

1. Travail préparatoire (APP)

Répondre aux questions suivantes AVANT le TP. Ce travail sera vérifié au début de la séance.

Q1. Quelle concentration initiale maximale en BBPH^- dans la fiole où aura lieu la réaction peut-on choisir pour éviter de faire saturer le spectrophotomètre ?

Q2. Quelle concentration initiale minimale en soude dans la fiole où aura lieu la réaction peut-on choisir pour avoir un pH supérieur à 13,5 ?

Q3. Quelle manipulation doit-on réaliser pour savoir à quelle longueur d'onde doit-on se placer pour réaliser le suivi cinétique ?

Q4. Grâce à la manipulation proposée pour répondre à la question précédente, comment déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire du BBPH^- à la longueur d'onde choisie ? (donner une formule littérale). Cette mesure vous paraît-elle précise ? si non, comment aurait-il fallu dans l'idéal déterminer ce coefficient ?

Q5. Quelle solution utiliser pour faire le blanc du spectrophotomètre avant le suivi cinétique ?

Q6. Complétez le protocole suivant : (*Les volumes choisis doivent être en adéquation avec les réponses aux questions Q1 et Q2 ainsi qu'avec le matériel disponible.*)

- ◆ Dans une fiole de mL, introduire mL de solution de BBPH^- à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis enchaîner **RAPIDEMENT** les opérations suivantes : introduire mL de solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, déclencher le chronomètre (**la réaction a déjà démarré !!**), ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée si nécessaire et agiter.
- ◆ Transférer **RAPIDEMENT** le mélange obtenu dans la cuve avec laquelle le blanc a été réalisé (en la rinçant une fois avec la solution), et relever l'absorbance après 2 min de réaction puis toutes les 2 min pendant 20 min.

2. Manipulation (REA)

- » Déterminer la longueur d'onde à laquelle se placer pour réaliser le suivi cinétique.
$$\lambda = \dots\dots\dots \text{nm}$$
- » Grâce à la manipulation précédente, déterminer le coefficient d'absorption molaire du BBPH^- à la longueur d'onde choisie.
$$\varepsilon = \dots\dots\dots \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$
- » Préparer le spectrophotomètre de façon à pouvoir mesurer l'absorbance du milieu réactionnel à la longueur d'onde choisie ci-dessus.
- » Réaliser le blanc avec la solution choisie à la question **Q5**.
- » Effectuer le suivi cinétique en exécutant le protocole complété lors du travail préparatoire.
- » Consignez les résultats dans un tableau :

t (min)
A

III. Traitement des données

1. Simplification

(ANA)

- » Sur le logiciel de l'ordinateur, rentrer les valeurs de t et celles de A.
- » A l'aide du coefficient d'absorption molaire déterminé précédemment, calculer la valeur de la concentration en $BBPH^-$ dans la solution à chaque instant.

Formule utilisée pour calculer $[BBPH^-]$ en fonction de l'absorbance A : $[BBPH^-] = \dots\dots\dots$

Nous disposons désormais d'un tableau comportant la concentration $[BBPH^-]$ au cours du temps durant cette réaction.

(VAL)

- » Dans le cas où la réaction admet un ordre, donner l'expression de la loi de vitesse, en notant k la constante de vitesse, α l'ordre partiel par rapport à $BBPH^-$ et β l'ordre partiel par rapport à HO^- :

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

- » Calculer les concentrations initiales $[BBPH^-]_0$ et $[HO^-]_0$ dans la fiole juste après le mélange des réactifs :

$$[BBPH^-]_0 = \dots\dots\dots$$

$$[HO^-]_0 = \dots\dots\dots$$

- » Simplifier la loi de vitesse en faisant apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} :

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

(COM) Comment s'appelle une telle situation en cinétique ? Quel en est l'intérêt ?
.....
.....
.....

2. Méthode différentielle

(ANA)

- » Expliquer comment le tracé de $\ln v(t)$ en fonction de $\ln[BBPH^-]$ permet de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au $BBPH^-$.

- » Mettre en œuvre cette méthode (on utilisera le logiciel pour calculer $v(t)$ à partir de $[BBPH^-](t)$, puis on créera les colonnes $\ln v(t)$ et $\ln[BBPH^-](t)$) et déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport au $BBPH^-$. On détaillera le raisonnement et on joindra la (ou les) courbe(s) utile(s).

Ordre partiel par rapport au $BBPH^-$ déterminé par la méthode différentielle : $\alpha = \dots$
--

La méthode différentielle est très utile pour avoir une idée de l'ordre recherché. Par contre, elle est assez peu précise à cause des approximations introduites lorsque l'on dérive une courbe qui relie des points expérimentaux. On va donc vérifier le résultat obtenu ci-dessus par la méthode intégrale.

3. Méthode intégrale

(ANA)

- » D'après le résultat obtenu par la méthode différentielle, écrire la loi de vitesse en fonction de k_{app} et $[BBPH^-]$ en remplaçant α par sa valeur supposée :

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

- » D'après la définition de la vitesse volumique de réaction, comment s'exprime la vitesse volumique en fonction de la dérivée de la concentration en $BBPH^-$?

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

- » Etablir alors l'équation différentielle qui serait vérifiée par $[BBPH^-]$ si votre hypothèse sur l'ordre était exacte :
- » Résoudre cette équation différentielle :

(VAL COM)

- » Montrer qu'un tracé judicieux permettra de vérifier l'ordre partiel par rapport au $BBPH^-$. A l'aide du logiciel, vérifier alors cet ordre. Déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction (l'unité doit être précisée) (on détaillera clairement la démarche et on joindra la (ou les) courbe(s) utile(s)).

Ordre partiel par rapport au $BBPH^-$ vérifié par la méthode intégrale : $\alpha = \dots$

4. Ordre partiel par rapport à HO^- ? (pour ceux qui ont fini)

Comment pourriez-vous déterminer l'ordre partiel par rapport à HO^- et la constante de vitesse k de cette réaction ?

Bilan des compétences et capacités expérimentales mobilisées dans ce TP :

- Mettre en œuvre un suivi cinétique par spectrophotométrie (*Réaliser*).
- Choisir, concevoir ou justifier un protocole expérimental (*Analyser*).
- Proposer un modèle et le confronter à des résultats expérimentaux (*Analyser et valider*).
- Faire un tracé à partir de données expérimentales pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction (*Analyser et valider*).
- Confirmer une hypothèse (*Valider*).
- Résumer sa démarche à l'écrit de façon claire et complète en faisant apparaître les points clés du raisonnement (*Communiquer*).
- Prendre des initiatives et solliciter une aide de manière pertinente (*Etre autonome, faire preuve d'initiative*).