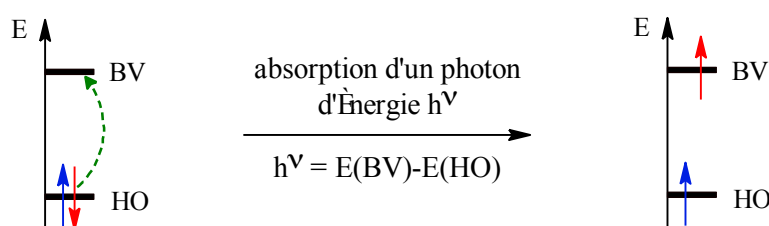


TP 4 : Étude du bleu de bromophénol - Correction

Q1. Quel type de transition est provoqué par irradiation UV-Visible ?

Lors de l'irradiation UV-visible, l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ permet de **promouvoir un électron de l'orbitale la plus haute occupée HO vers l'orbitale la plus basse vacante BV** :



En supposant que l'énergie totale associée aux électrons est la simple somme des énergies de chaque électron,

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda_{max}} = E(BV) - E(HO)$$

où λ_{max} est la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

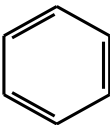
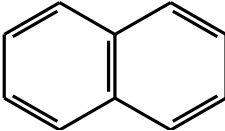
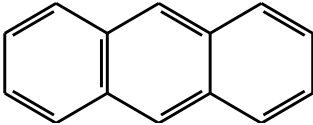
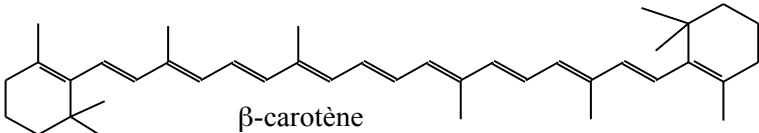
Q2. Comment interpréter l'effet bathochrome lié à une forte délocalisation électronique ?

En l'absence de délocalisation électronique, l'absorption se fait couramment dans l'**ultra-violet**.

En cas de délocalisation électronique, l'absorption évolue vers le **rouge** (effet bathochrome) : autrement dit, la longueur d'onde λ_{max} augmente, et ce d'autant plus que la délocalisation est importante.

La différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée HO et la plus basse vacante BV est donc d'autant plus petite que la délocalisation électronique est importante.

En cas de forte délocalisation électronique, la longueur d'onde λ_{max} peut appartenir au visible : la substance est alors colorée et apparaît de la **couleur complémentaire à la couleur absorbée**. Ainsi la molécule de β -carotène qui absorbe le bleu est responsable de la couleur orange des carottes.

Nom	Structure	λ_{max} (nm)
Ethène (éthylène)		171
1,3-butadiène		217
(E)-1,3,5-hexatriène		268
(E,E)-1,3,5,7-octatétrène		330
Benzène		255
Naphtalène		314
Anthracène		380
β -carotène	 β-carotène 	452

1 Détermination du pK_A du couple $BBPH^-/BBP^{2-}$

1.1 Compte-rendu

1.1.1 Introduction

Q3. Comment choisir la solution à utiliser pour mesurer un « blanc » ? En déduire la composition des solutions à utiliser pour faire le zéro des solutions 1 à 7.

Pour faire le **blanc**, il faut choisir la **même solution** que celle que l'on veut analyser à ceci près qu'elle **ne doit pas contenir l'espèce que l'on veut étudier** (ici le bromophénol *BBP*).

On utilise donc **deux solutions S'_A et S'_B** de la même façon qu'ont été préparées les solutions S_A et S_B en remplaçant les **10 mL** de la solution S_0 par **10 mL** d'eau distillée.

On prépare alors les solutions destinées à faire le **blanc en mélangeant pour chaque tube ① à ⑦ un volume $V(S_A)$ de solution S'_A à un volume $V(S_B)$ de solution S'_B .**

Q4. Rappeler l'expression de la loi de Beer-Lambert et préciser la signification et les unités des différents termes apparaissant dans cette loi. Quel(s) terme(s) dépend(ent) de la longueur d'onde ?

Relation de BEER-LAMBERT : $A = \varepsilon \ell c$

où A est l'**absorbance** (sans dimension et sans unité) ;

où ε est le **coefficient d'absorption molaire** de l'espèce qui absorbe (unité usuelle : $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

où ℓ est la **largeur de la cuve** (unité usuelle : cm) ;

où c est la **concentration molaire** de l'espèce qui absorbe (unité usuelle : $mol \cdot L^{-1}$).

L'absorbance A et le coefficient d'absorption molaire ε dépendent de la longueur d'onde absorbée λ . Le coefficient d'absorption molaire ε et donc l'absorbance A dépendent aussi de la température et du solvant.

Si plusieurs espèces absorbent, la relation de BEER-LAMBERT est **additive**.

Q5. Pourquoi se place-t-on, lorsque l'on veut utiliser cette loi dans le cas d'une espèce unique qui absorbe, au maximum d'absorption de cette espèce ?

Dans le cas d'une espèce unique qui absorbe, on se place au **maximum d'absorption** car alors **une variation de sa concentration se traduit par une variation maximale de l'absorbance : la mesure est alors plus sensible**.

On limite aussi les incertitudes liées au fait que **la lumière n'est pas rigoureusement monochromatique**.

Q6. Établir, à une longueur d'onde λ , l'expression donnée ci-dessous :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{A(\lambda) - A_A(\lambda)}{A_B(\lambda) - A(\lambda)} \right)$$

où A_A est l'absorbance de la solution 7 et A_B celle de la solution 1.

Soient ε_A le coefficient d'absorption molaire de l'acide $BBPH^\ominus$ et ε_B le coefficient d'absorption molaire de la base $BBP^{2\ominus}$.

La solution ⑦ est **fortement acide** et la forme acide $BBPH^\ominus$ y **prédomine largement**.

$$A_A(\lambda) = \varepsilon_A(\lambda)\ell C'_0$$

La solution ① est **fortement basique** et la forme basique $BBP^{2\ominus}$ y **prédomine largement**.

$$A_B(\lambda) = \varepsilon_B(\lambda)\ell C'_0$$

Les solutions ② à ⑥ se comportent du fait du **mélange d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate** comme des **solutions tampon**. Si le pK_A du couple $BBPH^\ominus/BBP^{2\ominus}$ est proche du pK_A du couple $CH_3CO_2H_{(aq)}/CH_3CO_2^-_{(aq)}$ (égal à 4,8 à 25°C), les solutions ② à ⑥ contiennent en proportions notables l'acide $BBPH^\ominus$ et sa base conjuguée $BBP^{2\ominus}$. Ainsi :

$$A(\lambda) = \varepsilon_A(\lambda)\ell[BBPH^\ominus] + \varepsilon_B(\lambda)\ell[BBP^{2\ominus}]$$

Or,
$$C'_0 = [BBPH^\ominus] + [BBP^{2\ominus}]$$

Soit
$$A(\lambda) = \varepsilon_A(\lambda)\ell[BBPH^\ominus] + \varepsilon_B(\lambda)\ell(C'_0 - [BBPH^\ominus])$$

$$[BBPH^\ominus] = \frac{\varepsilon_B(\lambda)\ell C'_0 - A(\lambda)}{(\varepsilon_B(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda))\ell}$$

$$[BBP^{2\ominus}] = \frac{A(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda)\ell C'_0}{(\varepsilon_B(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda))\ell}$$

De même,
$$A(\lambda) = \varepsilon_A(\lambda)\ell(C'_0 - [BBP^{2\ominus}]) + \varepsilon_B(\lambda)\ell[BBP^{2\ominus}]$$

$$[BBP^{2\ominus}] = \frac{A(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda)\ell C'_0}{(\varepsilon_B(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda))\ell}$$

$$[BBPH^\ominus] = \frac{A(\lambda) - \varepsilon_B(\lambda)\ell C'_0}{(\varepsilon_B(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda))\ell}$$

Or, d'après la relation d'HENDERSON,

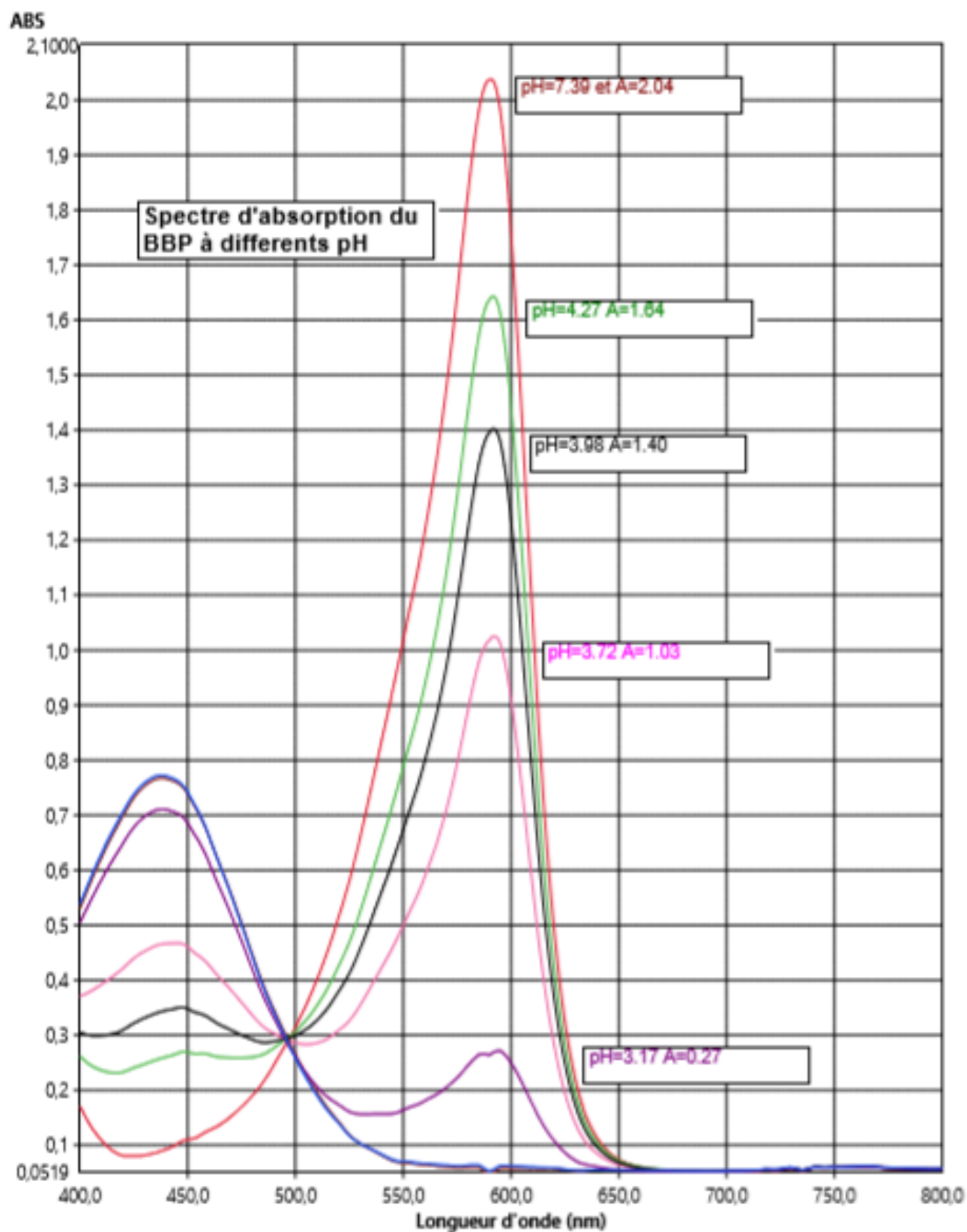
$$pH = pK_A(BBPH^\ominus/BBP^{2\ominus}) + \log \left(\frac{[BBP^{2\ominus}]}{[BBPH^\ominus]} \right)$$

i.e.
$$pH = pK_A(BBPH^\ominus/BBP^{2\ominus}) + \log \left(\frac{A(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda)\ell C'_0}{\varepsilon_B(\lambda)\ell C'_0 - A(\lambda)} \right)$$

1.1.2 Résultats

Q7. Tracer sur le même graphe les spectres d'absorption des solutions 1, 7 et de la solution choisie.

Spectres d'absorption des solutions :



1.1.3 Discussion

Q8. Déterminer les coefficients d'absorption molaires de $BBP^{\ominus}$ et $BBP^{2\ominus}$ à 590 nm.

Soit C'_0 la concentration totale en indicateur coloré, sous toutes ses formes acido-basiques, dans les solutions ① à ⑦.

$$C'_0 = \frac{V_{PJ}}{V_{FJ}} C_0 \quad \text{où} \quad \begin{cases} V_{PJ} = 10 \text{ mL} \\ V_{FJ} = 200 \text{ mL} \end{cases}$$

$$C'_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution ⑦ est fortement acide et la forme acide $BBP^{\ominus}$ y prédomine largement :

$$A_A(\lambda) = \varepsilon_A(\lambda) \ell C'_0 \quad \text{soit} \quad \varepsilon_A(\lambda) = \frac{A_A(\lambda)}{\ell C'_0} \quad \text{avec} \quad C'_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{En particulier à } 590 \text{ nm}, \quad \varepsilon_A(590 \text{ nm}) = \frac{A_A(590 \text{ nm})}{\ell C'_0} \approx 0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$A_A(590 \text{ nm})$ étant négligeable devant $A_B(590 \text{ nm})$, on peut considérer que **la forme acide $BBP^{\ominus}$ absorbe de façon négligeable à 590 nm.**

La solution ① est fortement basique et la forme basique $BBP^{2\ominus}$ y prédomine largement.

$$A_B(\lambda) = \varepsilon_B(\lambda) \ell C'_0 \quad \text{soit} \quad \varepsilon_B(\lambda) = \frac{A_B(\lambda)}{\ell C'_0} \quad \text{avec} \quad C'_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{En particulier à } 590 \text{ nm}, \quad \varepsilon_B(590 \text{ nm}) = \frac{A_B(590 \text{ nm})}{\ell C'_0} = 6,8 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Q9. Démontrer que le point d'intersection I (point isobestique) des courbes 1 et 7 appartient aussi aux autres courbes quel que soit le pH de la solution étudiée. À quelle condition sur la constitution des solutions ce point peut-il exister ?

Soit λ_I la longueur d'onde du **point isobestique I**, c'est-à-dire l'abscisse du point d'intersection des courbes ① et ⑦.

$$A_A(\lambda_I) = A_B(\lambda_I) \quad \text{soit} \quad \varepsilon_A(\lambda_I) \ell C'_0 = \varepsilon_B(\lambda_I) \ell C'_0$$

et donc

$$\varepsilon_A(\lambda_I) = \varepsilon_B(\lambda_I) = \varepsilon(\lambda_I)$$

Pour une des solutions ② à ⑥

$$A(\lambda_I) = \varepsilon_A(\lambda_I) \ell [BBP^{\ominus}] + \varepsilon_B(\lambda_I) \ell [BBP^{2\ominus}]$$

$$A(\lambda_I) = \varepsilon(\lambda_I) \ell ([BBP^{\ominus}] + [BBP^{2\ominus}])$$

$$\text{Or} \quad C'_0 = [BBP^{\ominus}] + [BBP^{2\ominus}]$$

Soit $A(\lambda_I) = \varepsilon(\lambda_I)\ell C'_0$

i.e. $A(\lambda_I) = A_A(\lambda_I) = A_B(\lambda_I)$

Tous les spectres d'absorption sont donc concourants au niveau du point isobestique.

Cela n'est le cas que parce que la **concentration totale en bleu de bromophénol, sous toutes ses formes acido-basiques, est la même dans toutes les solutions ① à ⑦.**

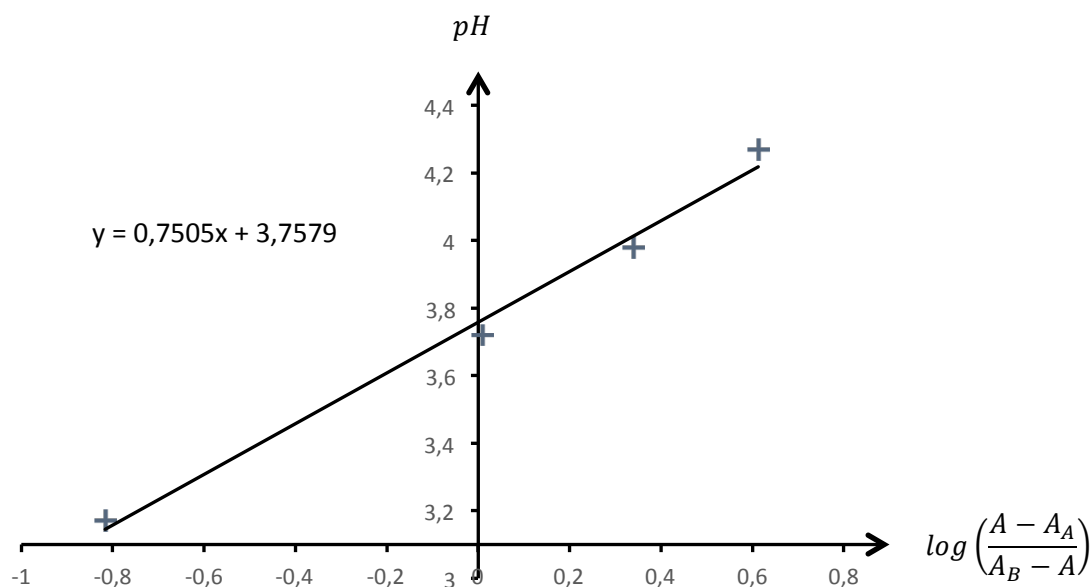
Q10. Déterminer le pK_A du couple $BBPH^-/BBP^{2-}$.

Pour déterminer le pK_A du bleu de bromophénol, on se place à la **longueur d'onde λ_B^{max} qui correspond au maximum d'absorption de la forme basique BBP^{2-} .**

Tube	1	2	3	4	5	6	7
pH	7,39	4,27	3,98	3,72	3,17		
A (590 nm)	2,04	1,64	1,40	1,03	0,27	Trop faible pour être exploitable	

On trace la **courbe représentative du pH en fonction de $\log \left(\frac{A(\lambda_B^{max}) - A_A(\lambda_B^{max})}{A_B(\lambda_B^{max}) - A(\lambda_B^{max})} \right)$.**

On s'attend à une droite de pente égale à 1 et d'ordonnée à l'origine $pK_A(BBPH^-/BBP^{2-})$.



D'après la régression linéaire, $pK_A^{exp.}(BBPH^-/BBP^{2-}, 25^\circ C) = 3,8$

La valeur tabulée est égale à : $pK_A^{tab.}(BBPH^-/BBP^{2-}, 25^\circ C) = 4,1$

Remarque : On aurait pu choisir aussi la longueur d'onde λ_A^{max} correspondant au maximum d'absorption de la forme acide $BBPH^-$. Il ne faut surtout pas choisir la longueur d'onde du point isobestique.

Q11. Compléter le Notebook pour déterminer l'incertitude-type du pK_A du couple $BBPH^+/BBP^{2-}$.

1. Importation des bibliothèques

```
Entrée [1]: import numpy as np
import numpy.random as rd
import matplotlib.pyplot as plt
```

2. Détermination du pK_A du BBP

- Saisir les **données expérimentales**

```
Entrée [2]: pH=np.array([4.27,3.98,3.72,3.17])
A=np.array([1.64,1.40,1.03,0.27])
A_A=0
A_B=2.04
X=np.log10((A-A_A)/(A_B-A))
```

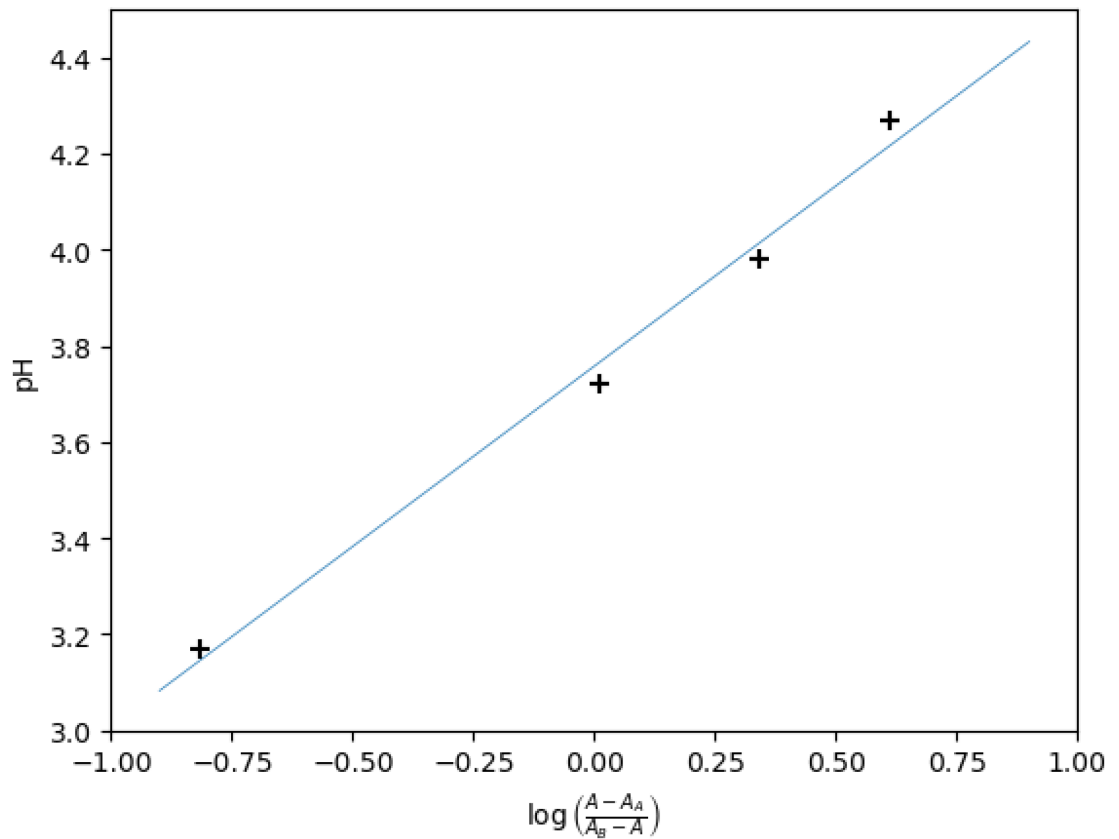
- Déterminer la **pente** et l'**ordonnée à l'origine** par **régression linéaire**

```
Entrée [3]: reglin=np.polyfit(X,pH,1)
a=reglin[0]
b=reglin[1]
print('          Pente : ',a)
print('Ordonnée à l origine (pKa) : ',b)
```

```
          Pente :  0.7505028313471749
Ordonnée à l origine (pKa) :  3.757862142748732
```

- Représenter graphiquement les **points expérimentaux** et tracer la **droite d'ajustement** des données

```
Entrée [4]: plt.clf()
plt.scatter(X,pH,marker='+',s=50,color='black')
plt.plot(np.linspace(-0.9,0.9,2),a*np.linspace(-0.9,0.9,2)+b,linewidth=0.5)
plt.xlabel(r'$\log\left(\frac{A-A_A}{A_B-A}\right)$ ')
plt.ylabel('pH')
plt.axis([-1,1, 3, 4.5])
plt.show()
```



- Représenter graphiquement les **points expérimentaux**, leur **incertitude-type** ; tracer la **droite d'ajustement** des données

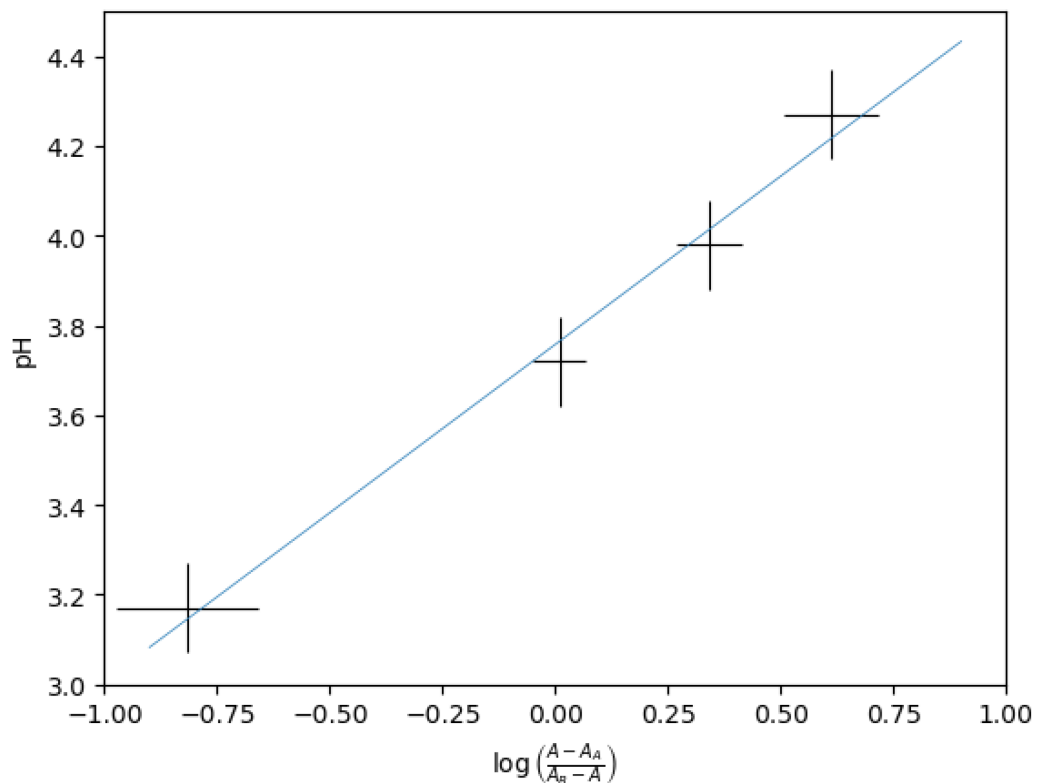
```
Entrée [5]: LupH=[0.1 for i in range(len(pH))]
DA_A=0.1
DA_B=0.1
DA=0.1
NbSimulations=10000
LuX=[]

for i in A:
    LXsim=[]
    A_Asim=np.random.uniform(A_A-DA_A,A_A+DA_A,NbSimulations)
    A_Bsim=np.random.uniform(A_B-DA_B,A_B+DA_B,NbSimulations)
    Asim=np.random.uniform(i-DA,i+DA,NbSimulations)
    Xsim=np.log10((Asim-A_Asim)/(A_Bsim-Asim))
    uX=np.std(Xsim, ddof=1)
    LuX.append(uX)

print("Incrtitude-type sur les ordonnées pH : ",LupH)
print("Incrtitude-type sur les abscisses X : ",LuX)
```

```
Incrtitude-type sur les ordonnées pH : [0.1, 0.1, 0.1, 0.1]
Incrtitude-type sur les abscisses X : [0.10498848413973244, 0.0725463211
2149681, 0.06041547927492472, 0.15722671631219368]
```

```
Entrée [6]: plt.clf()
plt.errorbar(X,pH,xerr=LuX,yerr=LupH,fmt='+',color='black',markeredgewidth=6)
plt.plot(np.linspace(-0.9,0.9,2),a*np.linspace(-0.9,0.9,2)+b,linewidth=0.5)
plt.xlabel(r'$\log\left(\frac{A-A_A}{A_B-A}\right)$ ')
plt.ylabel('pH')
plt.axis([-1,1, 3, 4.5])
plt.show()
```

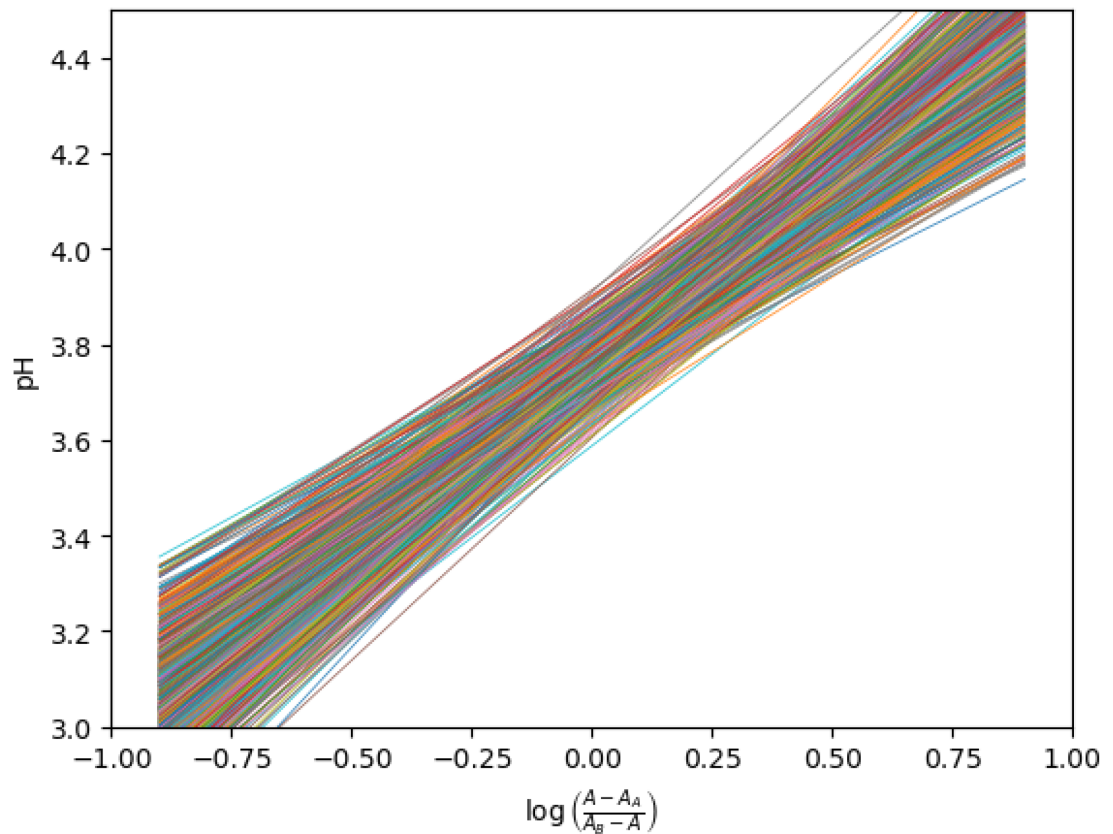


- Étudier la **variabilité des paramètres d'ajustement**

Entrée [7]: NbSimulations=1000

```
plt.clf()
for k in range(NbSimulations):
    LpH=[]
    LX=[]
    for j in range(len(pH)):
        LpH.append(np.random.normal(pH[j],LupH[j]))
    for i in range(len(X)):
        LX.append(np.random.normal(X[i],LuX[i]))
    reglin=np.polyfit(X,LpH,1)
    plt.plot(np.linspace(-0.9,0.9,2),reglin[0]*np.linspace(-0.9,0.9,2)+reglin[1])

plt.scatter(X,pH,marker='+',s=50,color='black')
plt.xlabel(r'$\log\left(\frac{A-A_A}{A_B-A_A}\right)$ ')
plt.ylabel('pH')
plt.axis([-1,1, 3, 4.5])
plt.show()
```



- Déterminer le **pKA** du BBP et son **incertitude-type**

```
Entrée [8]: NbSimulations=1000
La=[]
Lb=[]

for k in range(NbSimulations):
    LpH=[]
    LX=[]
    for j in range(len(pH)):
        LpH.append(np.random.normal(pH[j],LupH[j]))
    for i in range(len(X)):
        LX.append(np.random.normal(X[i],LuX[i]))
    reglin=np.polyfit(LX,LpH,1)
    La.append(reglin[0])
    Lb.append(reglin[1])

amoyen=np.average(La)
uamoyen=np.std(La, ddof=1)

bmoyen=np.average(Lb)
ubmoyen=np.std(Lb, ddof=1)

print("pente moyenne : ",amoyen)
print("Incrtitude-type de la pente : ",uamoyen)
print("Compatibilité de la pente avec 1 : Z=",abs(amoyen-1)/uamoyen)

print("\npKA : ",bmoyen)
print("Incrtitude-type du pKA : ",ubmoyen)
print("Compatibilité du pKA avec sa valeur tabulée 4.1 : Z=",abs(bmoyen-4.1)/ubmoyen)
```

```
pente moyenne : 0.7575482197310652
Incrtitude-type de la pente : 0.14158082954324785
Compatibilité de la pente avec 1 : Z= 1.7124619275865627
```

```
pKA : 3.756796292606651
Incrtitude-type du pKA : 0.06460038754943295
Compatibilité du pKA avec sa valeur tabulée 4.1 : Z= 5.312719016286478
```

- Mettre en forme ce résultat sur le compte-rendu de TP

- Procédure de **validation**

```
Entrée [9]: pHreglin=a*X+b
residus=pH-pHreglin
ecartsnormalises=residus/LupH

plt.clf()
fig,(ax1,ax2,ax3)=plt.subplots(3, 1, gridspec_kw={'height_ratios': [2, 1, 1]})

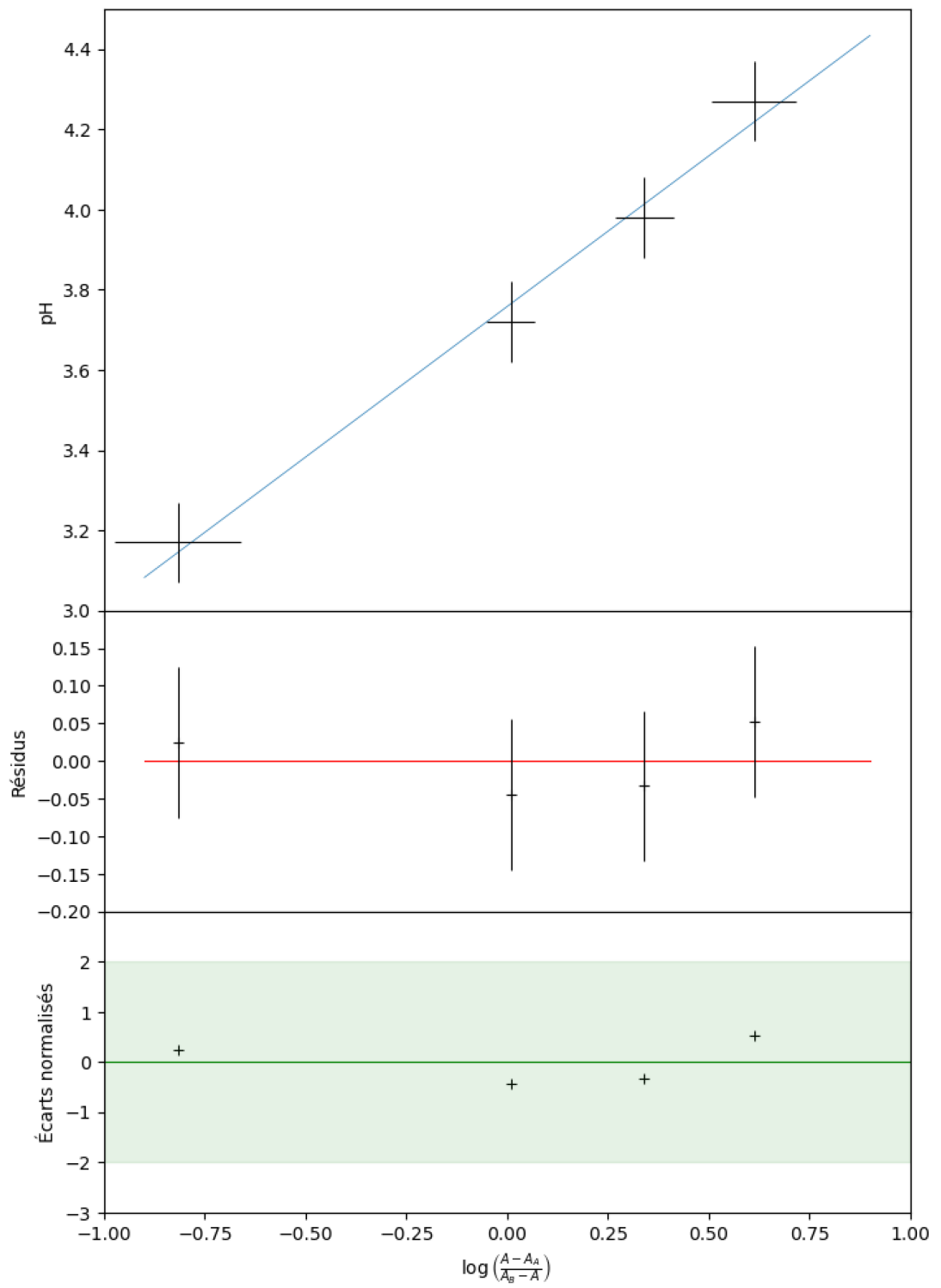
ax1.plot(np.linspace(-0.9,0.9,2),a*np.linspace(-0.9,0.9,2)+b,linewidth=0.5)
ax1.errorbar(X,pH,xerr=LuX,yerr=LupH,fmt='+',color='black',markeredgewidth=0.8)
ax1.axis([-1,1, 3, 4.5])
ax1.set_ylabel('pH')

ax2.plot(np.linspace(-0.9,0.9,2),[0,0],linewidth=0.8,color='red')
ax2.errorbar(X,residus,yerr=LupH,fmt='+',color='black',markeredgewidth=0.8,linewidth=0.8)
ax2.axis([-1,1, -0.2, 0.2])
ax2.set_ylabel('Résidus')

ax3.scatter(X,ecartsnormalises,marker='+',color='black',linewidth=0.8)
ax3.axis([-1,1, -3, 3])
ax3.plot(np.linspace(-1,1,2),[0,0],linewidth=0.8,color='green')
ax3.fill_between([-1,1],y1=-2,y2=2,color='green', alpha=0.1)
ax3.set_xlabel(r'$\log\left(\frac{A-A_A}{A_B-A}\right)$ ')
ax3.set_ylabel('Écarts normalisés')

fig.subplots_adjust(hspace=0)
plt.setp(ax1.get_xticklabels(), visible=False)
plt.setp(ax2.get_xticklabels(), visible=False)
ax2.set_yticks(ax2.get_yticks()[:-1])
ax3.set_yticks(ax3.get_yticks()[:-1])

plt.show()
```

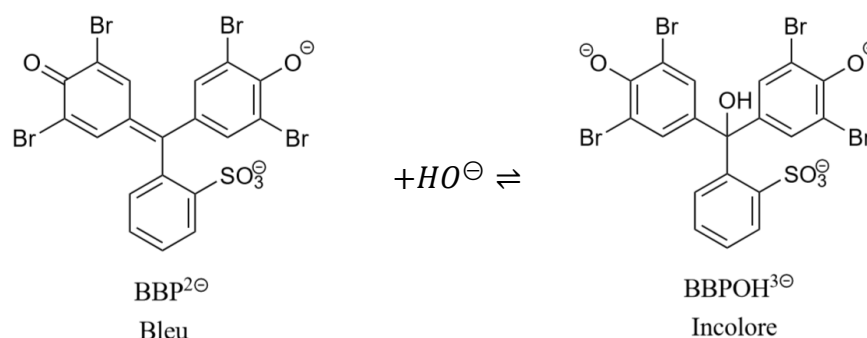


2 Cinétique chimique

2.1 Compte-rendu

2.1.1 Introduction

Equation de la réaction dont on étudie la cinétique : $BBP^{2\ominus} + HO^{\ominus} \rightleftharpoons BBPOH^{3\ominus}$



Q12. Calculer les concentrations présentes à l'instant initial. Conclure.

Concentrations après mélange :

$$[BBP^{2\ominus}]_0 = a = \frac{V_{S_0}}{V_{S_0} + V_{NaOH}} C_0 \quad [BBP^{2\ominus}]_0 = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[HO^{\ominus}]_0 = C'_{NaOH} = \frac{V_{NaOH}}{V_{S_0} + V_{NaOH}} C_{NaOH} \quad [HO^{\ominus}]_0 = 9,80 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[HO^{\ominus}]_0 \gg [BBP^{2\ominus}]_0 \quad \text{Dégénérescence de l'ordre}$$

$$v = k_{app} [BBP^{2\ominus}]^\alpha \quad \text{où} \quad k_{app} = k_1 [HO^{\ominus}]_0^\beta$$

Q13. Comment montrer qu'un ordre partiel 1 par rapport à BBP^{2-} est compatible avec les données expérimentales ? Comment déterminer l'ordre partiel par rapport à HO^- ? Comment déterminer la constante cinétique k_1 ?

$$v = - \frac{d[BBP^{2\ominus}]}{dt} = k_{app} [BBP^{2\ominus}]^1 \quad \text{soit} \quad \ln \left(\frac{[BBP^{2\ominus}]}{[BBP^{2\ominus}]_0} \right) = -k_{app} t$$

$$A \text{ 590 nm, seul } BBP^{2\ominus} \text{ absorbe :} \quad A = \varepsilon_{BBP^{2\ominus}} \ell [BBP^{2\ominus}]$$

$$\text{Soit} \quad \ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = -k_{app} t$$

Pour vérifier l'hypothèse d'un ordre partiel égal à 1 par rapport à $BBP^{2\ominus}$, il suffit de vérifier que la **représentation de $\ln \left(\frac{A}{A_0} \right)$ en fonction du temps** est une droite qui passe par l'origine, de pente négative.

$$k_{app} = k_1 [HO^{\ominus}]_0^\beta \quad \text{soit} \quad \ln(k_{app}) = \ln(k_1) + \beta \ln([HO^{\ominus}]_0)$$

Pour trouver la valeur de β , il suffit de représenter **$\ln(k_{app})$ en fonction de $\ln([HO^{\ominus}]_0)$** . On s'attend alors à une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln(k_1)$.

Q14. Donner l'équation différentielle vérifiée par x . Résoudre cette équation en faisant apparaître la valeur de x à l'équilibre, x_∞ .

	$BBP^{2\ominus}$	$+HO^\ominus$	$\rightleftharpoons BBPOH^{3\ominus}$
$t = 0$	a	$[HO^\ominus]_0$	0
t	$a - x$	$\approx [HO^\ominus]_0$	x
$t \rightarrow \infty$	$a - x_\infty$	$\approx [HO^\ominus]_0$	x_∞

Par définition, la vitesse de la réaction est égale à : $v = \frac{d[BBPOH^{3\ominus}]}{dt} = \frac{dx}{dt}$ (*)

La vitesse de formation de $BBPOH^{3\ominus}$ est la vitesse à laquelle il apparaît par la réaction (1) dans le sens direct moins la vitesse à laquelle il disparaît par la réaction (2) dans le sens inverse.

$$\frac{d[BBPOH^{3\ominus}]}{dt} = v_1 - v_2 = k_{app}(a - x)^1 - k_2x^1 \quad (**)$$

Soit, d'après (*) et (**), $\frac{dx}{dt} + (k_{app} + k_2)x = k_{app}a$

On reconnaît une équation différentielle du premier ordre avec second membre constant. Les solutions de cette équation différentielle peuvent s'écrire comme la somme des solutions de l'équation différentielle sans second membre x_{ssm} et d'une solution particulière x_{part} .

Solution particulière : $x_{part} = x_\infty = \frac{k_{app}}{k_{app} + k_2} a$

Cette solution particulière correspond à la valeur vers laquelle tend x au bout d'un temps infini, à l'équilibre thermodynamique.

Solutions de l'équation sans second membre : $x_{ssm} = P \cdot e^{-(k_{app} + k_2)t}$

Soit $x = x_\infty + P \cdot e^{-(k_{app} + k_2)t}$

Exploitation des conditions initiales :

Le produit $BBPOH^{3\ominus}$ n'est initialement pas présent, donc $x(t = 0) = 0$

Soit $0 = x_\infty + P$, i.e. $P = -x_\infty$, et $x = x_\infty(1 - e^{-(k_{app} + k_2)t})$

Ou encore $\ln\left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x}\right) = (k_{app} + k_2)t$

Q15. En déduire que le tracé de :

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A} = f(t)$$

où A_{∞} est l'absorbance à l'équilibre et A_0 l'absorbance à l'instant initial, permet d'accéder aux paramètres cinétiques de la réaction.

D'après la loi de Beer-Lambert,

$$\begin{cases} A_0 = \varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell a \\ A_{\infty} = \varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell (a - x_{\infty}) \\ A = \varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell (a - x) \end{cases}$$

Soit

$$\begin{cases} x_{\infty} = \frac{A_0 - A_{\infty}}{\varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell} \\ x = \frac{A_0 - A}{\varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell} \end{cases}$$

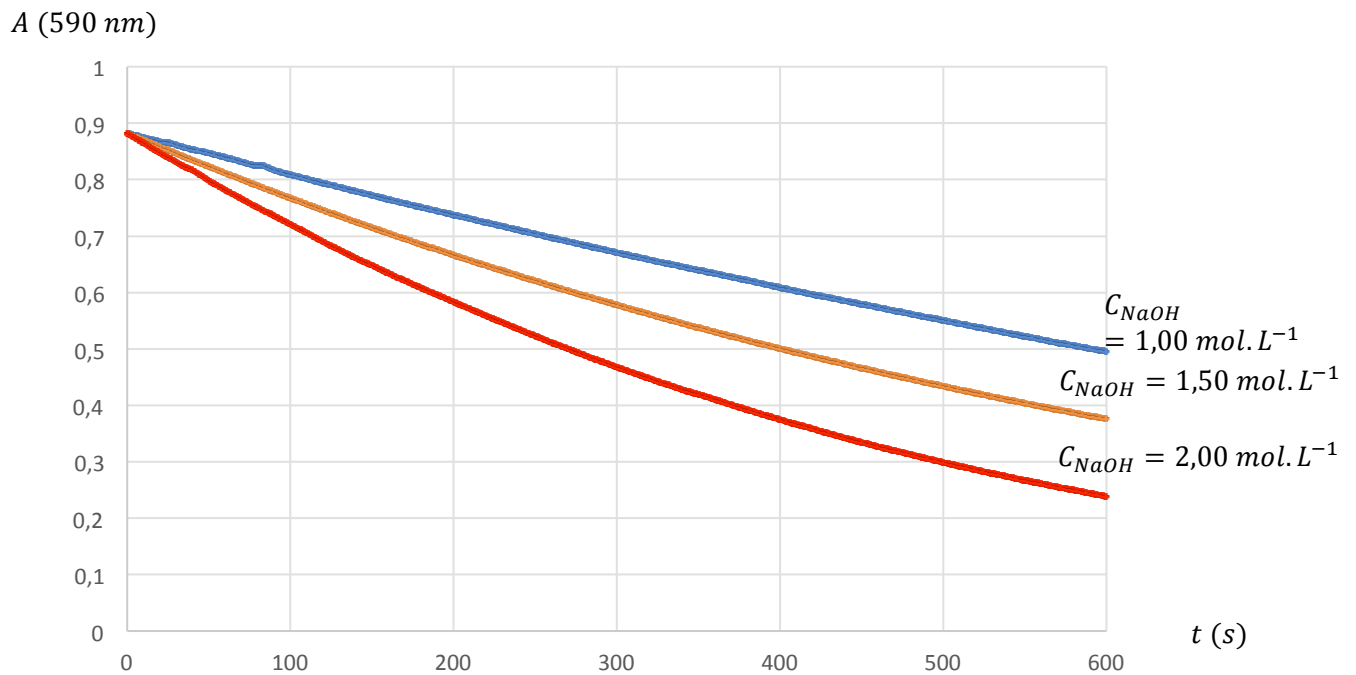
Ainsi $\ln \left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \right) = \ln \left(\frac{\frac{A_0 - A_{\infty}}{\varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell}}{\frac{A_0 - A_{\infty}}{\varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell} - \frac{A_0 - A}{\varepsilon_{BBP^2\ominus} \ell}} \right) = \ln \left(\frac{A_0 - A_{\infty}}{(A_0 - A_{\infty}) - (A_0 - A)} \right) = \ln \left(\frac{A_0 - A_{\infty}}{A - A_{\infty}} \right)$

Soit $\ln \left(\frac{A_0 - A_{\infty}}{A - A_{\infty}} \right) = (k_{app} + k_2)t$

2.1.2 Résultats

Q16. Donner l'allure des courbes donnant l'évolution temporelle de l'absorbance pour les expériences réalisées.

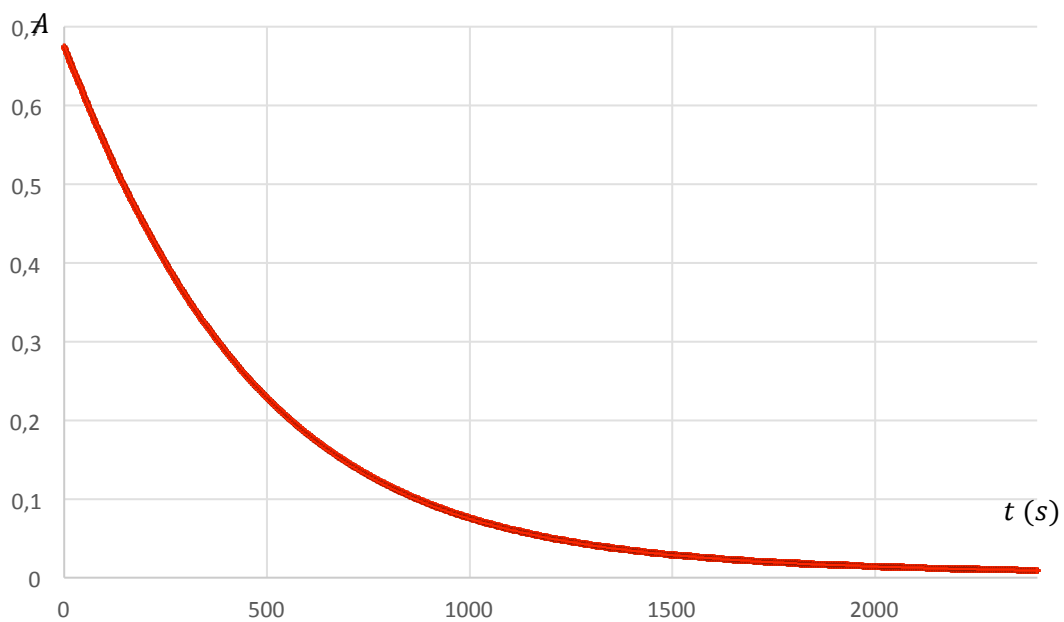
Évolution de l'absorbance au cours du temps pour plusieurs concentrations initiales en ions hydroxyde



Évolution de l'absorbance au cours du temps

Pour une concentration initiale en hydroxyde de sodium $C_{NaOH} = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$

Durée de la manipulation : 2400 s

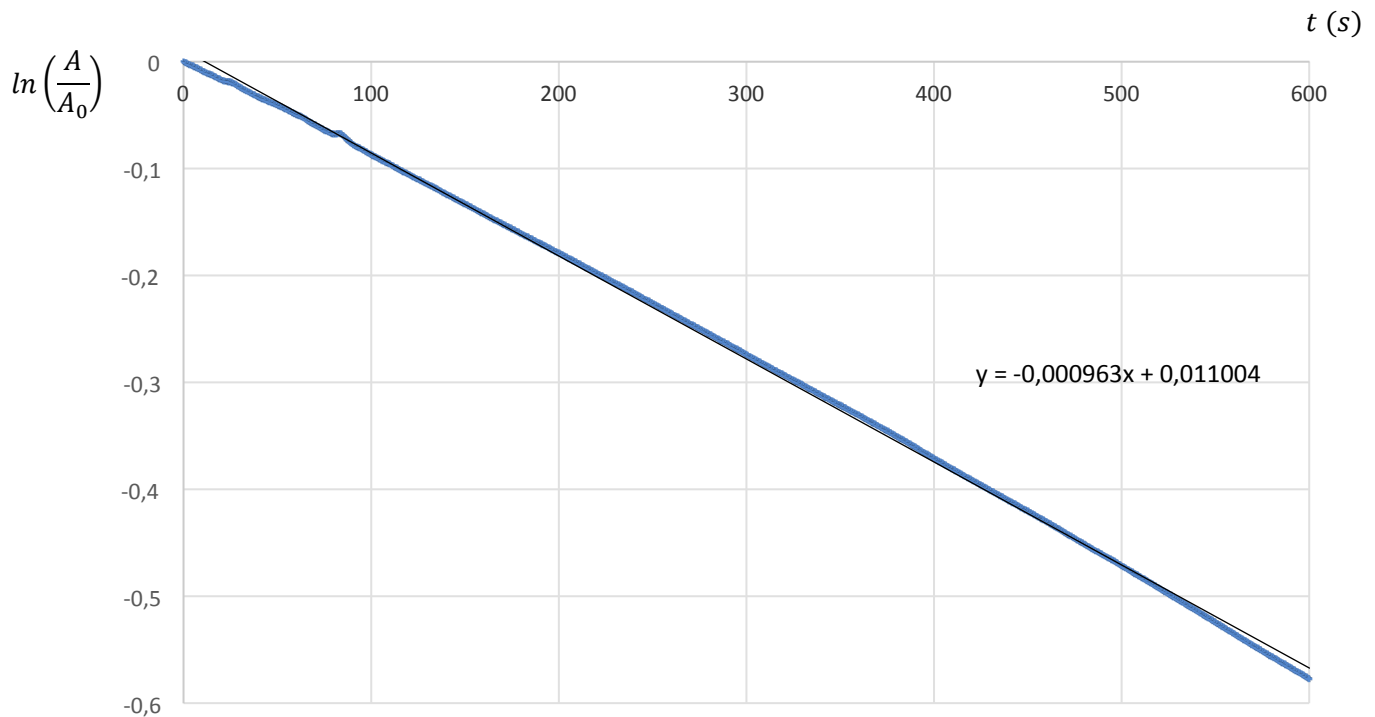


2.1.3 Discussion

Q17. Montrer qu'un ordre partiel 1 par rapport à BBP^{2-} est compatible avec les données expérimentales. Déterminer l'ordre partiel par rapport à HO^- . Déterminer la constante cinétique k_1 .

Pour une concentration initiale en hydroxyde de sodium $C_{\text{NaOH}} = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

Durée de la manipulation : 600 s

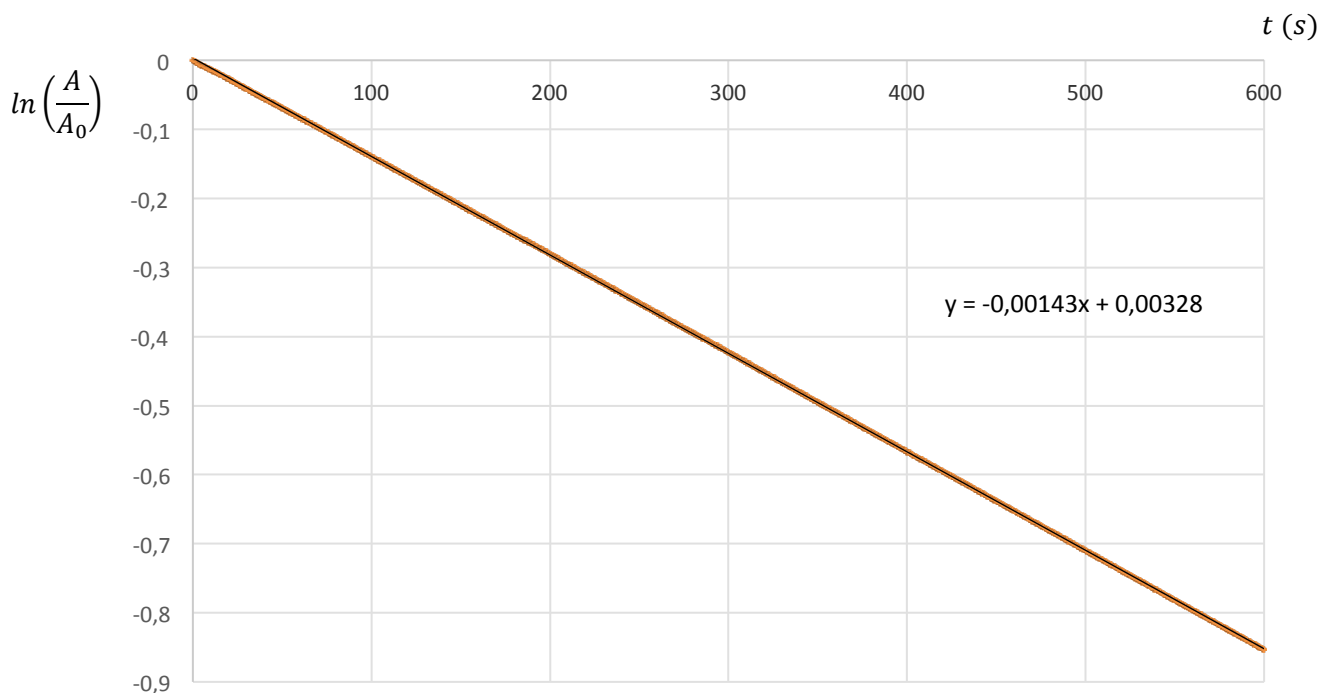


Pour $C_{\text{NaOH}} = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, à 25°C ,

$$k_{\text{app}} = 9,63 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Pour une concentration initiale en hydroxyde de sodium $C_{\text{NaOH}} = 1,50 \text{ mol.L}^{-1}$

Durée de la manipulation : 600 s

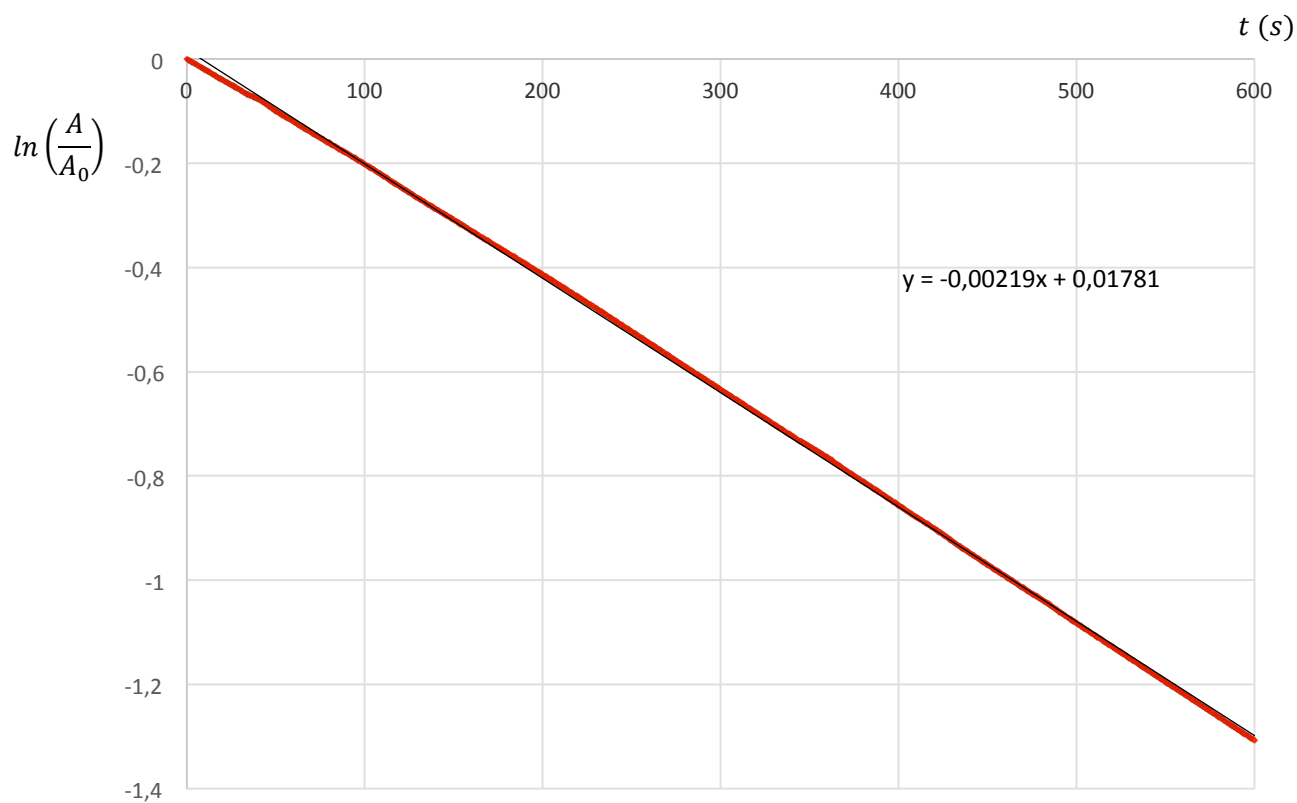


Pour $C_{\text{NaOH}} = 1,50 \text{ mol.L}^{-1}$, à 25°C ,

$$k_{\text{app}} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Pour une concentration initiale en hydroxyde de sodium $C_{NaOH} = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$

Durée de la manipulation : 600 s



Pour $C_{NaOH} = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$, à 25°C ,

$$k_{app} = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

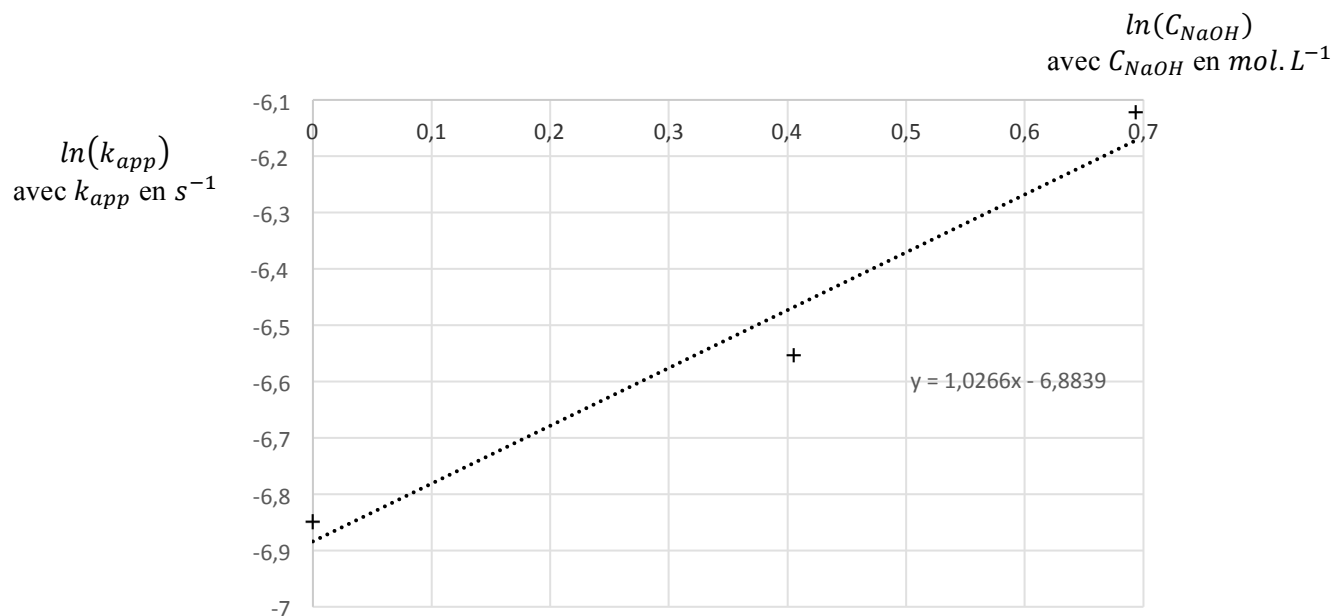
D'après l'allure des courbes obtenues par régression linéaire, l'hypothèse $\alpha = 1$ est validée.

$C_{NaOH} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1,00	1,50	2,00
$k_{app} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$

Détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde

$$k_{app} = k_1 [HO^\ominus]_0^\beta \quad \text{soit} \quad \ln(k_{app}) = \ln(k_1) + \beta \ln([HO^\ominus]_0)$$

Tracé de $\ln(k_{app}) = f(\ln([HO^\ominus]_0))$



Ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde : **$\beta = 1$**

Constante de vitesse k_1 : $\ln(k_1) = -6,88$ avec k en $L.mol^{-1}.s^{-1}$

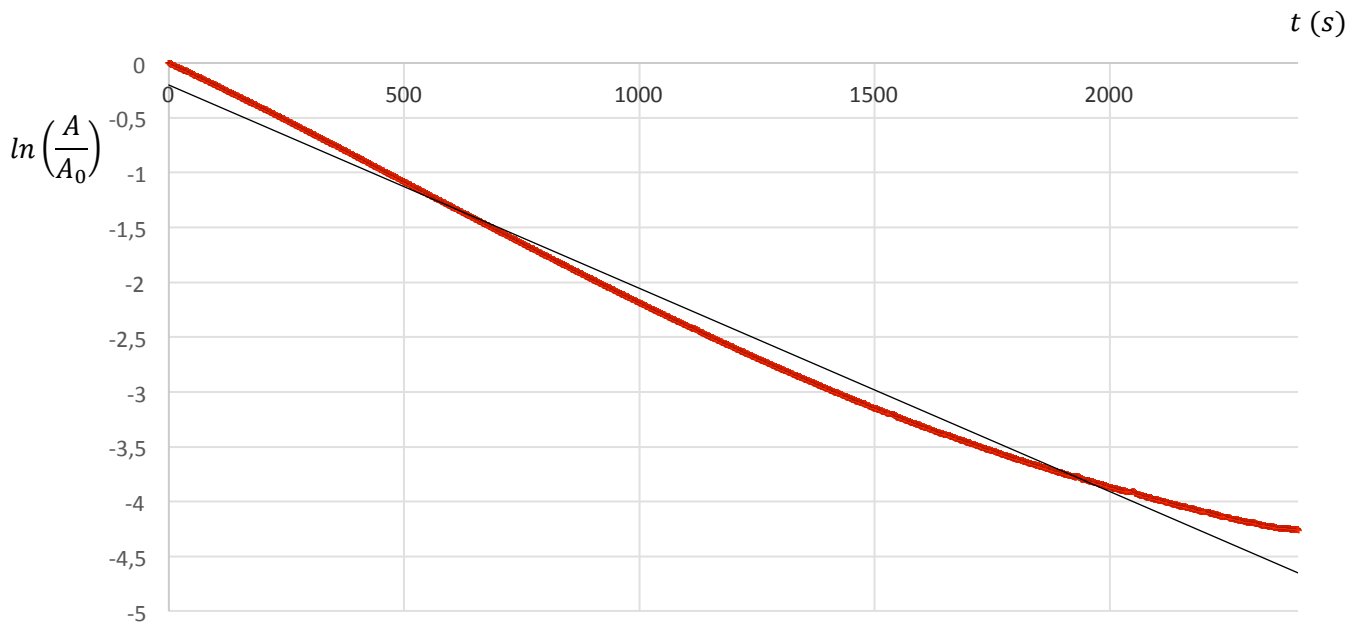
$$k_1 = 1,02.10^{-3} L.mol^{-1}.s^{-1}$$

Q18. Compléter le Notebook pour montrer que l'ordre partiel 1 par rapport à BBP^{2-} est l'ordre le plus compatible avec les données expérimentales, parmi les ordres 0, 1 ou 2.

Q19. Montrer que, pour une expérience longue, lorsque la concentration des produits est notable devant celle des réactifs, la réaction retour n'est plus négligeable.

Pour une concentration initiale en hydroxyde de sodium $C_{NaOH} = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$

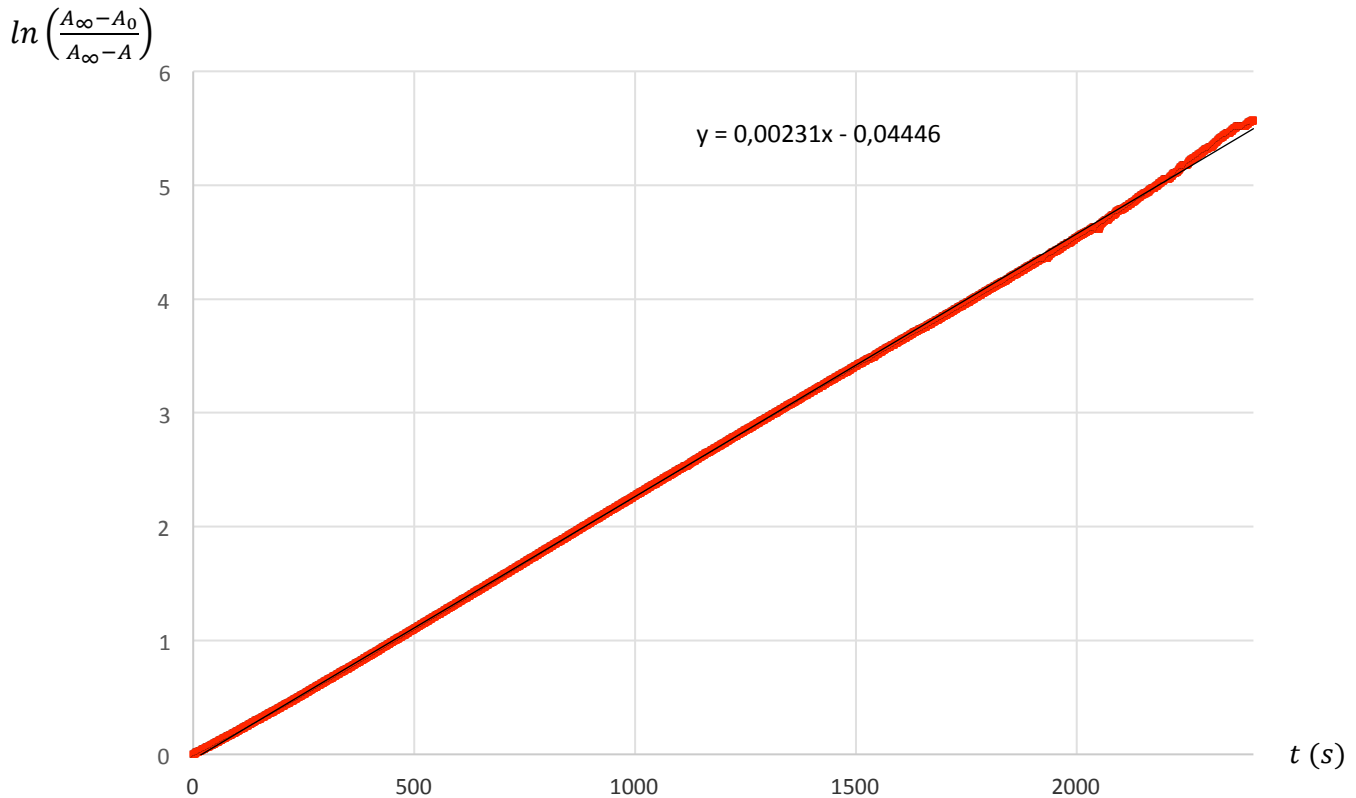
Durée de la manipulation : 2400 s



Sur des temps longs, lorsque la concentration des produits est notable devant celle des réactifs, la réaction retour n'est plus négligeable.

Q20. Montrer qu'un ordre partiel 1 par rapport à BBP^{2-} et qu'un ordre partiel 1 par rapport à BBPOH^{3-} sont compatibles avec les données expérimentales. Déterminer la constante cinétique k_2 .

Pour une concentration initiale en hydroxyde de sodium $C_{\text{NaOH}} = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$
 Durée de la manipulation : 2400 s $A_\infty = 0,007$



On vérifie que la réaction retour est bien d'ordre 1 par rapport à BBPOH^{3-}

Pour $C_{\text{NaOH}} = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$, à 25°C , $k_{\text{app}} = 2,19.10^{-3} \text{ s}^{-1}$

$$k_{\text{app}} + k_2 = 2,31.10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad \text{soit} \quad k_2 = 1,2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Conclusion

$$\alpha = 1$$

$$\beta = 1$$

$$\gamma = 1$$

$$k_1 = 1,02.10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 1,2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

On vérifie *a posteriori* que $k_1 c^\circ \gg k_2$