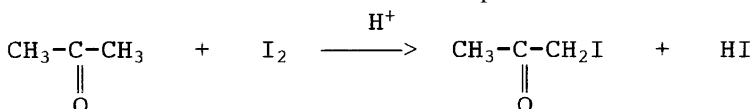
Cet article est un texte de Travaux Pratiques proposé à des élèves préparant un Brevet de Techniciens Supérieurs Chimistes dans le cadre du cours Informatique : acquisition de données par ordinateur. L'intérêt est de pouvoir réaliser et traiter rapidement plusieurs acquisitions courtes, pour connaître les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs.

Les élèves, en moins d'une heure, comprennent l'influence des concentrations des différents réactifs sur la cinétique d'une réaction chimique.

Bien sûr, il est possible de réaliser cette manipulation sans ordinateur, mais il faudra alors modifier les concentrations des réactifs pour que la durée de la cinétique soit plus longue et les élèves devront entrer les données dans leur calculatrice pour effectuer la modélisation des courbes demandées.

1. PRINCIPE

La réaction est effectuée en milieu acide (acide chlorhydrique), pour éviter les substitutions ultérieures qui pourraient conduire à la formation d'iodoforme CHI_3 , précipité jaune cristallin. Le diiode est rendu soluble dans une solution d'iodure de potassium KI.



Temps	[Propanone]	$[\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-]$	$[\text{I}_2]$	Absorbance
0	en excès	en excès	a_0	$A_0 = \epsilon a_0 l$
t	en excès	en excès	x	$A = \epsilon x l$
∞	en excès	en excès	0	$A_\infty = 0$

La solution initialement jaune, de la couleur du diiode, devient progressivement incolore du fait de la disparition de celui-ci. La cinétique peut donc être suivie par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 350$ nm, la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption du diiode.

La solution n'étant pas trop concentrée en diiode, la loi de Beer-Lambert peut être appliquée : $A = \epsilon \times x \times l$

ϵ : coefficient d'absorption molaire,

x : concentration molaire de la solution en diiode,

l : longueur de la cuve.

L'absorbance A , mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre, est proportionnelle à la concentration molaire x en diiode en solution.

Vitesse de réaction

La vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k_0 [I_2]^\gamma [\text{propanone}]^\alpha [H_3O^+]^\beta$$

Le but de la manipulation est de montrer que $\gamma = 0$ par rapport à $[I_2]$ et de déterminer l'ordre de la réaction α par rapport à $[\text{propanone}]$ et β par rapport à $[H_3O^+]$.

Expérimentalement, on choisit des concentrations telles que :

$$[H_3O^+] \gg [I_2] \quad \text{et} \quad [\text{propanone}] \gg [I_2]$$

Il y a donc dégénérescence de l'ordre global.

Si $\gamma = 0$: $v = k [I_2]^0 = - [I_2]/dt$, en posant :

$$k = k_0 [\text{propanone}]^\alpha [H_3O^+]^\beta.$$

En intégrant cette équation, on obtient : $[I_2] = [I_2]_0 - k t$.

L'absorbance de la solution doit donc suivre une relation de la forme : $A = A_0 - K t$, droite de pente K , en posant $K = k/\epsilon l$.

2. MONTAGE

Le spectrophotomètre utilisé (Philips Visible UNICAM) possède une sortie analogique qui délivre une tension continue comprise entre 0 et 1 V. Si $A = 0$, $U = 0$ V ; si $A = 2$, $U = 1$ V.

a - Relier la sortie analogique à l'entrée EA6 (0 V, 1 V) d'Orphy-GTS (figure 1).

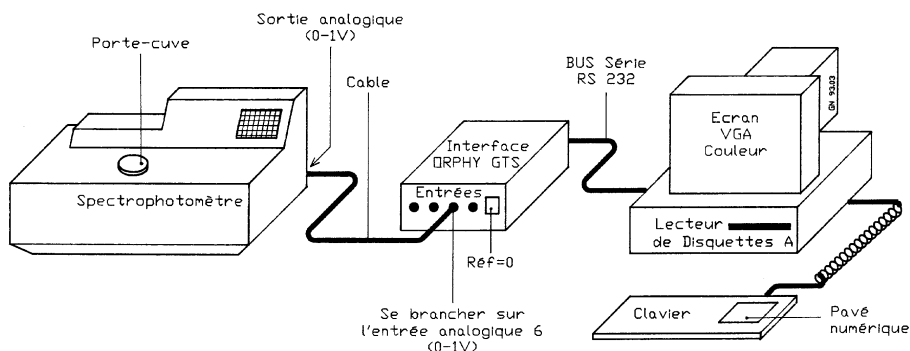


Figure 1

b - Allumer le spectrophotomètre et attendre cinq minutes pour que le spectrophotomètre se stabilise.

c - Régler la longueur d'onde à $\lambda = 350$ nm, maximum d'absorption du diiode.

d - Faire le zéro optique avec de l'eau distillée, de préférence dans une **cuve en verre**.

3. MANIPULATION

a - Préparation des solutions

On étudie successivement quatre solutions, en faisant varier à chaque fois l'une des concentrations, à température ambiante et à longueur d'onde $\lambda = 350$ nm, maximum d'absorption du diiode.

Propanone et acide sont mis dans un bêcher.
Le diiode à 10^{-4} mol.L⁻¹ dissous dans l'iodure de potassium KI (100 g de KI dans un litre d'eau) est placée dans un autre bêcher.

Solution	Propanone	$[H_3O^+, Cl^-]$	$[KI + I_2]$
S ₁	20 ml à 2 mol.L ⁻¹	10 ml à 0,1 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
S ₂	20 ml à 2 mol.L ⁻¹	10 ml à 0,05 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
S ₃	20 ml à 1 mol.L ⁻¹	10 ml à 0,1 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
S ₄	20 ml à 1 mol.L ⁻¹	10 ml à 0,05 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹

b - Préparation de l'acquisition (logiciel Regressi)

Abscisse : temps.

Voie : nombre : 1 ; voie : 6.

Voie : nom : A.

Voie : étalonnage non interactif : U = 0 V, A = 0 ; U = 1 V, A = 2.

Enregistre : durée : 150 s (S₁) ; 100 mesures,

durée : 200 s (S₂) ; 100 mesures,

durée : 200 s (S₃) ; 100 mesures,

durée : 350 s (S₄) ; 100 mesures.

Déclenche : clavier.

Pages : plusieurs pages

Chaque page correspond à une solution étudiée.

c - Acquisition des données

Déclencher l'acquisition au moment où le mélange (propanone + acide) est versé dans la solution de diiode dissous dans l'iodure de potassium KI. Agiter pour homogénéiser la solution.

Mettre rapidement la solution dans une **cuve propre en verre** car la propanone attaque le plastique.

Introduire la cuve dans le spectrophotomètre.

Arrêter l'acquisition dès que l'absorbance devient nulle en tapant la touche ENTRÉE.

Les premiers relevés sont faux : ils correspondent au temps nécessaire pour faire le mélange, agiter, mettre la solution dans la

cuve et l'introduire dans le spectrophotomètre. Il suffit de les supprimer quand l'acquisition est terminée, lors du traitement des données.*

Pendant l'acquisition, relever la **température** de la solution : T.
Le faisceau infrarouge traversant la cuve pendant deux à trois minutes n'a pas le temps de l'échauffer ; le vérifier en relevant la température de la solution dans la cuve à la fin de l'expérience : T'.

4. EXPLOITATION DES RÉSULTATS À TEMPÉRATURE CONSTANTE T

4.1. Étude de la solution S₁

Supprimer les premiers points expérimentaux.

L'ordre 0 pour le diode est-il justifié ?

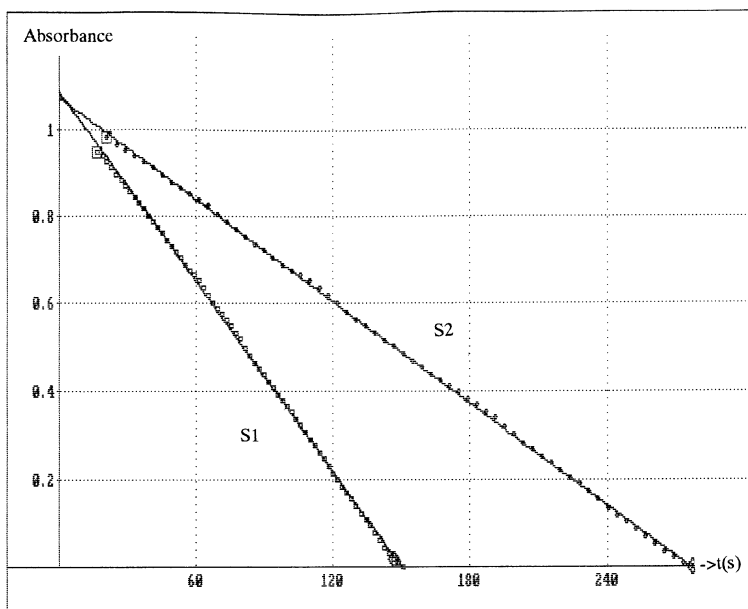


Figure 2 : Variation de l'absorbance A de deux solutions en fonction du temps.

* N.D.L.R. : D'autres logiciels permettent de déclencher séparément l'horloge et le début des mesures.

4.2. Comparaison des résultats obtenus pour les quatre solutions

Tracer sur le même graphe : $A = f(t)$ pour les quatre solutions (figure 2). Déterminer K pour les quatre solutions en modélisant les courbes.

Dresser le tableau comparatif suivant :

Solution	A_0	$K(s^{-1})$
S_1	1,08	$7,3 \cdot 10^{-3}$
S_2	1,07	$3,9 \cdot 10^{-3}$
S_3	0,98	$3,5 \cdot 10^{-3}$
S_4	0,98	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Pourquoi l'absorbance initiale A_0 est-elle toujours la même ?

4.3. Détermination des ordres partiel α et β de la réaction

$$K_1 = K_0 [H_3O^+]_1^\beta [\text{propanone}]_1^\alpha$$

$$K_2 = K_0 [H_3O^+]_2^\beta [\text{propanone}]_1^\alpha$$

$$K_3 = K_0 [H_3O^+]_1^\beta [\text{propanone}]_3^\alpha$$

$$K_4 = K_0 [H_3O^+]_2^\beta [\text{propanone}]_3^\alpha$$

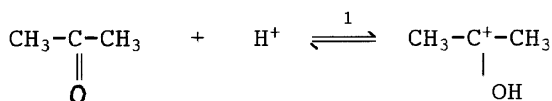
Vérifier que : $K_2/K_4 = K_1/K_3$

$$K_1/K_2 = [H_3O^+]_1^\beta / [H_3O^+]_2^\beta \quad \text{En déduire } \beta \quad \beta \approx 1$$

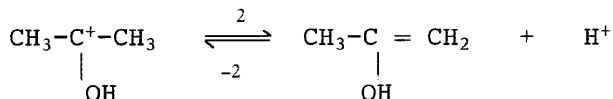
$$K_1/K_3 = [\text{propanone}]_1^\alpha / [\text{propanone}]_3^\alpha \quad \text{En déduire } \alpha \quad \alpha \approx 1$$

5. MÉCANISME POSSIBLE DE LA RÉACTION

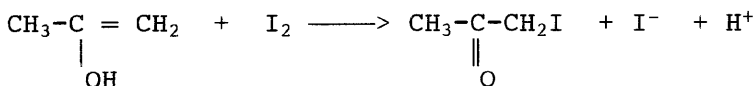
Équilibre rapide 1 :



Étape cinétiquement limitante 2 :



Réaction facile 3 :



La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en H^+ et est indépendante de celle de I_2 car la cinétique est conditionnée par une étape déterminante où cette espèce n'intervient pas. L'énol intermédiaire a une concentration faible et constante et se forme dans la réaction 2 à la même vitesse qu'il disparaît dans la réaction 3. Ceci suppose que la réaction-2 a une vitesse négligeable devant celle de la réaction 3, hypothèse certainement correcte au début de la réaction où la concentration en énol est nulle et même au-delà si la concentration en énol reste très faible.

6. CONCLUSION

L'interface Orphy-GTS, de résolution 8 bits, permet de connaître l'absorbance A à :

$$\Delta A' = 2 * 1/256 \approx 0,01.$$

La précision de l'interface est de 1%. Si $A = 1$, $\Delta A'' = 0,01$.

L'incertitude sur la mesure est donc, au maximum, $\Delta A = 0,02$ si $A = 1$.

L'incertitude Δt sur le temps de mesure étant inférieure à la milliseconde, l'acquisition est donc rapide et précise.

Tout spectrophotomètre, et même colorimètre, à sortie analogique peut être utilisé pour cette expérience. L'utilisation d'un spectrophotomètre à cuve thermostatée permettrait de déterminer l'énergie d'activation de la réaction en réalisant l'expérience à différentes températures.