

L'objectif du TP est de déterminer la loi de vitesse d'une réaction chimique grâce à un suivi spectrophotométrique.

Matériel à disposition

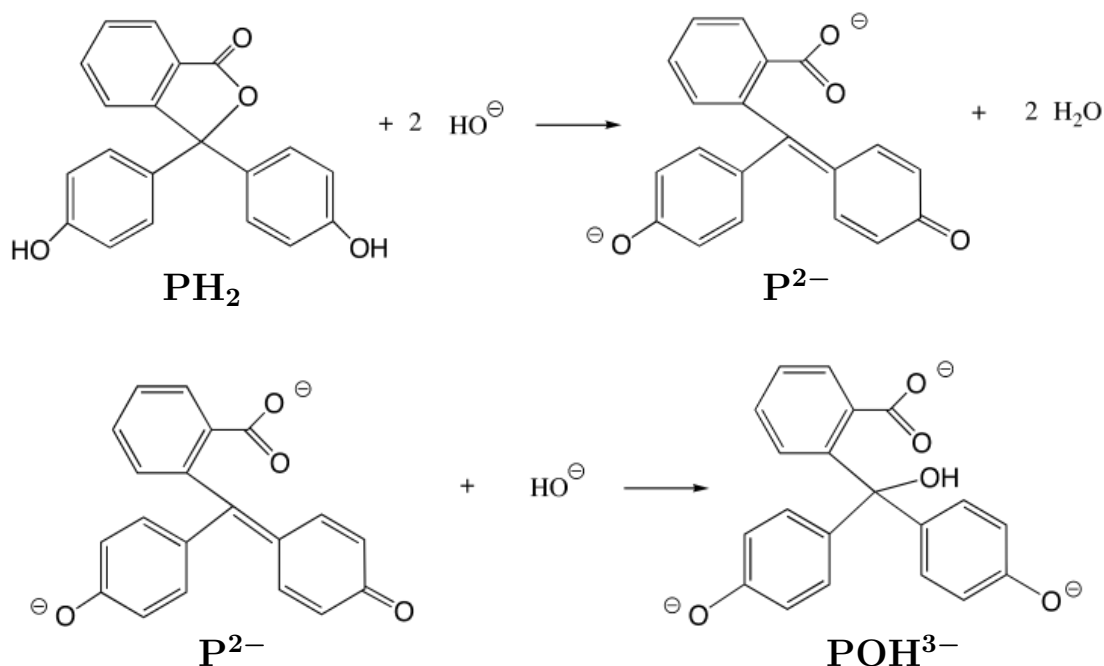
Spectrophotomètre et cuves
 Solution de phénolphthaléine de concentration $C_0 = 0,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
 Solution S_1 d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 Solution S_2 d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 Pipette jaugée de 20 mL
 Pipette graduée de 1 mL
 Béchers (2 de 50 mL)

Partie A. Réaction étudiée

La phénolphthaléine est un indicateur coloré acido-basique, c'est-à-dire une espèce dont la couleur change en fonction du pH :

- en milieu acide ou neutre, elle est incolore sous une forme notée PH_2 ;
- en milieu basique, au delà de $\text{pH} = 8$, on obtient la forme P^{2-} de couleur rose ;
- en milieu très basique de pH proche de 12, elle prend la forme POH^{3-} incolore.

Les transformations successives se font en rendant le milieu plus basique par ajout d'ions hydroxydes HO^- . Les transformations sont modélisées par les réactions suivantes :



La conversion de PH_2 en P^{2-} est extrêmement rapide et celle de P^{2-} en POH^{3-} , à un pH suffisant, suffisamment « lente » pour être mesurable. Nous allons donc étudier la cinétique de la deuxième réaction, dont on cherche la loi de vitesse sous la forme :

$$v = k \times [\text{P}^{2-}]^a \times [\text{HO}^-]^b$$

La réaction se fait en introduisant un volume $V_0 = 0,30 \text{ mL}$ de solution de phénolphthaléine dans un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de sodium de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

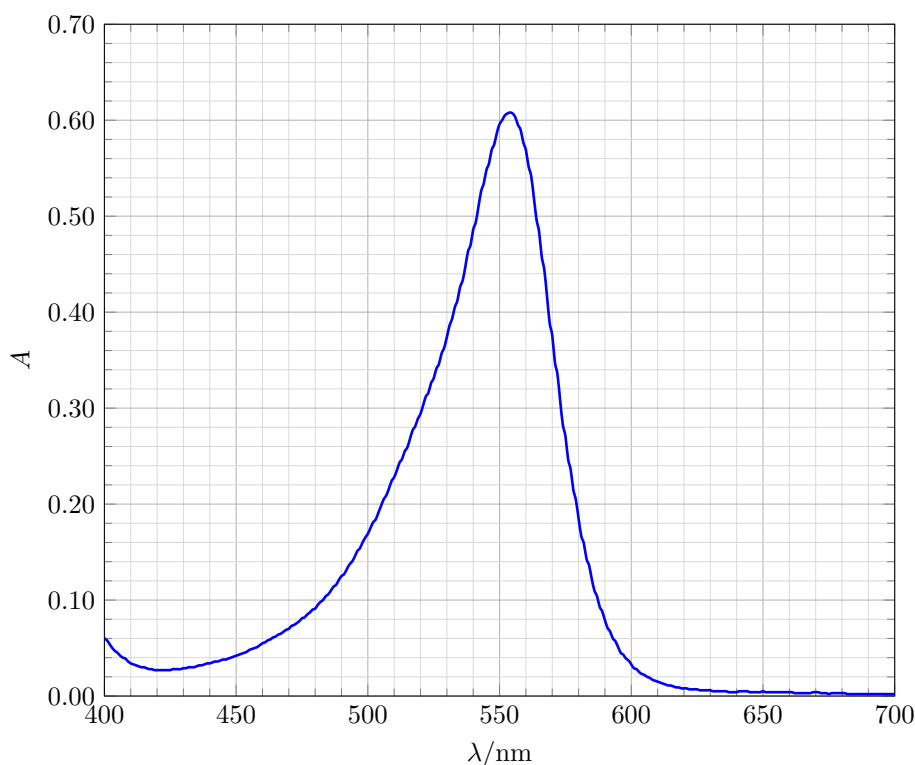
(*) Montrer qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à HO^- . Exprimer la constante de vitesse apparente k' en fonction de k et de la concentration en HO^- .

On donne la masse molaire de la phénolphthaléine : $M = 318,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Partie B. Suivi spectrophotométrique

B.1) Principe

Les ions P^{2-} étant colorés, l'évolution de la réaction peut être suivie par spectrophotométrie. Leur spectre d'absorbance est donné ci-dessous.



- (*) Justifier la couleur de ces ions.
- (*) On effectue le suivi cinétique à la longueur d'onde $\lambda = 554 \text{ nm}$. Pourquoi ?
- (*) On suppose la loi de Beer-Lambert valide, c'est-à-dire $A = K[\text{P}^{2-}]$ avec K une constante. Établir l'équation différentielle vérifiée par l'absorbance A lors de la décoloration de la phénolphtaléine.

B.2) Protocole expérimental

Il faut tout d'abord paramétrer le spectrophotomètre.

- ☐ Sur l'écran d'accueil, choisir « Cinétique » puis « Calcul de la cinétique avec Abs uniquement ».
- ☐ Dans le premier menu qui apparaît, ne rien changer et passer au menu suivant à l'aide de la flèche en bas à gauche.
- ☐ Régler ensuite :
 - Temps de mesure = 600 s (durée totale de l'acquisition)
 - Lecture intervalle = 15 s (durée entre chaque mesure)
 - Temps de latence = 0 s (temps d'attente avant la prise de la mesure)
 - Longueur d'onde = 554 nm

- ☐ Réaliser le blanc avec une cuve remplie d'eau distillée.

On réalise maintenant le suivi cinétique de la réaction de décoloration de la phénolphtaléine.

- ☐ Dans un bécher, introduire un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ Prélever à la pipette graduée $V_0 = 0,30 \text{ mL}$ de la solution de phénolphtaléine de concentration massique $C_0 = 0,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. L'introduire rapidement dans le bécher tandis que le binôme déclenche l'acquisition en appuyant sur le bouton « Lancer » du spectrophotomètre.
- ☐ Homogénéiser le mélange à l'aide d'un agitateur en verre.
- ☐ Remplir une cuve et l'introduire dans le spectrophotomètre.
- ☐ Quand l'acquisition est terminée, enregistrer les données sur une clé USB.
- ☐ Réaliser une deuxième acquisition avec la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On utilisera une verrerie propre et on n'oubliera pas de refaire le blanc. Effectuer l'exploitation de la première acquisition pendant ce temps.

Partie C. Exploitation

On exploitera successivement les deux acquisitions réalisées.

C.1) Transfert des données

- ☐ Ouvrir le fichier en .TXT enregistré sur la clé USB. L'en-tête rappelle les paramètres et l'heure de l'acquisition. Copier les valeurs numériques de A et de t (uniquement celles où la cuve était dans l'appareil), et les coller dans Regressi (Fichier > Nouveau > Presse-papiers).
- ☐ Créer les grandeurs $\ln A = \ln(A)$ et $vA = -\frac{dA}{dt}$ (fonction -DIFF(A,t)) puis $\ln vA = \ln(vA)$.
- ☐ Remarque : pour la deuxième acquisition, il ne sera pas nécessaire de tout recommencer, il suffit de copier les valeurs en utilisant le menu « Edition/Coller page » qui conserve les expressions.

C.2) Méthode différentielle

- ☐ Représenter $\ln vA$ en fonction de $\ln A$. Modéliser le graphe par une loi affine.
- ☐ Conclure sur l'ordre partiel relativement à P^{2-} (qui est le plus souvent entier, et parfois demi-entier).

C.3) Méthode intégrale

- ☐ Vérifier la validité de l'ordre trouvé précédemment à l'aide d'une construction graphique appropriée.
- ☐ Dédire la valeur de k' .

C.4) Loi de vitesse globale

- ☐ Comparer les valeurs de k' obtenues lors des deux acquisitions. En déduire l'ordre partiel probable par rapport à HO^- .
- ☐ En déduire la loi de vitesse de la réaction en précisant la valeur de la constante de vitesse k .