



**FACULTÉ DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIE**

TP de Cinétique Chimique

L2 Chimie

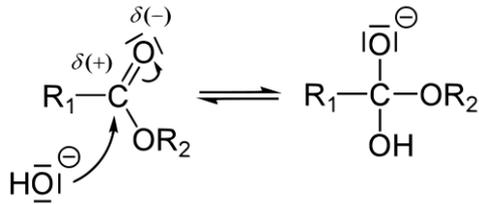
2018-2019

Enseignants: H. Cottin / M. Camredon / L. Sessegolo

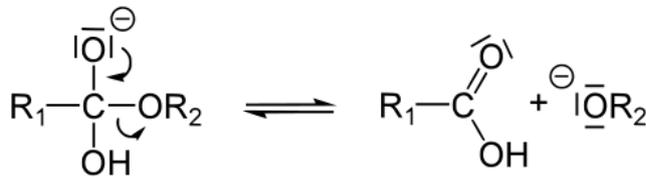
TP 1 : ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA REACTION DE SAPONIFICATION DE L'ACETATE D'ETHYLE PAR CONDUCTIMETRIE (5h)

La saponification d'un ester est une réaction qui se déroule en 3 étapes :

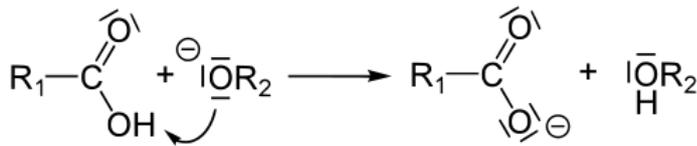
1 : Addition de OH⁻ sur l'ester



2 : Elimination d'un groupe alcoolate



3 : Réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate



La vitesse de la première étape est cinétiquement déterminante.

Objectif :

Les objectifs du TP sont de (i) mesurer l'ordre partiel de la réaction par rapport à [OH⁻], (ii) déterminer les constantes cinétiques de la réaction à différentes températures et (iii) calculer les paramètres de la loi d'Arrhenius (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) pour cette réaction. Pour atteindre ces objectifs, l'évolution temporelle de la concentration de OH⁻ au cours de la réaction de saponification est suivie à température contrôlée par mesure de la conductivité de la solution.

Protocole opératoire :

Préparer une solution de 100 mL de soude à 10⁻³ M et la verser dans la cellule thermostatée. Ajouter le couvercle et y introduire l'électrode ainsi qu'un thermomètre. Noter la conductivité initiale de la solution (σ_0).

Verser 0,5 mL d'acétate d'éthyle dans la cellule à l'aide d'une micropipette. Mesurer la variation de la conductivité de la solution dès cet instant. Réaliser les mesures à 22, 25, 30 et 35°C.

Questions :

- 1) A partir du mécanisme réactionnel, justifiez brièvement que l'ordre total de la réaction est 2.
- 2) Montrer que l'acétate d'éthyle est en excès dans le mélange réactionnel.
- 3) Montrer que $[OH^-] = C_0 \times \frac{\sigma_t - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$ (écrire σ_0 , σ_t et σ_∞ , puis calculer $(\sigma_t - \sigma_\infty)$, $(\sigma_0 - \sigma_\infty)$ et en déduire $[OH^-]$).
- 4) Vérifier que l'ordre partiel de la réaction par rapport à OH^- est de 1. En déduire la constante cinétique de la réaction.
- 5) Mesurer l'énergie d'activation (E_a) et la constante d'Arrhenius (A). Quel serait le temps de demi-vie de la réaction si vous aviez effectué les mesures à $10^\circ C$ et à $50^\circ C$?

Compte rendu :

Un compte-rendu par binôme est à rendre en fin de séance de TP. Il devra contenir une introduction, une description du protocole expérimental, les réponses aux questions discutées/justifiées sur la base des résultats expérimentaux et une conclusion.

Courbes à remettre et à discuter :

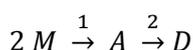
- Sur un même graphe : $\sigma = f(t)$ pour toutes les T
- Sur un même graphe : mesures de k' pour toutes les T (afficher les équations des régressions sur le graphe)
- La droite d'Arrhenius (afficher l'équation de la régression sur le graphe)

TP 2 : ETUDE DE LA CINETIQUE D'UNE REACTION D'ALDOLISATION - CROTONISATION PAR SPECTROMETRIE UV (8h)

L'évolution du cyanoacétaldéhyde en solution aqueuse, dans la gamme de pH de 2 à 12, est régie par une réaction de dimérisation aldolique suivie d'une déshydratation crotonique, selon le mécanisme chimique suivant (sans prise en compte des formes acido-basiques effectivement mises en jeu) :



que l'on résume par :



Les trois composés M, A et D présentent des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. Seule leur forme basique absorbe notablement la lumière UV. A 310 nm, seul le composé D absorbe (sous sa forme basique). Les pKa et les caractéristiques d'absorption des différentes espèces chimiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Composé	pKa	λ_{max} (nm)	ϵ à λ_{max} ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$)
M	8,1	248	15200
A	5,7	--	16200 (à 248 nm)
D	2,6	310	31800

Objectif :

La séance de TP sera consacrée à l'étude de la deuxième étape du mécanisme : la réaction de crotonisation. Les objectifs du TP sont de (i) déterminer l'ordre de la réaction, (ii) mesurer la constante apparente de la réaction en fonction du pH, (iii) identifier le mécanisme réactionnel (forme acido-basique intervenant) et (iv) calculer la constante de vitesse vraie de la réaction. Pour atteindre ces objectifs, l'évolution temporelle de la concentration de D au cours de la réaction 2 est suivie à pH contrôlé par mesure spectrométrique de la solution.

Protocole opératoire :

Une solution de A a été préparée en partant d'une solution mère de M de concentration C_0 à pH = 8,1 que l'on a laissé évoluer pendant au moins 1 heure. Avec cette solution concentrée de A, on étudie la cinétique de la réaction 2 en diluant d'un facteur 100 la solution concentrée dans un tampon de pH choisi. La cinétique de la réaction alors mise en jeu est déterminée en suivant l'évolution de la concentration du produit D en fonction du temps, en suivant la variation de la densité optique de la solution à 310 nm (DO_{310}) en fonction du temps, avec une cuve de 1 cm de trajet optique. L'étude est effectuée aux pH suivants : 2 - 3 - 4 - 5 - 5,5 - 6. Le traitement des données spectrales sera effectué sous tableur Excel.

Questions :

- 1) Justifier le choix du pH 8,1 pour la préparation de la solution A.
- 2) Le signal du spectrophotomètre est saturé pour des densités optiques supérieures à 1,5. Déterminer la valeur maximale de C_0 à utiliser afin de ne pas atteindre le seuil de saturation de l'instrument lors de vos mesures de densité optique.
- 3) En supposant que la réaction 2 est d'ordre 1 en A, établir la relation reliant la densité optique mesurée au temps t pendant l'évolution de la solution, $(DO_{310})_t$, la densité optique finale, $(DO_{310})_{\infty}$, la constante de vitesse apparente au pH de la solution, k_{pH} , et le temps. En déduire une relation linéaire entre une fonction de $(DO_{310})_t$ et le temps.
- 4) En appliquant cette relation linéaire aux données expérimentales obtenues, justifier de l'ordre de la réaction et la valeur de sa constante apparente k_{pH} .
- 5) En justifiant votre réponse par une détermination théorique de la courbe $k_{pH} = f(pH)$, déduire des résultats expérimentaux précédents la forme acido-basique de A qui intervient dans la réaction 2.
- 6) En déduire la valeur de la constante de vitesse vraie de la réaction, k_2 .

Compte rendu :

Un compte-rendu par binôme est à rendre en fin de séance de TP. Il devra contenir une introduction, une description du protocole expérimental, les réponses aux questions discutées/justifiées sur la base des résultats expérimentaux et une conclusion.

Courbes à remettre et à discuter :

- Sur un même graphe : $(DO_{310})_t = f(t)$ pour les différents pH
- Sur un même graphe : les mesures de k_{pH} pour les différents pH (afficher les équations des régressions sur le graphe)
- L'évolution théorique et expérimentale de k_{pH} en fonction du pH

TP 3 : LE CYCLE DE LEIGHTON - RESOLUTION DU SYSTEME A L'AIDE DE METHODES NUMERIQUES (5h)

L'ozone est formé dans la troposphère par la photolyse de NO_2 . Le NO_2 se photolyse pour mener à la production d'un atome d'oxygène O selon la réaction :



Cet atome d'oxygène se recombine rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former l'ozone :



Cette réaction est équilibrée par la réaction de NO avec l'ozone :



Objectif :

L'objectif de cette séance de TP est de résoudre les équations différentielles du cycle de Leighton à l'aide de différentes méthodes numériques (Euler explicite et semi-implicite) et hypothèses chimiques (AEQS) (cf. TD 12). Une feuille Excel vous est fournie ici : <http://www.lisa.u-pec.fr/~camredon/teaching.html>

Questions :

Etudions cette réaction au sol, pour un angle zénithal de 45° et à une température de 298 K. Pour ces conditions : $J_{\text{NO}_2} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2' = 8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $k_3 = 2 \cdot 10^{-14} \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. On considère les concentrations initiales et les constantes cinétiques suivantes : $[\text{O}_3]_0 = [\text{NO}]_0 = 10^{10} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{NO}_2]_0 = 10^{12} \text{ molécules cm}^{-3}$ et $[\text{O}]_0 = 10^3 \text{ molécules cm}^{-3}$.

I. Résolution du système avec la méthode d'Euler explicite

1. Utilisez la méthode d'Euler explicite pour résoudre ce système sur environ 500 itérations (i.e. lignes Excel) avec un pas de temps de $5 \times 10^{-7} \text{ s}$, $1 \times 10^{-6} \text{ s}$, 1×10^{-5} puis $2 \times 10^{-5} \text{ s}$. La résolution se fera dans la feuille Excel nommée "Euler explicite".

2. Tracez l'évolution de la concentration de la concentration d'oxygène atomique, O, pour ces quatre simulations et discutez de l'influence du pas de temps sur les résultats. Le graphique de l'évolution de la concentration de O en fonction du temps est tracé automatiquement : pour chacune des 4 simulations, copier/coller les valeurs des colonnes "temps" et "O conc" dans le tableau "Résultat de simulations".

II. Résolution du système avec la méthode d'Euler explicite et l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire

1. Appliquez l'AEQS à l'espèce O et utilisez la méthode d'Euler explicite pour résoudre ce système sur environ 500 itérations avec un pas de temps de 0.1 s, 1 s, 10 s puis 100 s. La résolution se fera dans la feuille Excel nommée "Euler explicite + AEQS".
2. Tracez l'évolution de la concentration d'oxygène atomique pour ces quatre simulations et discutez de l'influence du pas de temps sur les résultats.

III. Résolution du système avec la méthode d'Euler semi-implicite

1. Utilisez la méthode d'Euler semi-implicite pour résoudre ce système sur environ 500 itérations avec un pas de temps de 0.1 s, 1s, 10 s puis 100 s. La résolution se fera dans la feuille Excel nommée "Euler semi-implicite".
2. Tracez l'évolution de la concentration d'oxygène atomique pour ces trois simulations et discutez de l'influence du pas de temps sur les résultats.

IV. Discussion

1. Discutez de la pertinence des méthodes d'Euler explicite et d'Euler semi-implicite, ainsi que de l'hypothèse de l'AEQS pour calculer numériquement les concentrations d'oxygène atomique.
2. Tracez les évolutions temporelles de l'ozone, du NO et du NO₂. Donnez le temps de mise à l'équilibre du système et ainsi que les concentrations à l'équilibre. Discutez de la pertinence des méthodes d'Euler explicite et d'Euler semi-implicite, ainsi que de l'hypothèse de l'AEQS pour calculer numériquement les concentrations d'ozone, de NO et de NO₂.

Compte rendu :

Un compte-rendu par binôme est à rendre en fin de séance de TP. Il devra contenir une introduction, une description des méthodes numériques, les réponses aux questions discutées/justifiées sur la base des résultats simulés et une conclusion. La feuille Excel contenant les résultats de simulations et les graphiques est aussi à fournir.