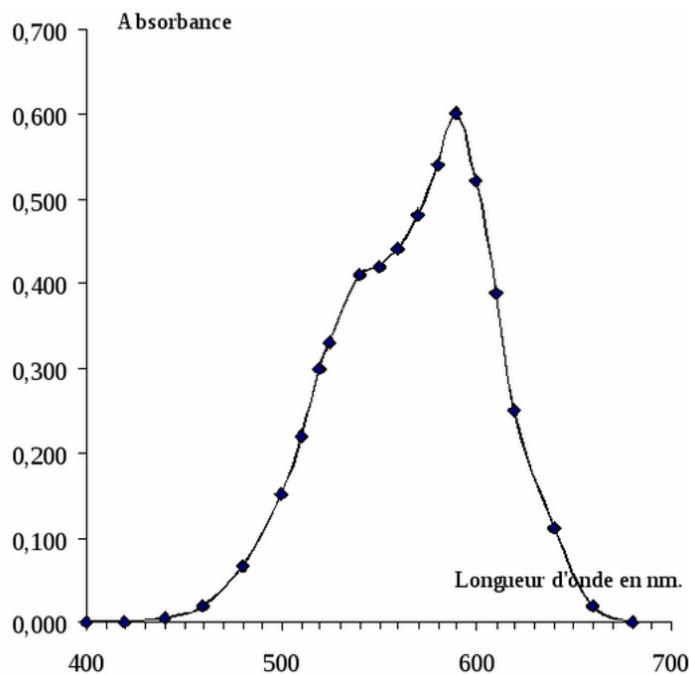


## Suivi cinétique par spectrophotométrie

Le cristal violet est un colorant utilisé lors d'examen bactériologiques, de formule  $C_{25}H_{30}N_3^+ Cl^-$ , noté  $V^+ Cl^-$  dans la suite. Il se décolore en présence de soude ( $Na^+ + HO^-$ ), selon la réaction



Le carbocation initial  $V^+$  est coloré, tandis que l'alcool produit  $VOH$  est incolore. Le spectre d'absorption du cristal violet est représenté ci-dessous.



On souhaite déterminer expérimentalement la loi de vitesse de cette réaction. On dispose pour cela d'une solution de cristal violet à 6,0 mg/L ( $1,5 \times 10^{-5}$  mol/L) et de soude à 0,10 mol/L.

1. Rédiger un protocole expérimental pour déterminer l'ordre partiel  $\alpha$  par rapport à  $V^+$ . On utilisera 5,0 mL de chacune des deux solutions à disposition. On appliquera la méthode intégrale, en supposant que l'ordre vaut 1 ou 2.
2. Mettre en œuvre le protocole. Déterminer l'ordre partiel  $\alpha$  ainsi que la constante de vitesse apparente  $k_{ap}$ .
3. Rédiger et mettre en œuvre un protocole pour diluer deux fois la soude.
4. Reprendre le protocole de la question 2 avec la soude diluée. Déterminer l'ordre partiel  $\beta$  par rapport à  $HO^-$ , ainsi que la constante de vitesse  $k$ .

## Suivi cinétique par spectrophotométrie - Correction

1. Loi de vitesse :  $v = k [V^+]^\alpha [HO^-]^\beta$   
 $[V^+]_0 = 0,75 \times 10^{-5}$  mol/L et  $[HO^-]_0 = 0,05$  mol/L (dilution par 2 lorsqu'on mélange les 2 solutions)  
 $[V^+]_0 \ll [HO^-]_0$ , donc  $\forall t$ ,  $[HO^-] \approx [HO^-]_0$ , il y a dégénérescence de l'ordre :  $v \approx \underbrace{k [HO^-]_0^\beta}_{k_{ap}} [V^+]^\alpha$

On relie  $A$  à  $[V^+]$  : d'après la loi de Beer-Lambert,  $A = \varepsilon \ell [V^+]$ .

$$A_0 = \varepsilon \ell [V^+]_0, \text{ donc } \frac{A}{A_0} = \frac{[V^+]}{[V^+]_0}$$

On intègre la loi de vitesse :  $-\frac{d[V^+]}{dt} = v = k_{ap} [V^+]^\beta$

— Hypothèse :  $\beta = 1$

$$-\int_{[V^+]_0}^{[V^+]} \frac{d[V^+]}{[V^+]} = \int_0^t k_{ap} dt \text{ soit } \ln\left(\frac{[V^+]_0}{[V^+]}\right) = k_{ap} t, \text{ d'où } \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = k_{ap} t$$

— Hypothèse :  $\beta = 2$

$$-\int_{[V^+]_0}^{[V^+]} \frac{d[V^+]}{[V^+]^2} = \int_0^t k_{ap} dt \text{ soit } \frac{1}{[V^+]} - \frac{1}{[V^+]_0} = k_{ap} t, \text{ d'où } \frac{A_0}{A} - 1 = [V^+]_0 k_{ap} t$$

### Protocole :

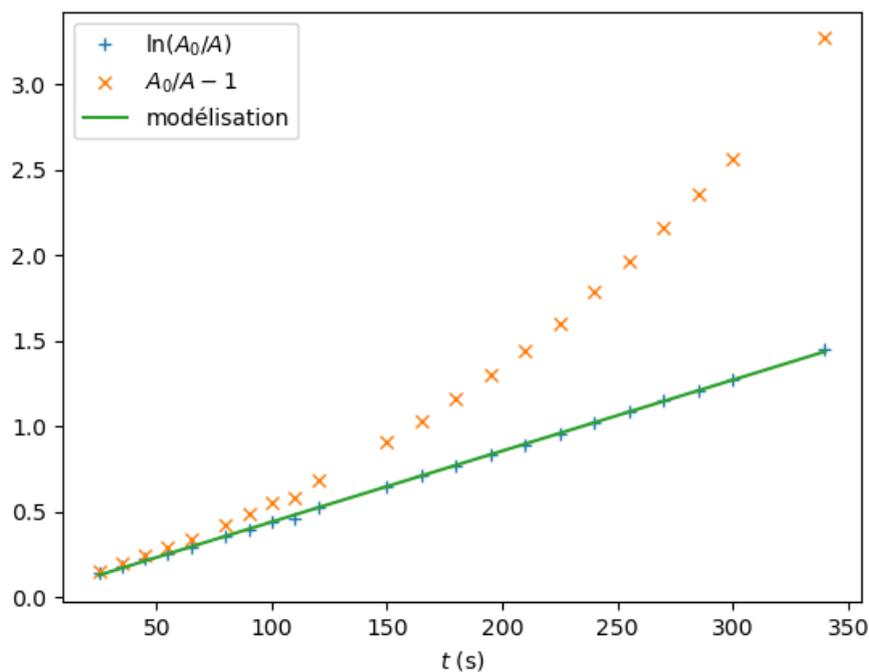
- Faire le blanc du spectrophotomètre à 590 nm, avec une cuve d'eau distillée.
- Remplir une cuve de la solution de cristal violet et mesurer l'absorbance, en déduire  $A_0$  en divisant par 2.
- Dans un bécher 1, introduire 5,0 mL de cristal violet prélevés à la pipette jaugée.
- Dans un bécher 2, introduire 5,0 mL de soude prélevés à la pipette jaugée.
- Placer le bécher 1 sur un agitateur magnétique et démarrer l'agitation.
- Verser le bécher 2 dans le bécher 1, en déclenchant le chronomètre.
- Remplir une cuve de mélange réactionnel, et la placer dans le spectrophotomètre.
- Relever l'absorbance  $A$  toutes les 15 s, pendant 10 min.
- Tracer le graphe de  $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$  en fonction de  $t$ . Si c'est une droite,  $\alpha = 1$ .
- Tracer le graphe de  $\frac{A_0}{A} - 1$  en fonction de  $t$ . Si c'est une droite,  $\alpha = 2$ .

2. `import numpy as np`  
`import matplotlib.pyplot as plt`

```
t=np.array([25,35,45,55,65,80,90,100,110,120,150,165,180,195,210,225,240,255,270,285,300,340]) # s
A=np.array([0.41,0.395,0.379,0.366,0.354,0.332,0.318,0.305,0.299,0.281,0.248,0.233,0.219,0.206,0.191,0.177,0.163,0.149,0.135,0.121,0.107,0.093,0.079,0.065,0.051,0.037,0.023,0.009])
A0=0.474
```

```
y1=np.log(A0/A)
y2=A0/A-1
plt.plot(t,y1,'+')
plt.plot(t,y2,'x')
plt.show()
```

```
kap,b=np.polyfit(t,y1,1)
plt.plot(t,kap*t+b)
```



L'hypothèse  $\alpha = 1$  est validée. On modélise le graphe de  $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$  en fonction de  $t$  par une fonction affine. On en déduit le coefficient directeur  $k_{ap1} = 4,15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

3. — Prélever 10,0 mL de soude à la **pipette jaugée**.
  - Les introduire dans une **fiolle jaugée** de 20,0 mL.
  - Compléter la fiolle jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
  - Boucher et agiter.

4. Avec la soude diluée, on obtient  $k_{ap2} = 1,94 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

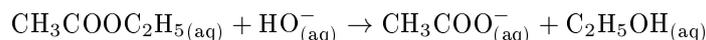
$$k_{ap} = k [\text{HO}^-]_0^\beta \text{ donc } \frac{k_{ap1}}{k_{ap2}} = \frac{[\text{HO}^-]_{01}^\beta}{[\text{HO}^-]_{02}^\beta} = 2^\beta, \text{ d'où } \beta = \frac{\ln(k_{ap1})}{\ln(2)} = 1,1.$$

On arrondit à la valeur entière la plus proche :  $\beta = 1$ .

$$\text{On en déduit } k = \frac{k_{ap}}{[\text{HO}^-]_0} = 0,08 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

## Suivi cinétique par conductimétrie

La réaction de saponification de l'acétate d'éthyle  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  en solution aqueuse s'écrit :



On souhaite déterminer expérimentalement la loi de vitesse de cette réaction par un suivi conductimétrique.

*Protocole expérimental :*

- Fixer la gamme 20 mS/cm sur le conductimètre et étalonner le conductimètre avec la solution de KCl de concentration 0,1 mol/L.
- Dans un bécher, introduire 20,0 mL de soude ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $2c = 0,20$  mol/L et 20,0 mL d'eau distillée. Mesurer la conductivité  $\sigma_0$  du mélange. Vider le bécher.
- Dans un bécher 1, introduire 20,0 mL de soude de concentration  $2c = 0,20$  mol/L.
- Placer le bécher 1 sur un agitateur magnétique et installer la sonde conductimétrique.
- Mesurer la température initiale  $\theta_1$  de la solution.
- Dans un bécher 2, introduire 20,0 mL de la solution d'acétate d'éthyle de concentration  $2c = 0,20$  mol/L.
- Démarrer l'agitation magnétique dans le bécher 1.
- A l'instant  $t = 0$ , déclencher le chronomètre et verser le contenu du bécher 2 dans le bécher 1.
- Relever la valeur de la conductivité du mélange toutes les 30 s, pendant 10 min. Arrêter l'agitation avant chaque mesure. *Pour la conductivité à  $t = 0$ , on prendra la conductivité  $\sigma_0$  de la soude diluée (la conductivité de la solution d'acétate d'éthyle étant négligeable).*
- Placer le bécher dans un bain thermostaté à  $50^\circ$ , pendant 10 minutes environ.
- Refroidir le bécher dans un mélange eau/glace, jusqu'à la température initiale  $\theta_1$ .
- Mesurer la conductivité finale  $\sigma_\infty$ , lorsque la température est revenue à sa valeur initiale.

*Exploitation des mesures :*

1. Montrer que dans les conditions de l'expérience, la loi de vitesse se met sous la forme  $v = k[\text{HO}^-]^p$ .
2. Établir l'expression du taux d'avancement  $x/c$  en fonction de  $\sigma$ ,  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$ . *On n'oubliera pas la contribution des ions spectateurs  $\text{Na}^+$  à la conductivité.*
3. En supposant  $p = 1$  ou  $2$ , déterminer l'ordre  $p$  et la constante de vitesse  $k$ , par la méthode intégrale.
4. En réalisant l'expérience à la température  $\theta_2 = 50^\circ\text{C}$ , on a mesuré  $k(\theta_2) = 0,17 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Estimer l'énergie d'activation de la réaction.

## Suivi cinétique par conductimétrie - Correction

1. Dans le mélange on a  $[\text{HO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = c$ , donc le mélange est stœchiométrique :  $\forall t, [\text{HO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ .

La loi de vitesse s'écrit :  $v = k [\text{HO}^-]^\alpha [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\beta = k [\text{HO}^-]^{\alpha+\beta}$ .

On identifie  $p = \alpha + \beta$  l'ordre global.

2. D'après la loi de Kohlrausch,  $\sigma = \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]$ .

Etat	$\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			
$t = 0$	$c$	$c$	$0$	$0$
$t$	$c - x$	$c - x$	$x$	$x$

La réaction est supposée totale, donc  $x_\infty = c$ .

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-}(c - x) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}x + \lambda_{\text{Na}^+}c = (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})c + (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-})x$$

$$\sigma_0 = (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})c$$

$$\sigma_\infty = \sigma_0 + (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-})c$$

Ainsi,  $\sigma = \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0)\frac{x}{c}$ , d'où  $\boxed{\frac{x}{c} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}}$

3.  $-\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = v = k [\text{HO}^-]^p$

— Hypothèse :  $p = 1$

$$-\int_{[\text{HO}^-]_0}^{[\text{HO}^-]} \frac{d[\text{HO}^-]}{[\text{HO}^-]} = \int_0^t k dt \text{ soit } \ln\left(\frac{[\text{HO}^-]_0}{[\text{HO}^-]}\right) = kt,$$

$$\text{or } \frac{[\text{HO}^-]}{[\text{HO}^-]_0} = \frac{c - x}{c} = 1 - \frac{x}{c} = 1 - \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}, \text{ donc } \boxed{\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}\right) = kt}$$

— Hypothèse :  $p = 2$

$$-\int_{[\text{HO}^-]_0}^{[\text{HO}^-]} \frac{d[\text{HO}^-]}{[\text{HO}^-]^2} = \int_0^t k dt \text{ soit } \frac{1}{[\text{HO}^-]} - \frac{1}{[\text{HO}^-]_0} = kt, \text{ d'où } \frac{[\text{HO}^-]_0}{[\text{HO}^-]} - 1 = ckt,$$

$$\text{donc } \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} - 1 = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} = ckt$$

On trace les graphes de  $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}\right)$  et de  $\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}$  en fonction de  $t$ .

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
c=0.1 # mol/L
```

```
sigma0=19.78 # mS/cm
```

```
sigma_inf=7.05 # mS/cm
```

```
sigma=np.array([sigma0,17.69,16.39,15.35,14.53,13.87,13.37,12.83,12.44,12.10,11.77,11.49,11.21,10.94,10.67,10.41,10.15,9.89,9.63,9.37,9.11,8.85,8.59,8.33,8.07,7.81,7.55,7.29,7.05])
```

```
t=np.arange(0,620,20) # s
```

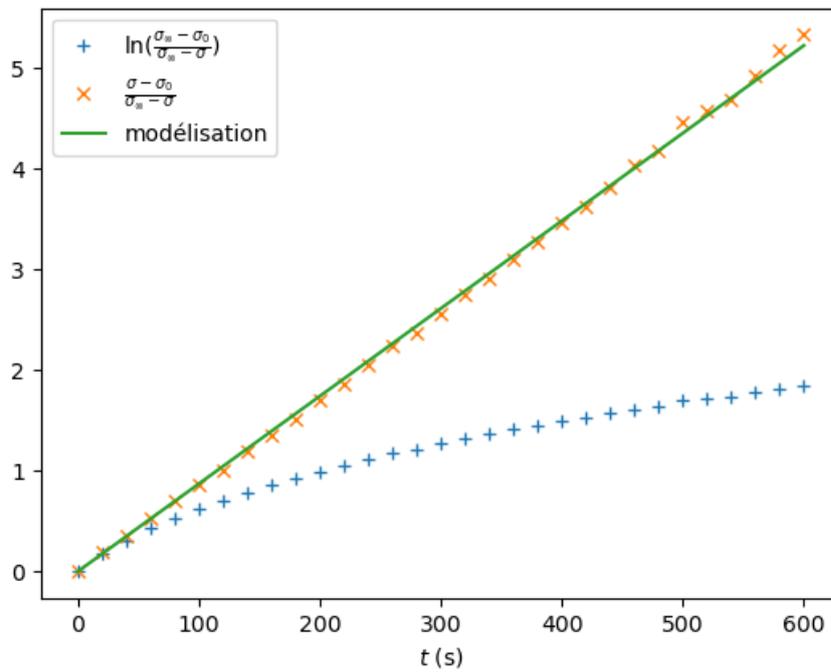
```
plt.plot(t,np.log((sigma_inf-sigma0)/(sigma_inf-sigma)),'+')
```

```
plt.plot(t,(sigma-sigma0)/(sigma_inf-sigma),'x')
```

```
plt.show()
```

```
k=np.mean((sigma[1:]-sigma0)/(sigma_inf-sigma[1:])/t[1:])/c # s-1.L.mol-1
```

```
plt.plot(t,c*k*t) # modélisation
```



Le graphe de  $\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}$  en fonction de  $t$  est une droite passant par l'origine, donc l'hypothèse  $p = 2$  est validée. Le coefficient directeur est  $ck$ , d'où  $k = 0,087 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

4. Loi d'Arrhénus :  $\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

On intègre entre  $T_1$  et  $T_2$  :  $\int_{T_1}^{T_2} \frac{d\ln(k)}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_a}{RT^2} dT$ , soit  $\ln \left[ \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right] = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ ,

d'où  $E_a = R \frac{\ln \left[ \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right]}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$

A.N. :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_1 = (23 + 273) \text{ K}$  et  $T_2 = (50 + 273) \text{ K}$ , donc  $E_a = 20 \text{ kJ/mol}$