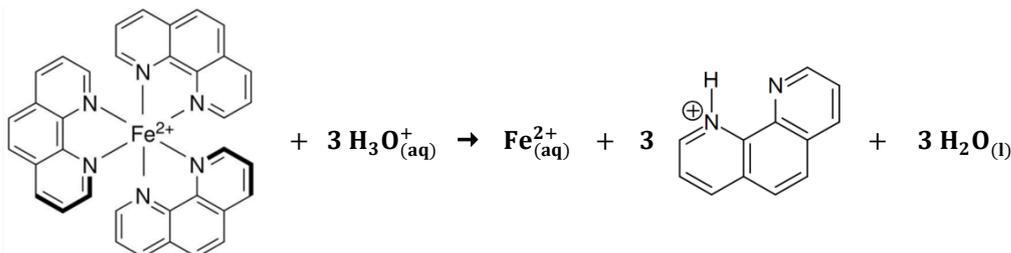
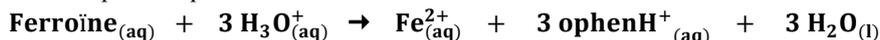


Suivi cinétique d'une réaction par spectrophotométrie

En milieu acide, la ferroïne  $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]_{(\text{aq})}^{2+}$  est un complexe (voir formule topologique ci-dessous) qui se dissocie en ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  et en orthophénanthroline  $\text{ophenH}^+_{(\text{aq})}$  selon la réaction totale d'équation :



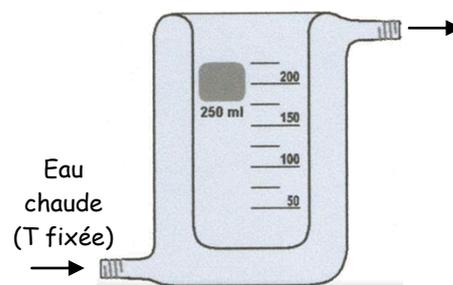
Cette réaction s'écrit aussi plus simplement :



Cette réaction admet un ordre : le but du TP est de déterminer expérimentalement sa valeur ainsi que l'énergie d'activation caractérisant cette réaction.

I- MANIPULATION PREPARATOIRE

Chaque binôme va étudier la réaction à une température qui sera fixée entre 40 °C et 55 °C tout au long de l'expérience. Pour cela, vous utiliserez un bain thermostaté à la température imposée par le professeur ; celui-ci alimentera un bécher thermostaté (voir schéma ci-contre) constitué d'une enveloppe dans laquelle circule en permanence de l'eau à la température du bain thermostaté.



**ATTENTION, le bécher thermostaté est FRAGILE et TRES COÛTEUX !**

Afin que l'ensemble des solutions puissent être manipulées à la température voulue, réaliser les opérations ci-dessous.

- ☞ Introduire un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de **ferroïne** de concentration molaire  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans un erlenmeyer et le placer dans le bain thermostaté en le fixant à l'aide d'une pince.
- ☞ Introduire **AVEC PRECAUTION** un volume  $V_2 = 90 \text{ mL}$  d'**acide chlorhydrique** à la concentration molaire  $C_2 = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher thermostaté et placer sur agitation pour homogénéiser la température.

1- Pourquoi faut-il réaliser le suivi cinétique à température constante ?

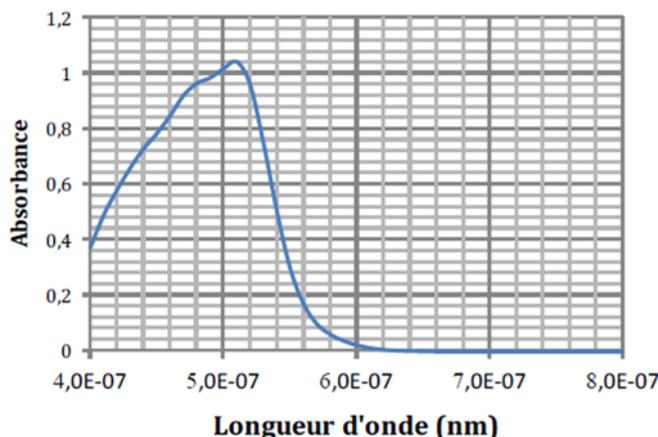
II- SUIVI DE LA REACTION PAR SPECTROPHOTOMETRIE

La ferroïne  $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]_{(\text{aq})}^{2+}$  est la seule espèce colorée dans cette transformation : un suivi spectrophotométrique de cette réaction semble donc approprié. Le spectre d'absorption de la ferroïne est reproduit ci-contre.

2- En déduire à quelle longueur d'onde il faudra se placer pour réaliser le suivi spectrophotométrique.

**Appeler le professeur pour vérification !**

☞ Procéder aux réglages du spectrophotomètre à l'aide des rappels mentionnés dans le Document 1 ci-dessous afin qu'il puisse mesurer la valeur de l'absorbance du futur mélange réactionnel à la longueur d'onde choisie précédemment.



Document 1 : Utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible (Rappels)

► **Les cuves du spectrophotomètre** : Pour réaliser une mesure d'absorbance, on place la solution dans une cuve telle que celle dessinée ci-contre. Mais celle-ci ne doit pas être manipulée ni remplie n'importe comment ...

- Deux de ses faces latérales sont striées (ou opaques) et les deux autres sont transparentes : on manipule cette cuve en plaçant ses doigts sur les faces striées (ou opaques) ;
- On ne remplit pas la cuve à ras bord ! La surface libre du liquide doit être à environ 1 cm du bord supérieur de la cuve ;



→ Attention au placement de la cuve dans l'appareil ! Il faut veiller à ce que le faisceau lumineux traverse la cuve au niveau de ses faces transparentes. A cet effet, un repère est généralement dessiné dans les spectrophotomètres indiquant le sens de parcours de la lumière

► **Choix de la longueur d'onde de travail :**

Généralement, on essaye d'avoir des **valeurs d'absorbances supérieures à 0,1** (en-deçà, les valeurs mesurées se rapprocheraient de la valeur de l'incertitude intrinsèque de l'appareil et ne pourraient pas être exploitées) **et inférieures à 1,5** (au-delà, l'appareil sature). On obtient habituellement ce genre de résultats avec des solutions pas trop concentrées et en choisissant la longueur d'onde la plus absorbée par l'espèce absorbant.

NB : avec le spectrophotomètre utilisé cette année, il faudra appuyer sur la touche  pour choisir  $\lambda$ .

► **Faire LE BLANC** : Afin que l'absorbance mesurée par l'appareil soit uniquement celle liée à l'espèce chimique absorbant et pas celle du solvant ou celle des parois de la cuve, il faut « faire le blanc » au préalable de chaque mesure. Pour cela, on introduit dans le spectrophotomètre une cuve (dite de référence) qui ne contiendra que le solvant et on suit ensuite les consignes indiquées sur la notice de l'appareil ou sur son écran.

NB : avec le spectrophotomètre utilisé cette année, il faudra appuyer sur la touche  pour faire le blanc.

Lire attentivement l'intégralité du protocole ci-dessous avant de le réaliser ; il y a notamment un choix d'instant de mesure à décider avant de commencer.

☞ A l'aide d'un thermomètre, vérifier que la température de la solution d'acide chlorhydrique est stable. On considèrera qu'il en est de même pour le contenu de l'erlenmeyer qui correspond à un plus petit volume. Noter la valeur de T : \_\_\_\_\_

- ☞ Tout en déclenchant un chronomètre, verser l'intégralité du contenu de l'erlenmeyer dans le bécher thermostaté puis :
- procéder au bout de quelques secondes à un prélèvement du mélange réactionnel à l'aide d'une pipette en plastique ;
  - l'introduire dans une cuve de spectrophotomètre ;
  - placer cette cuve dans le spectrophotomètre ;
  - relever la valeur de l'absorbance à l'instant de votre choix.

→ Selon la température de travail, la réaction dure de 10 minutes à 30 minutes : il faut alors adapter les intervalles de mesures en fonction de ces durées, l'espacement maximal entre 2 mesures ne devant pas dépasser 3 minutes ;

→ Une fois la mesure d'absorbance relevée, vider le contenu de la cuve de spectrophotomètre.

→ Quelques secondes avant une nouvelle mesure, remplir de nouveau une cuve avec le mélange réactionnel thermostaté et procéder à une nouvelle mesure.

☞ 3- Relever les valeurs d'absorbance et les instants t correspondants dans un tableau.

t (en s)										
A										

### III- EXPLOITATION DES RESULTATS

#### 1) Détermination d'un des ordres partiels

##### a/ Simplification de la loi de vitesse

On note « k » la constante de vitesse de la réaction étudiée, « a » l'ordre partiel relatif à la ferroïne et « b » l'ordre partiel par rapport aux ions  $H_3O^+$ .

- ☞ 4- Exprimer la vitesse volumique de réaction  $v$  en fonction de **k**, **a**, **b**, [Ferroïne] et  $[H_3O^+]$ .
- ☞ 5- Calculer les concentrations molaires initiales [Ferroïne]<sub>0</sub> et  $[H_3O^+]_0$  dans le mélange réalisé à  $t = 0$  en fonction de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$ . Faire l'application numérique et conclure en indiquant dans quelle situation classique de la cinétique chimique on se place ici.
- ☞ 6- Montrer que la loi de vitesse écrite à la question 4- se simplifie sous la forme :  $v = k_{app} \times [Ferroïne]^\alpha$  avec  $\alpha$  un coefficient et  $k_{app}$  une constante de vitesse à exprimer en fonction des données.

##### b/ Tracé de graphiques pour déterminer la valeur de $\alpha$

- ☞ 7- Si on connaissait les valeurs de [Ferroïne] au cours du temps, quels graphiques faudrait-il tracer pour valider un ordre  $\alpha = 0$ ,  $\alpha = 1$ ,  $\alpha = 2$  par la méthode intégrale ?
- ☞ 8- Ici, nous ne disposons pas des différentes valeurs de [Ferroïne] au cours du temps ; en revanche, nous avons celles de l'absorbance A. En déduire quels graphiques il faudrait tracer pour valider un ordre  $\alpha = 0$ ,  $\alpha = 1$ ,  $\alpha = 2$  par la méthode intégrale ?

On propose de tracer simultanément ces trois graphiques à l'aide d'une programmation Python sur le lien ci-dessous.

<https://colab.research.google.com/drive/1XF5t0UDcj56ZXtVLDm7aYdOa15DtgWO#scrollTo=KxEjM39-YoRT>

☒ Compléter la partie « **Tracé de graphiques** » du fichier Python puis exécuter le programme.

```
# Importation des bibliothèques utiles :
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Valeurs expérimentales :
t = ..... # Tableau des différentes dates d'étude (en s)
A = ..... # Tableau des différentes absorbances (sans unité)

# Grandeurs qui seront portées sur les axes des ordonnées :
y0 = ..... # Grandeur qui sera portée en ordonnée du graphique pour un ordre 0
y1 = ..... # Grandeur qui sera portée en ordonnée du graphique pour un ordre 1
y2 = ..... # Grandeur qui sera portée en ordonnée du graphique pour un ordre 2

# Tracé des 3 graphiques pour tester les ordres 0, 1 et 2 :
plt.figure(figsize=(20,6)) # Taille de la zone de graphique

plt.subplot(1,3,1) # Paramétrage du graphique testant l'ordre 0
plt.plot(.....,.....,'rx') # Abscisse et ordonnée du graphique (point expérimentaux représentés avec des croix rouges)
plt.xlabel('t en s') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('$y_0$') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title("Hypothèse d'un ordre 0") # Titre du graphique
plt.grid() # Affichage d'un quadrillage sur le graphique

plt.subplot(1,3,2) # Paramétrage du graphique testant l'ordre 1
plt.plot(.....,.....,'rx') # Abscisse et ordonnée du graphique (point expérimentaux représentés avec des croix rouges)
plt.xlabel('t en s') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('$y_1$') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title("Hypothèse d'un ordre 1") # Titre du graphique
plt.grid() # Affichage d'un quadrillage sur le graphique

plt.subplot(1,3,3) # Paramétrage du graphique testant l'ordre 2
plt.plot(.....,.....,'rx') # Abscisse et ordonnée du graphique (point expérimentaux représentés avec des croix rouges)
plt.xlabel('t en s') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('$y_2$') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title("Hypothèse d'un ordre 2") # Titre du graphique
plt.grid() # Affichage d'un quadrillage sur le graphique
plt.show() # Affichage des graphiques
```

 La valeur de  $\ln(x)$  se calcule avec la fonction `np.log(x)`

8- Quel ordre partiel «  $\alpha$  » semble ici validé ? Justifier.

### c/ **Modélisation du graphique retenu par une régression linéaire**

Afin de vérifier que les points expérimentaux obtenus peuvent effectivement être décrits par une loi affine pour l'ordre retenu, il convient de réaliser une **régression linéaire**. C'est une technique très utilisée en Sciences, déjà rencontrée dans le **TP de Physique 05** et le **TP de Chimie 08** qui permet de valider (ou d'invalider) une loi dans un premier temps, puis de déterminer des valeurs expérimentales de grandeurs en l'exploitant dans un second temps.

Cette modélisation nécessite de calculer l'incertitude  $u(y)$  sur l'ordonnée de chaque point expérimental, elle-même reliée à l'incertitude  $u(A)$  de l'absorbance mesurée par le spectrophotomètre. On rappelle que cette dernière dépend de la précision de l'appareil via la relation :  $u(A) = \frac{\text{précision}}{\sqrt{3}}$  (on admettra que la précision du spectrophotomètre vaut « 5 % de la lecture + 2 digit »).

☒ Compléter la partie « **Modélisation par une régression linéaire** » du fichier Python puis exécuter le programme.

```
# Régression linéaire :
p = ..... # Régression linéaire de y1 en fonction de x utilisant la fonction polyfit
y_reg = ..... # Equation de la droite de régression, avec p[0] le coefficient directeur et p[1] l'ordonnée à l'origine

# Incertitude sur la valeur de l'ordonnée de chaque point expérimental :
u_A = ..... # Expression de l'incertitude u(A) sur l'absorbance de chaque point expérimental (voir notice du spectro)
u_y = u_A/A # Expression de l'incertitude u(y) sur la valeur de l'ordonnée de chaque point expérimental du graphique retenu

# Superposition de la Droite de régression & des Points expérimentaux avec leur barre d'incertitude verticale :
plt.errorbar(t, y1, yerr = 2*u_y,fmt='b,') # Représentation des barres d'erreurs verticales pour chaque point expérimental du graphique retenu
plt.plot(t,y1,'r.', label = "Points expérimentaux & Barres d'incertitudes") # Représentation des points expérimentaux y1 = f(x) avec des points rouges
plt.plot(t,y_reg,'g-', label = "Droite de régression") # Représentation de la droite de régression y_reg = f(x) en pointillés verts
plt.xlabel('Temps (en s)') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Absorbance') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('Points expérimentaux & Droite de régression') # Titre du graphique
plt.grid() # Commande pour afficher une grille
plt.legend() # Commande pour afficher une légende
plt.show() # Commande pour afficher le graphique
```

 Pour modéliser un ensemble de points expérimentaux  $(x_i, y_i)$  par une **droite de régression linéaire**, on utilise la fonction `np.polyfit(x, y, 1)`

9- Commenter le graphique obtenu : la régression linéaire valide-t-elle le modèle affine ?

Si les barres d'incertitude sont trop petites pour valider le modèle affine, il faudrait utiliser un critère plus pertinent comme par exemple le calcul des **écarts normalisés** pour chaque point expérimental.

Pour chaque point expérimental, on peut en effet calculer l'**écart normalisé (ou z-score)** entre la valeur de  $y_{exp}$  obtenue expérimentalement et la valeur  $y_{reg}$  fournie par la régression linéaire, en tenant compte de l'incertitude  $u(y_{exp})$  caractérisant la valeur expérimentale selon la formule ci-contre :

$$EN = \frac{|y_{exp} - y_{reg}|}{u(y_{exp})}$$

➔ **Pour que la régression linéaire valide le modèle affine, il faut que l'écart normalisé de chaque point expérimental soit inférieur à 2**

Compléter la partie « **Calcul des écarts normalisés** » du fichier Python puis exécuter le programme.

# Formule qui calcule l'écart normalisé entre  $y_1$  et  $y_{reg}$  pour chaque point expérimental :

EN = .....



La valeur absolue de  $x$  se calcule avec la fonction `np.abs(x)`

# Représentation graphique des écarts normalisés de chaque point expérimental :

```
plt.plot(t, EN, 'bo') # Représentation par un point bleu de l'écart normalisé pour chaque point expérimental
plt.fill_between([0, 2000], [2, 2], color='pink') # Trame de fond rose associée au domaine des écarts normalisés acceptables (EN < 2)
plt.xlabel('Temps (en s)') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Ecart normalisé') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('VALEURS DES ECARTS NORMALISES') # Titre du graphique
plt.grid() # Affichage d'une grille
plt.show() # Affichage du graphique
```

10- Commenter le graphique obtenu : la régression linéaire valide-t-elle le modèle affine ?



**Pour les curieux ...** Le fichier Python fourni présente aussi la méthode des résidus pour valider la régression linéaire. Pour chaque point expérimental, on peut calculer le **résidu** entre la valeur de  $y_{exp}$  obtenue expérimentalement et la valeur  $y_{reg}$  fournie par la régression linéaire selon la formule  $R = y_{exp} - y_{reg}$ . Chaque résidu est alors accompagné d'une barre d'incertitude verticale tracée entre  $R - u(y_{exp})$  et  $R + u(y_{exp})$ .

➔ **Pour que la régression linéaire valide le modèle affine, il faut que toutes les barres verticales interceptent la droite d'équation « Résidu = 0 ».**

#### d/ **Exploitation des coefficients de modélisation**

Une fois que le modèle affine est validé par la régression linéaire, on peut exploiter les coefficients de modélisation de la droite de régression, c'est-à-dire son coefficient directeur et son ordonnée à l'origine.

Compléter la partie « **Coefficients de modélisation** » du fichier Python puis exécuter le programme.

# Affichage des paramètres de la régression linéaire :

```
print(f"Coefficient directeur : {.....} (en .....)") # Affichage du coefficient directeur de la droite y_reg = f(t) avec son unité
print(f"Ordonnée à l'origine : {.....} (en .....)") # Affichage de l'ordonnée à l'origine de la droite y_reg = f(t) avec son unité
```

11- Noter la valeur du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire.

12- En déduire la valeur expérimentale de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  pour la température  $T$  d'étude.

### 2) **Détermination de l'énergie d'activation de la réaction**

Chaque binôme ayant travaillé à une température différente, l'étude précédente a permis de déterminer la valeur de  $k_{app}$  pour différentes températures  $T$ .

13- Relever les différentes valeurs de couples  $\{T ; k_{app}\}$  dans le tableau ci-dessous.

T (en °C)										
k (en s <sup>-1</sup> )										

14- Quel graphique exploitant l'ensemble des résultats expérimentaux de la classe proposez-vous de tracer afin de vérifier si la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  suit la loi d'Arrhénius puis pour estimer l'énergie d'activation de cette réaction ?

En vous inspirant des différentes parties du fichier Python remplies dans la partie **III-1** de ce TP, compléter la fin du fichier Python puis exécuter le programme.

**NB :** ne disposant pas de valeurs d'incertitudes, la validation du modèle affine se fera ici « à l'œil » ...

15- Commenter le graphique obtenu : la régression linéaire valide-t-elle le modèle affine ?

16- Noter la valeur du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire.

17- En déduire la valeur expérimentale de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction étudiée.