

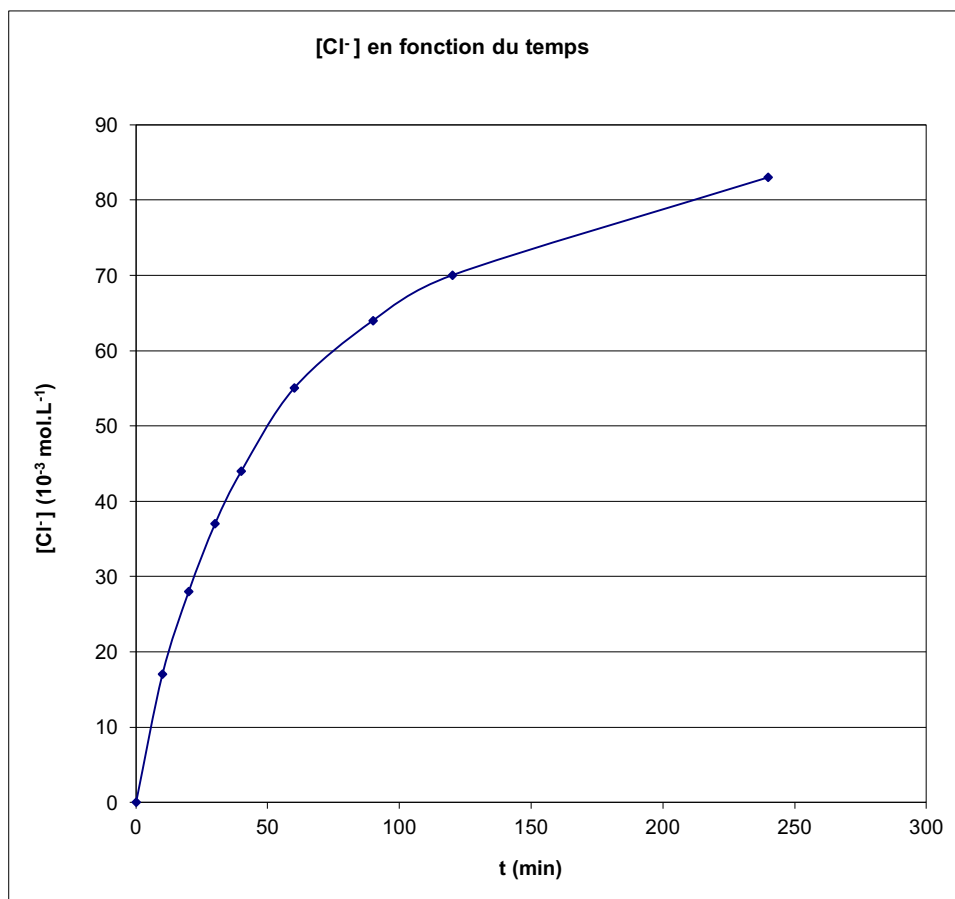
Corrigé exercice 2

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
$[Cl^-]/(10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,0	17	28	37	44	55	64	70	83



La méthode de suivi est ici une méthode **chimique** ; en effet, à l'instant t , on bloque la réaction et on réalise un **dosage** 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 protone instantanément l'ion éthanolate**) ; puis pour chaque mesure, il faut réaliser un dosage, 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 : $\text{EtO}^- + \text{ClCH}_2\text{Ph} \rightarrow \text{EtOCH}_2\text{Ph} + \text{Cl}^-$, la vitesse de réaction est définie par $v = + \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$. Il s'agit donc directement de la vitesse de formation de Cl^- . On l'obtient à chaque instant en traçant **la tangente à la courbe précédente en chacun des points** : la valeur de v est alors égale au coefficient directeur de cette tangente au point voulu.

On obtient le tableau suivant :

t/min	10	20	30	40	60	90	120	240
$v/(10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	12,3	9,8	7,7	6,4	4,3	2,5	1,5	0,9

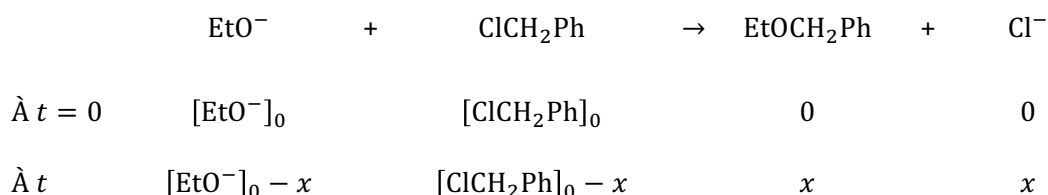
Remarque : étant donné l'imprécision du tracé des tangentes, il est possible que votre tableau de valeurs soit légèrement différent de celui-ci.

3) Supposons que la réaction envisagée admette un ordre.

La loi de vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = k \cdot [\text{ClCH}_2\text{Ph}]^\alpha \cdot [\text{EtO}^-]^\beta$$

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 :



On calcule les concentrations initiales :

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

$$[\text{ClCH}_2\text{Ph}]_0 = \frac{1 \times 1,0}{10,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces concentrations sont égales, ce qui correspond évidemment ici aux proportions stœchiométriques car les deux nombres stœchiométriques des réactifs sont égaux. Notons $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cette concentration commune.

On constate qu'on a $[\text{EtO}^-] = [\text{ClCH}_2\text{Ph}] = C_0 - x$ à chaque instant t .

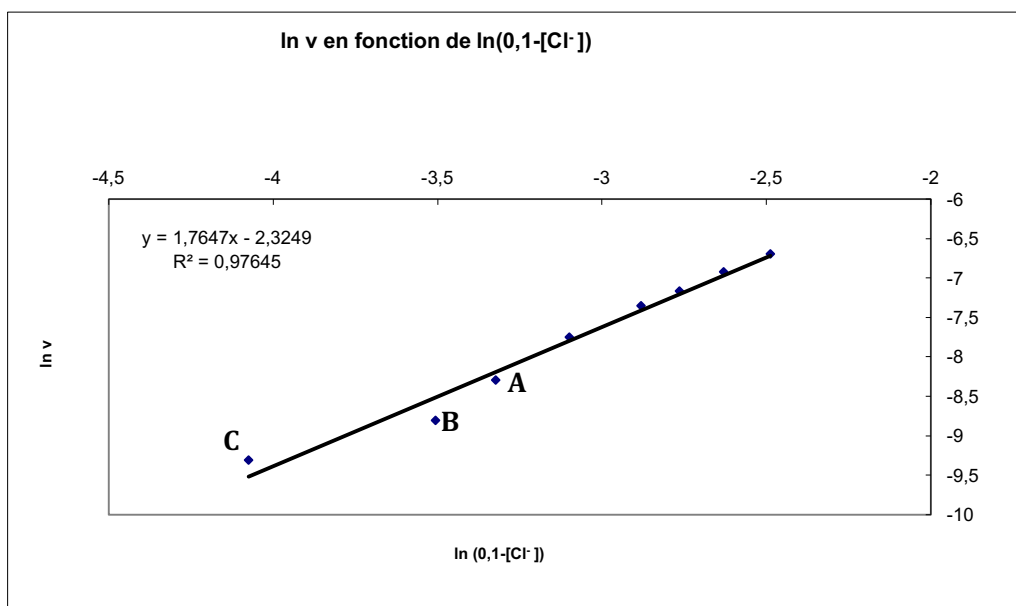
Ceci permet d'écrire :

$$v = k \cdot [\text{ClCH}_2\text{Ph}]^n, \text{ où } n = \alpha + \beta \text{ est l'ordre global de la réaction.}$$

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*) :

$$\begin{aligned} \ln v &= \ln k + n \times \ln[\text{ClCH}_2\text{Ph}] = \ln k + n \times \ln(0,10 - x) \\ &= \ln k + n \times \ln(0,10 - [\text{Cl}^-]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})) \end{aligned}$$

En traçant $\ln v$ en fonction de $\ln(0,10 - \frac{[Cl^-]}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}})$ en utilisant les valeurs des tableaux des questions 1 et 2, 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 $\ln k$.



On constate que les points ne sont pas bien alignés, ce qui est confirmé par un coefficient de corrélation très mauvais : $R^2 = 0,9765$. Ceci était toutefois prévisible, car la méthode des tangentes est extrêmement imprécise. Il est en effet difficile de tracer précisément les tangentes, surtout lorsque la pente est très faible et les points expérimentaux plus éloignés (t élevé, points A, B, C).

De plus, il y a également une incertitude sur les abscisses $\ln(0,10 - \frac{[Cl^-]}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}})$, sensible surtout à t élevé. En effet, quand $[Cl^-]$ se rapproche de $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une petite erreur sur $[Cl^-]$ se traduit par une grosse erreur quand on prend le logarithme.

Si, malgré toutes ces remarques, on admet que l'on a néanmoins une droite, on obtient l'ordre global par la pente : $n \approx 1,8$. Cette valeur est voisine de 2 et on va supposer (et le vérifier à la question suivante) que :

$$n = 2$$

On peut également accéder à la constante de vitesse par l'ordonnée à l'origine :

$$\ln k \approx -2,3, \text{ donc :}$$

$$k \approx 0,1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mn}^{-1}$$

Inutile de donner davantage de chiffres significatifs, étant donnée l'imprécision de la méthode.

4) Pour vérifier un ordre supposé, on utilise la méthode intégrale.

On a remarqué précédemment qu'à chaque instant, on pouvait écrire : $[EtO^-] = [ClCH_2Ph]$, donc si l'ordre est $n = 2$, on aura $v = k \cdot [ClCH_2Ph]^2 = -\frac{d[ClCH_2Ph]}{dt}$, qui s'intègre en écrivant :

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

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

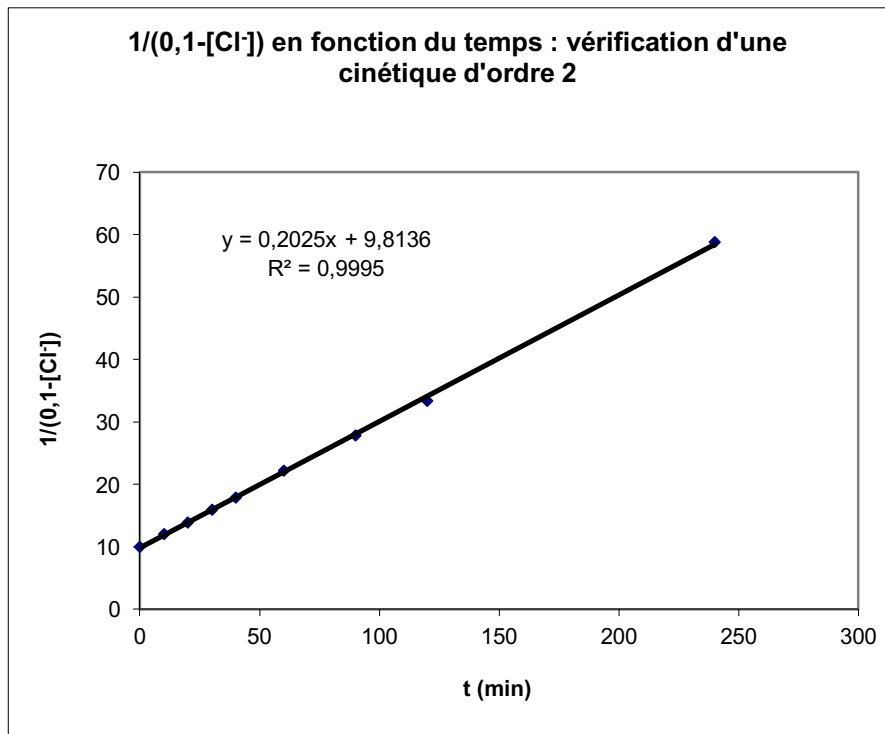
On en déduit :

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

... que l'on peut écrire :

$$\frac{1}{0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} - [\text{Cl}^-]} = \frac{1}{[\text{ClCH}_2\text{Ph}]_0} + kt$$

Donc, si la cinétique est bien du second ordre, en traçant $\frac{1}{0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} - [\text{Cl}^-]}$ en fonction de t à partir du tableau de valeur du 1), on doit obtenir des points alignés selon une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$.



Cette fois, on constate que les points sont bien alignés, très proches de la droite de régression. Il n'y a pas de courbure et le coefficient de corrélation est bon ($R^2 = 0,9995$). Il y a de plus un grand nombre de points, bien répartis sur toute la durée de la conversion des réactifs.

On peut donc conclure avec une grande fiabilité à une cinétique d'ordre global 2.

De plus, la pente de la droite de régression s'identifie à :

$$k = 0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

Les deux chiffres significatifs devraient être fiables car la corrélation est de bonne qualité. Ceci montre bien combien la valeur obtenue au 3) était approximative !

L'ordonnée à l'origine diffère d'environ 2% de la valeur attendue ($10,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$), mais cela correspond à l'ordre de grandeur des incertitudes sur les mesures expérimentales, qui sont données avec deux chiffres significatifs seulement. On peut donc valider le modèle.

5) Pour déterminer les ordres partiels, il faudrait utiliser la méthode de la **dégénérescence de l'ordre** (méthode d'Ostwald) : au lieu de mettre les réactifs en proportions stœchiométriques, on en met 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 est en grand excès, on a : $[\text{EtO}^-]_t \approx [\text{EtO}^-]_0$. Ceci permet 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 comporte alors comme si elle avait un ordre global égal à α , l'ordre partiel du composé en défaut.