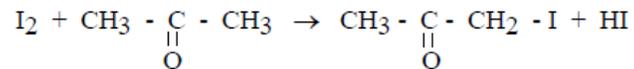


## TP 02 : Etude cinétique de la réaction de l'iodation de l'acétone catalysée par un acide

### 1. Introduction

On étudie la réaction d'iodation de l'acétone catalysée par un acide ou une base :



La réaction est catalysée par les acides et les bases, au sens général de BRONSTED, c'est à dire, non seulement par les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup>, mais aussi par tous les acides du type HA et leur base conjuguée A<sup>-</sup>. La forme généralisée de l'équation de vitesse pour l'iodation de l'acétone est donnée ci-dessous :

$$\frac{-d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{I}_2]^x [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^y [\text{H}^+]^z$$

où x, y et z sont les ordres de réaction de l'iode, de l'acétone et des ions H<sup>+</sup>, respectivement, et k est la constante de vitesse de l'iodation de l'acétone.

### 2. But

- Etudier l'influence de différentes concentrations sur la vitesse de la réaction ainsi que de déterminer les ordres partiels de réaction vis-à-vis du diiode I<sub>2</sub> et de l'acétone CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, mais aussi de l'acide, ici sous forme d'acide chlorhydrique.
- Etudier la variation de la constante de vitesse avec la température.
- Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

### 3. Détermination des ordres partiels et l'effet de la température sur k

#### 3.1. Détermination de l'ordre partiel par rapport au diiode (expérience a)

Pour déterminer l'ordre de réaction par rapport à un réactif, tous les autres réactifs sont pris en excès et la cinétique est étudiée. L'expérience est répétée pour trouver l'ordre de la réaction par rapport à chaque réactif. Nous allons prendre de l'acétone en concentration excessive [acétone] >> [I<sub>2</sub>]. Dans ces conditions, la variation de la concentration de l'acétone au cours de la réaction sera négligeable ; c'est-à-dire [l'acétone] reste presque constant au cours de la réaction. [H<sup>+</sup>] est inclus dans les constantes car H<sup>+</sup> étant un catalyseur, il n'est pas consommé. L'équation de vitesse se modifie à :

$$\frac{-d[\text{I}_2]}{dt} = k_a [\text{I}_2]^x \quad \dots\dots(\text{Eq.1}) \quad k_a = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_a^y [\text{H}^+]_a^z$$

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_a$  et  $[\text{H}^+]_a$  représentent respectivement les concentrations d'acétone et d'HCl dans l'exp. (a).

Nous utiliserons une méthode graphique pour la détermination de l'ordre en diiode. Les types des graphes attendues sont  $[\text{I}_2]=f(t)$  pour un ordre zéro,  $\ln [\text{I}_2]=f(t)$  pour le premier ordre, et  $1/[\text{I}_2]=f(t)$  pour le second ordre. Nous devons essayer ces trois graphes. L'ordre partiel en diiode correspond au graphique qui donne une ligne droite.

On doit voir que le diagramme d'ordre zéro  $[\text{I}_2]=f(t)$  donne une ligne droite. Donc, l'ordre partiel en diiode est zéro ( $x=0$ ). Par conséquent :  $[\text{I}_2]^x = [\text{I}_2]^0 = 1$

L'Eq. 1 peut être écrit comme :  $\frac{-d[\text{I}_2]}{dt} = k_a \dots\dots(\text{Eq.2}) \quad \longrightarrow \quad [\text{I}_2]_t = [\text{I}_2]_0 - k_a t$

$k_a$  = - la pente du graphe  $[\text{I}_2]=f(t)$  de l'expérience (a).

### 3.2. Détermination de l'ordre partiel par rapport à l'acétone (expérience b)

Similairement à l'Eq. 2, on peut écrire :  $\frac{-d[\text{I}_2]}{dt} = k_b \quad k_b = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_b^y [\text{H}^+]_b^z$

$k_b$  = - la pente de la courbe  $[\text{I}_2]=f(t)$  de l'expérience (b).

Dans l'expérience (b), Les concentrations d'iode et de  $\text{H}^+$  sont maintenues comme dans l'expérience (a).

Mais la concentration d'acétone est augmentée à 1,5 fois la concentration d'acétone de l'expérience (a).

$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}^+]_b = [\text{H}^+]_a \\ [\text{I}_2]_b = [\text{I}_2]_a \end{array} \right\}$$

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_b = 1.5 [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_a$$

En remplaçant dans la formule de  $k_b$ , on obtient :

$$k_b = k (1.5 [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_a)^y [\text{H}^+]_a^z \quad \longrightarrow \quad k_b = (1.5)^y k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_a^y [\text{H}^+]_a^z$$

$$\longrightarrow \quad k_b = k_a (1.5)^y \quad \longrightarrow \quad \ln k_b = \ln k_a + y \ln 1.5 \quad \longrightarrow \quad y = \frac{\ln(k_b/k_a)}{\ln 1.5}$$

### 3.3. Détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions $\text{H}^+$ (expérience c)

Dans l'expérience (c), Les concentrations d'iode et d'acétone sont maintenues comme dans l'expérience (a). Mais la concentration d' $\text{H}^+$  est diminuée à la moitié de sa concentration dans l'expérience (a).

En suivant les mêmes étapes de l'expérience (b), on obtient :  $z = \frac{\ln(k_c/k_a)}{\ln 0.5}$

$k_c$  = - la pente de la courbe  $[\text{I}_2]=f(t)$  de l'expérience (c).

La constante de vitesse  $k$  pour l'iodation de l'acétone est peut donc être calculée en utilisant l'Eq.1 et les données de l'expérience (a). Par conséquent, en substituant  $k$  et les concentrations initiales d'acétone et de  $H^+$  de l'expérience (a), nous pouvons calculer  $k$  :  $k = k_a / [CH_3COCH_3]_a^y [H^+]_a^z$

### 3.4. Détermination de l'effet de température sur la constante de vitesse

Pour des réactions simples la constante de vitesse  $k$  est donnée, avec une bonne approximation, par l'équation d'ARRHENIUS :  $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$

$A$  et  $E$  sont des constantes strictement positives.  $A$  est la "constante d'action" et  $E$  est "l'énergie d'activation" de la réaction.  $R$  désigne la constante des gaz parfaits et  $T$  la température de l'expérience.

Sous forme logarithmique cette équation devient :  $\ln k = \frac{-E}{R \cdot T} + \ln A$

Par différentiation de cette équation on arrive à :  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R \cdot T^2} \longrightarrow d \ln k = \frac{E \cdot dT}{R \cdot T^2}$

On peut alors intégrer cette relation entre deux températures,  $T_1$  et  $T_2$ , avec  $T_1 < T_2$  :

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

On remarque alors que si les constantes de vitesse  $k_{T_2}$  et  $k_{T_1}$  sont connues grâce à une détermination à deux températures différentes, on peut accéder à la valeur de l'énergie d'activation de la réaction  $E$ .

## 4. Protocole expérimental

Pour suivre l'évolution du système on dose à différents instants, le diiode  $I_2$  n'ayant pas réagi par une solution de thiosulfate de sodium selon l'équation :



### Réactifs pour les expériences a, b, c et d :

solution A :  $I_2$  0,05 M dans KI 0,4 M      solution B : HCl 1 M      solution C :  $NaHCO_3$  0,5 M  
solution D : Thiosulfate de sodium 0,01 M

- 1) Préparer plusieurs béchers contenant 10 ml de la solution C (récipients numérotés 1, 2, 3, etc..).
- 2) Dans un bécher, introduire les volumes indiqués d'eau distillé, d'acide chlorhydrique et d'acétone.
- 3) Verser 10ml de diiode dans le bécher contenant de l'acétone, de l'HCl et de l'eau, en commençant le chronomètre en même temps. Agiter la solution pendant 1 minute puis passer au 4.
- 4) Prélever **rapidement, mais précisément** 10 ml de cette solution et les mettre dans un des récipients contenant la solution C. Noter le temps précis où toute la solution a été ajoutée à la solution

d'hydrogénocarbonate. Bien mélanger en secouant puis titrer l'iode résiduel avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  jusqu'à ce que la solution devient incolore (point final). Notez la lecture de la burette.

5) Prélever des autres 10 ml du mélange réactionnel et les transvaser dans un des récipients contenant la solution C. Noter le temps précis,  $t$ , où toute la solution a été rajoutée et titrer la solution avec le thiosulfate. A la fin de chaque titration, jeter la solution et rincer les béchers.

	Acétone	HCl	H <sub>2</sub> O	I <sub>2</sub>	Intervalle de prélèvement
<b>Expérience a (T1= ambiante)</b>	10 ml	10 ml	70 ml	10 ml	Chaque 4 min
<b>Expérience b (T1= ambiante)</b>	15 ml	10 ml	65 ml	10 ml	Chaque 3 min
<b>Expérience c (T1= ambiante)</b>	10 ml	5 ml	75 ml	10 ml	Chaque 5 min
<b>Expérience d (T2= 30 C)</b>	10 ml	10 ml	70 ml	10 ml	Chaque 1 min

### EXPLOITATION DES RESULTATS

- Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction des concentrations des réactifs.
- Compte tenu des concentrations mises en jeu, quelle(s) hypothèse(s) peut-on faire ? Comment peut-on alors simplifier la loi de vitesse de la réaction ?
- Faire un schéma du dispositif de dosage.
  - Ecrire les demi-équations électroniques et l'équation entre le diiode et les ions thiosulfate.
  - Déterminer, à l'équivalence les concentrations du diiode n'ayant pas réagi.
  - Etablir un tableau d'avancement, quel est le réactif limitant ? Justifier.
- En utilisant les résultats de dosage de l'expérience a, tracer le graphe  $[\text{I}_2]$  vs  $t$ . Déterminer  $k_a$  et l'ordre par rapport à  $\text{I}_2$ .
- En utilisant les résultats de dosage des expériences b et c, tracer la courbe  $[\text{I}_2]$  vs  $t$  puis déterminer les constantes de vitesse  $k_b$  et  $k_c$  ainsi que les ordres partiels par rapport à l'acétone et à l'ion hydronium.
- Donner l'expression de vitesse. Que peut-on dire sur la relation entre la vitesse et  $[\text{I}_2]$ , [acétone] et  $[\text{H}^+]$ .
- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction dans les expériences a, b et c.
- Calculer la valeur de la constante de vitesse  $k$ .
- En utilisant les résultats de dosage des expériences d, tracer la courbe  $[\text{I}_2]$  vs  $t$  puis déterminer la constante de vitesse  $kT_2$ .
- En utilisant les constantes de vitesse  $k_a$  et  $kT_2$ , déduire la valeur de l'énergie d'activation  $E$ . On exprimera la valeur de  $E$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Conclusion