Corrigé exercice 2

SYNTHÈSE D'UN ÉTHER-OXYDE

1) Le volume de mélange réactionnel contenu dans chacune des ampoules est de $V = 9{,}0 + 1{,}0 = 10{,}0$ mL. La concentration en ions est donc $[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V}$.

On obtient le tableau de valeurs suivant :

t/min	0	10	20	30	40	60	90	120	240
$[Cl^-]/(10^{-3}$ mol·L$^{-1})$	0,0	17	28	37	44	55	64	70	83

Incertitudes/barres d'erreur

N.B. Dans cet exercice, aucune information n'est fournie par l'énoncé quant aux incertitudes associées aux mesures. Cette information importante « devrait » en principe toujours être fournie pour permettre une analyse correcte des données, mais en pratique, c'est loin d'être toujours le cas. Il faut donc s'adapter pour répondre de manière la plus correcte possible.

Pour cette question 1), on pouvait se contenter de tracer la courbe cinétique sans les barres d'erreur.

Toutefois, on propose dans ce corrigé un moyen d'estimer ces barres d'erreurs, en prenant pour hypothèse que les mesures le plus soumises à variabilité sont les volumes des solutions introduites dans les ampoules et les quantités n_{Cl^-}, qui ont été mesurées par des titrages. Les incertitudes sur les mesures des dates sont très probablement négligeables.

Comme $[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V}$, l'incertitude $u([Cl^-])$ peut s'estimer par :

$$u([Cl^-]) = [Cl^-] \cdot \sqrt{\left(\frac{u(n_{Cl^-})}{n_{Cl^-}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

… où $V = V_1 + V_2 = (9{,}0 + 1{,}0)$ mL $= 10{,}0$ mL est le volume de la solution obtenu par le mélange d'une ampoule de volume $V_1 = 9{,}0$ mL et d'une ampoule de volume $V_2 = 1{,}0$ mL.

On pourrait raisonnablement supposer que les chiffres donnés dans l'énoncé sont des chiffres garantis, donc que les précisions sont de ½ digit. Dans ce cas, on aurait :

$$u(n_{Cl^-}) = \frac{0{,}05}{\sqrt{3}} \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0{,}029 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$u(V_1) = u(V_2) = \frac{0{,}05}{\sqrt{3}} \text{ mL} = 0{,}029 \text{ mL}$$

$$u(V) = \sqrt{(u(V_1)^2 + u(V_2)^2} = \sqrt{2} \cdot 0{,}029 \text{ mL} = 0{,}041 \text{ mL}$$

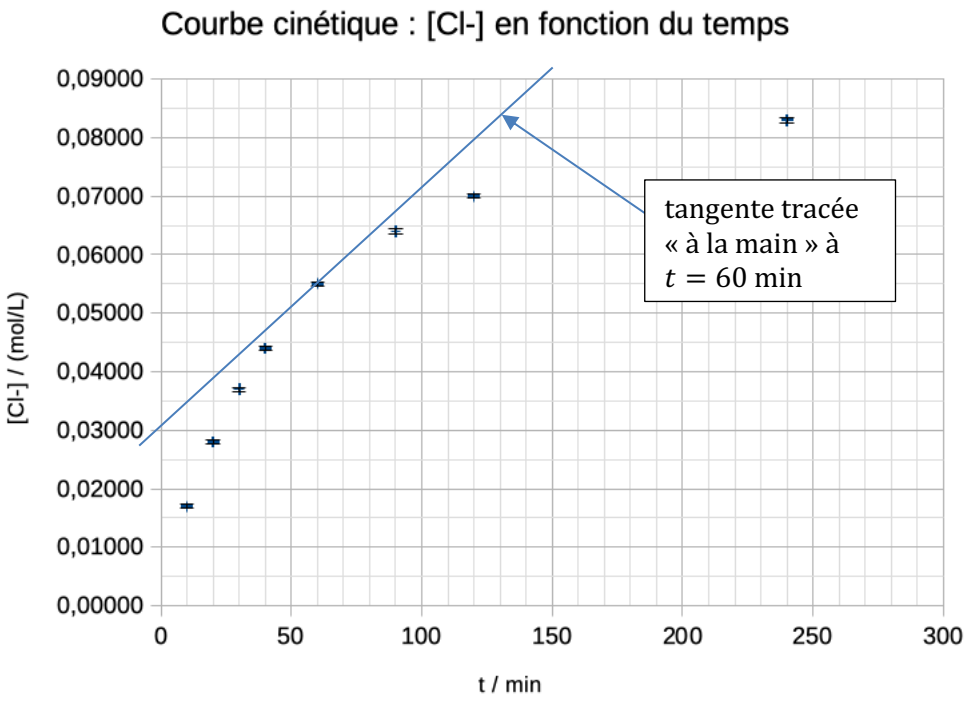
On entre toutes les informations dans un tableau Libre_Office_Calc :

	A	B	C	D	E
1	t	n(Cl-)	[Cl-]	u([Cl-])	u([Cl-])/[Cl-]
2	min	mol	mol/L	mol/L	
3	10	1,70E-04	0,01700	0,00030	1,75 %
4	20	2,80E-04	0,02800	0,00031	1,11 %
5	30	3,70E-04	0,03700	0,00033	0,88 %
6	40	4,40E-04	0,04400	0,00034	0,78 %
7	60	5,50E-04	0,05500	0,00037	0,67 %
8	90	6,40E-04	0,06400	0,00039	0,61 %
9	120	7,00E-04	0,07000	0,00041	0,58 %
10	240	8,30E-04	0,08300	0,00045	0,54 %

La cellule D3 est remplie par :

=C3*RACINE((0,0000029/B3)^2+(0,041/10)^2)

On constate que, avec nos hypothèses, cela conduit à des incertitudes relativement faibles (moins de 2%, et même moins de 1% pour la plupart des valeurs).
On visualise ainsi la courbe cinétique en ajoutant les barres d'erreur :



La méthode de suivi est ici une méthode **chimique** ; en effet, à l'instant t, on bloque la réaction et on réalise un **titrage** des ions chlorure.

Rappel : les méthodes chimiques présentent deux inconvénients majeurs :

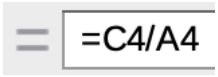
- elles sont lourdes à mettre en œuvre : il faut tout d'abord disposer d'un moyen efficace pour bloquer la réaction à l'instant t exact où on souhaite faire la mesure (pour cela, on réalise souvent une **trempe**, c'est à dire qu'on verse le milieu réactionnel dans une grande quantité de solvant froid, ce qui abaisse brutalement la température et les concentrations ; on peut également détruire le réactif, **c'est le rôle de l'acide sulfurique dans cet exercice**, qui protonne instantanément l'ion éthanolate) ; puis pour chaque mesure, il faut réaliser un titrage, ce qui peut devenir fastidieux ;
- ce sont des méthodes **destructives** : l'analyse interrompt définitivement la réaction ; il faut donc réaliser chaque dosage sur un prélèvement du milieu réactionnel, ou alors, pour chaque mesure, il faut renouveler l'expérience depuis le début. **Dans cet exercice, la réaction est menée sur huit ampoules différentes**.

On utilise une méthode chimique lorsqu'on ne dispose pas de méthode physique adaptée de précision suffisante.
On rappelle que les méthodes physiques, basées sur la mesure d'une grandeur physique (intensité lumineuse en spectrophotométrie, conductivité en conductimétrie…), permettent de suivre la cinétique en temps réel, sans intervenir sur le milieu réactionnel.
Elles ne sont toutefois pas adaptées à n'importe quelle réaction. Par exemple, on ne pourrait pas suivre la réaction de cet exercice par spectrophotométrie dans le visible, car tous les constituants mis en jeu y sont transparents.

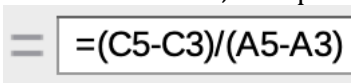
2) L'équation symbolisant la réaction étant : $EtO^- + ClCH_2Ph \rightarrow EtOCH_2Ph + Cl^-$, la vitesse de réaction est définie par $v = +\frac{d[Cl^-]}{dt}$ (il s'agit donc ici directement de la vitesse d'apparition de Cl^-).

Ainsi, la valeur de la vitesse est celle du **coefficient directeur de la tangente à la courbe précédente en chacun des points**.

Sur la courbe cinétique de la figure précédente, on a montré l'une de ces tangentes que l'on a tracée « à la main »… mais cette méthode est très imprécise.
Plutôt que de tracer chaque tangente, on peut procéder à l'estimation numérique du nombre dérivé à l'aide des formules suivantes :
Dans la cellule F3, on tape :



Dans la cellule F4, on tape :



… puis on recopie jusqu'à F8.

On obtient les résultats suivants :

	A	B	C	D	E	F
1	t	n(Cl-)	[Cl-]	u([Cl-])	u([Cl-])/[Cl-]	nombre dérivé estimé
2	min	mol	mol/L	mol/L		mol/L/min
3	10	1,70E-04	0,01700	0,00030	1,75 %	1,40E-03
4	20	2,80E-04	0,02800	0,00031	1,11 %	1,00E-03
5	30	3,70E-04	0,03700	0,00033	0,88 %	8,00E-04
6	40	4,40E-04	0,04400	0,00034	0,78 %	6,00E-04
7	60	5,50E-04	0,05500	0,00037	0,67 %	4,00E-04
8	90	6,40E-04	0,06400	0,00039	0,61 %	2,50E-04
9	120	7,00E-04	0,07000	0,00041	0,58 %	1,27E-04
10	240	8,30E-04	0,08300	0,00045	0,54 %	

Incertitudes

On sait que cette méthode de détermination n'est qu'une approximation (on assimile le nombre dérivé à la pente du segment reliant le point suivant et le point précédent). Comme on dispose de peu de points, on s'attend à une incertitude très forte sur les valeurs des vitesses estimées ainsi, mais il n'est pas aisé d'évaluer cette incertitude.

3) Supposons que la réaction envisagée admette un ordre.
La loi de vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = k \cdot [\mathrm{ClCH_2Ph}]^{\alpha} \cdot [\mathrm{EtO^-}]^{\beta}$$

Pour bien poser un problème cinétique, **il est fortement conseillé de commencer par faire un tableau d'avancement**. Le volume étant constant, on raisonne directement en concentrations et on utilise l'avancement volumique x :

	$\mathrm{EtO^-}$	$\mathrm{ClCH_2Ph}$	$\mathrm{EtOCH_2Ph}$	$\mathrm{Cl^-}$
À $t = 0$	$[\mathrm{EtO^-}]_0$	$[\mathrm{ClCH_2Ph}]_0$	0	0
À t	$[\mathrm{EtO^-}]_0 - x$	$[\mathrm{ClCH_2Ph}]_0 - x$	x	x

On calcule les concentrations initiales :

$$[\mathrm{EtO^-}]_0 = \frac{\frac{1}{9} \times 9{,}0}{10{,}0} \mathrm{mol \cdot L^{-1}} = 0{,}10 \ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$$[\mathrm{ClCH_2Ph}]_0 = \frac{1 \times 1{,}0}{10{,}0}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} = 0{,}10\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$$

Ces concentrations sont égales, ce qui correspond évidemment ici aux proportions stœchiométriques car les deux nombres stœchiométriques des réactifs sont égaux. Notons $C_0 = 0{,}10\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ cette concentration commune.
On constate qu'on a $[\mathrm{EtO^-}] = [\mathrm{ClCH_2Ph}] = C_0 - x$ à chaque instant t.

Ceci permet d'écrire :

$v = k \cdot [\mathrm{ClCH_2Ph}]^n$, où $n = \alpha + \beta$ est l'ordre global de la réaction.

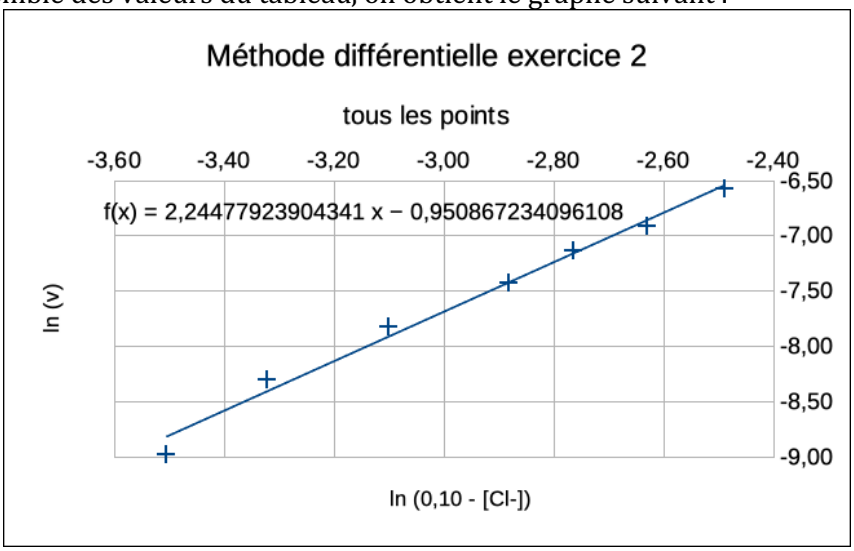
Comme on a déterminé la vitesse de réaction à différents instants, on peut déterminer n en linéarisant la loi de vitesse, ce qui donne (*on prend en toute rigueur le logarithme de chaque grandeur après l'avoir divisée par son unité*) :

$$\ln v = \ln k + n \times \ln[\mathrm{ClCH_2Ph}] = \ln k + n \times \ln(C_0 - x) = \ln k + n \times \ln(C_0 - [\mathrm{Cl^-}])$$

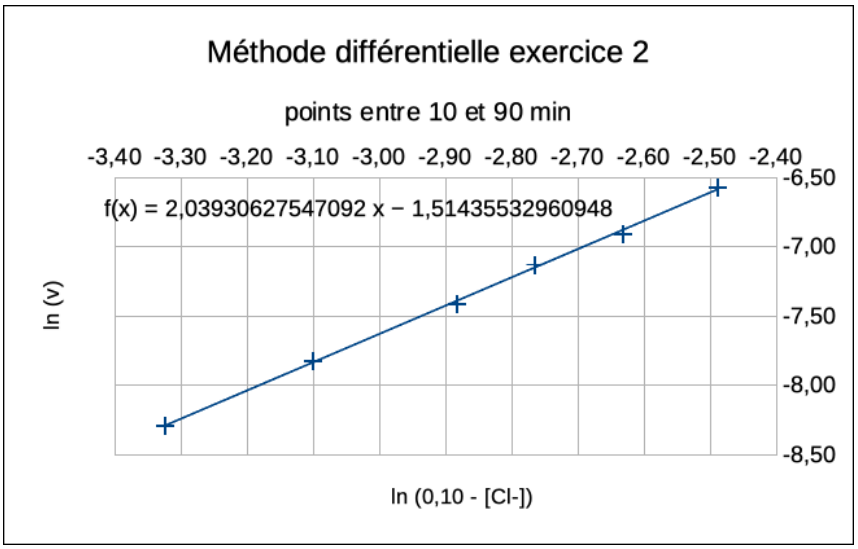
En traçant $\ln v$ en fonction de $\ln(C_0 - [\mathrm{Cl^-}])$, on s'attend, si la réaction admet un ordre, à obtenir des points alignés. La droite modèle sera de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

	A	B	C	D	E
1	t	[Cl-]	vitesse v	x=ln(0,10-[Cl-])	y=ln(v)
2	min	mol/L	mol/L/min		
3	10	0,01700	1,40E-03	-2,49	-6,57
4	20	0,02800	1,00E-03	-2,63	-6,91
5	30	0,03700	8,00E-04	-2,76	-7,13
6	40	0,04400	6,00E-04	-2,88	-7,42
7	60	0,05500	4,00E-04	-3,10	-7,82
8	90	0,06400	2,50E-04	-3,32	-8,29
9	120	0,07000	1,27E-04	-3,51	-8,97
10	240	0,08300			

En prenant l'ensemble des valeurs du tableau, on obtient le graphe suivant :



On remarque toutefois que la vitesse estimée pour le dernier point (pour $x = -3{,}51$) est probablement la moins correctement évaluée, étant donné le caractère fortement décentré de ce point (intervalle de 30 minutes avec le point précédent mais de 120 minutes avec le suivant).
Si on ne prend pas en compte ce point, on obtient :



Comme attendu, l'alignement est bien meilleur !

<u>Incertitudes/barres d'erreur</u>

Il n'est pas possible de placer de barres d'erreur sur ce graphe car on ne dispose pas d'évaluation fiable de l'incertitude sur la détermination des vitesses. On sait seulement que ces incertitudes sont a priori « élevées ». Tout ce qu'on peut dire, c'est que les résidus semblent faibles par rapport à l'écart entre les points et que la répartition des points autour de la droite de régression ne semble pas présenter d'organisation particulière (les résidus semblent « aléatoires »). Ceci semble donc favorable à la validation de la loi modèle d'une réaction avec ordre.

Si on suppose que cette droite modèle est « acceptable », on obtient l'ordre global par sa pente, soit : $n \approx 2{,}04$. Les ordres entiers étant fréquents en cinétique, on peut formuler l'hypothèse que $n = 2$ … mais la méthode ne permet pas d'en être sûr.

Si l'ordre 2 est bien le bon, alors on peut également accéder à une estimation de la constante cinétique par l'ordonnée à l'origine : $\ln k \approx -1{,}5$, donc $k \approx 0{,}22$ L·mol^{-1}·min^{-1}. Cette valeur n'est qu'un ordre de grandeur éventuel. On ne peut lui donner davantage de signification, en l'absence de confirmation que l'ordre est bien 2 et en l'absence d'évaluation de l'incertitude.

4) Pour vérifier un ordre supposé, on utilise la méthode intégrale, c'est-à-dire l'utilisation directe du tableau de valeurs des concentrations en fonction du temps.
On commence par établir **la loi temporelle** pour l'ordre 2 :
On a remarqué précédemment qu'à chaque instant, on pouvait écrire : $[\mathrm{EtO^-}] = [\mathrm{ClCH_2Ph}]$, donc si l'ordre est $n = 2$, on aura $v = k \cdot [\mathrm{ClCH_2Ph}]^2 = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClCH_2Ph}]}{\mathrm{d}t}$, qui s'intègre en écrivant :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClCH_2Ph}]}{[\mathrm{ClCH_2Ph}]^2} = -k\mathrm{d}t$$

$$\int_{[\mathrm{ClCH_2Ph}]_0}^{[\mathrm{ClCH_2Ph}]_t} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClCH_2Ph}]}{[\mathrm{ClCH_2Ph}]^2} = -k \int_0^t \mathrm{d}t'$$

On en déduit :

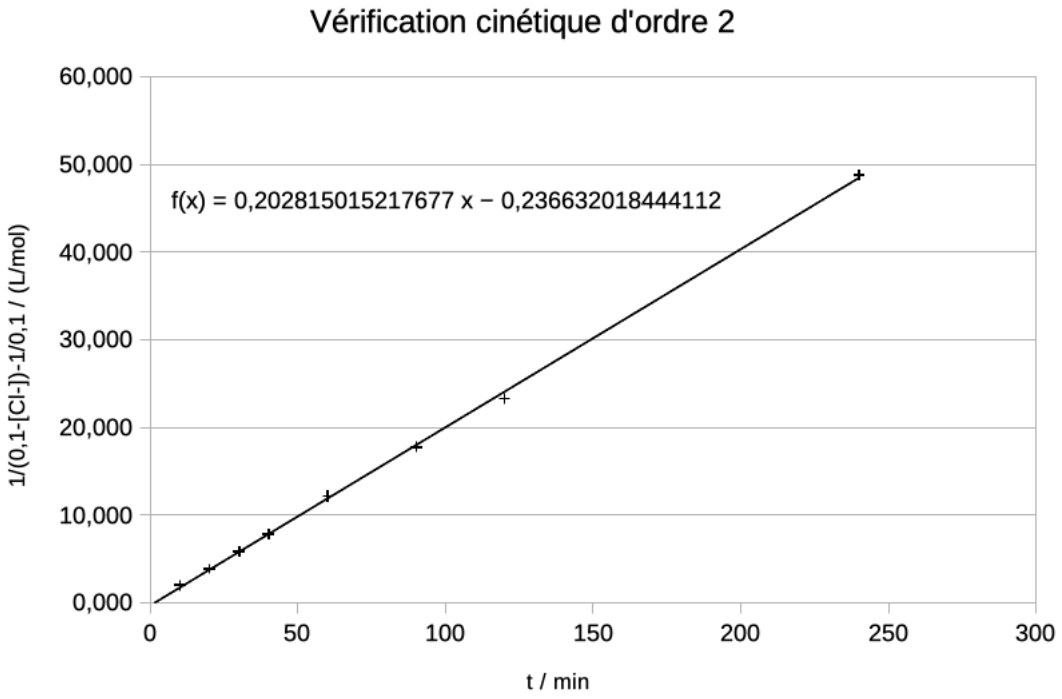
$$\frac{1}{[\mathrm{ClCH_2Ph}]} = \frac{1}{[\mathrm{ClCH_2Ph}]_0} + kt$$

… que l'on peut écrire :

$$\frac{1}{C_0 - [\mathrm{Cl^-}]} - \frac{1}{C_0} = kt$$

Donc, si la cinétique est bien du second ordre, en traçant $\frac{1}{C_0 - [\mathrm{Cl^-}]} - \frac{1}{C_0}$ en fonction de t à partir du

tableau de valeurs du 1), on doit obtenir des points alignés avec l'origine, selon une droite de pente k.



<u>Incertitudes/barres d'erreur</u>

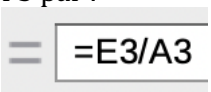
On tombe à nouveau sur une difficulté pour estimer les incertitudes. Notamment sur le terme C_0, car on utilise la valeur « $\frac{1}{9}$ mol·L^{-1} » pour la calculer. Comment estimer une incertitude à une grandeur présentée ainsi ?..

Sans les barres d'erreur, on ne peut pas juger si les points sont « assez près » de la droite modèle, ce qui serait un critère essentiel pour valider la loi. Cependant, on dispose d'autres arguments :

- Tout d'abord, l'alignement des points semble bon, avec des résidus paraissant aléatoires (pas d'organisation particulière des points) ;

- L'ordonnée à l'origine semble du même ordre de grandeur que les résidus ; cela tend à valider un passage par l'origine ;

- On peut calculer k pour chaque valeur du tableau et faire une évaluation statistique de la dispersion et donc de l'incertitude. On remplit donc le tableau Libre_Office_Calc ci-dessous, en calculant la cellule F3 par :



… et en la recopiant jusqu'à F10.

On peut alors calculer la moyenne des valeurs de k obtenues, l'écart-type, et l'écart-type sur la moyenne (cellules respectives : F12, F14 et F16).

	A	B	C	D	E	F
1	t	n(Cl-)	[Cl-]	u([Cl-])	1/(C0-[Cl-])-1/C0	k
2	min	mol	mol/L	mol/L	L/mol	L/mol/min
3	10	1,70E-04	0,01700	0,00030	2,048	0,2048
4	20	2,80E-04	0,02800	0,00031	3,889	0,1944
5	30	3,70E-04	0,03700	0,00033	5,873	0,1958
6	40	4,40E-04	0,04400	0,00034	7,857	0,1964
7	60	5,50E-04	0,05500	0,00037	12,222	0,2037
8	90	6,40E-04	0,06400	0,00039	17,778	0,1975
9	120	7,00E-04	0,07000	0,00041	23,333	0,1944
10	240	8,30E-04	0,08300	0,00045	48,824	0,2034
11						
12					moyenne k	0,1988
13						
14					inc-type	0,0044
15						
16					inc-type sur	0,0016
17					moyenne k	

On s'aperçoit que la dispersion entre les valeurs de k est de 0,0044 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui représente 2,2% de k. Ceci correspond à l'ordre de grandeur des incertitudes sur les concentrations qu'on avait estimées dans la partie 1.
On peut donc valider le fait que les valeurs de k semblent bien toutes assez proches les unes des autres, autrement dit que la linéarité du modèle semble confirmée.

Avec tous ces arguments, il semble alors raisonnable de conclure :

La réaction semble bien être d'ordre 2.

La valeur de la constante cinétique est alors :

$$k = 0{,}1988\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$
$$u(k) = 0{,}0016\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

5) Pour déterminer les ordres partiels, on pourrait utiliser la méthode de la **dégénérescence de l'ordre** (méthode d'Ostwald) : au lieu de mettre les réactifs en proportions stœchiométriques, on en mettrait un **en grand excès** par rapport à l'autre.

Un réactif en grand excès garde en effet une concentration quasi-constante pendant la réaction. Par exemple, si l'ion éthanolate était en grand excès, on aurait : $[\text{EtO}^-]_t \approx [\text{EtO}^-]_0$. Ceci permettrait d'écrire la loi de vitesse : $v = k \cdot [\text{ClCH}_2\text{Ph}]^\alpha \cdot [\text{EtO}^-]^\beta \approx k_{app} \cdot [\text{ClCH}_2\text{Ph}]^\alpha$, avec $k_{app} = k \cdot [\text{EtO}^-]_0^\beta$ la constante de vitesse apparente.

La réaction se comporterait alors comme si elle avait un ordre global égal à α, l'ordre partiel du composé en défaut. On déterminerait α par une étude cinétique du même type que précédemment.