

Compte rendu du TP 5

Objectifs

Les objectifs de ce TP sont :

- Déterminer l'ordre partiel associé à la P^{2-} en utilisant deux méthodes différentes.
- Déterminer l'ordre partiel associé aux ions hydroxydes.
- Déterminer la constante cinétique de la réaction à température ambiante.

Protocole

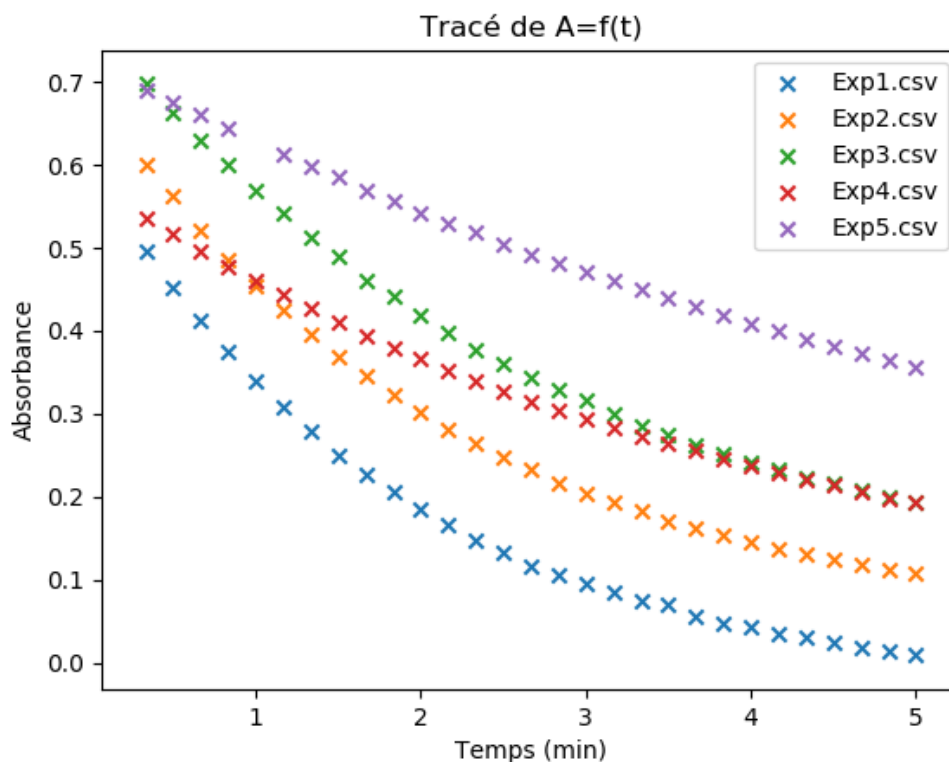
- 1) Tracer le spectre d'absorbance de la phénolphthaléine à $\text{pH} = 10$ pour identifier la longueur d'onde de travail.
- 2) Préparer chacun des mélanges suivants à partir de la solution de soude à $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de la solution de chlorure de sodium à $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

Expérience	1	2	3	4	5	6
Volume de soude (mL)	24	20	16	12	8	4
Volume de chlorure de sodium (mL)	0	4	8	12	16	20

- 3) Préparer le spectrophotomètre pour une acquisition automatique sur 5 min au total, avec une mesure toutes les 10 s. Le régler sur la longueur d'onde de travail.
- 4) Ajouter 0,30 mL de la solution de phénolphthaléine à $0,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ au mélange préparé précédemment agiter rapidement et démarrer le suivi spectrophotométrique.
- 5) Exploiter les mesures avec python.

Résultats

On obtient les courbes suivantes :



Analyse

- 1) Exprimer la loi de vitesse et au vu des conditions opératoires appliquées, proposer une approximation faisant apparaître une constante apparente de vitesse notée k' que vous explicitez. Les ordres partiels en P^{2-} et HO^- seront notés respectivement α et β .

On a :

$$v = k[P^{2-}]^{\alpha}[HO^-]^{\beta}$$

On voit de plus :

$$[P^{2-}] \ll [HO^-]$$

Donc la concentration en soude peut être supposée constante ainsi :

$$v = k'[P^{2-}]^{\alpha} \quad \text{avec} \quad k' = k[HO^-]^{\beta}$$

- 2) A l'aide de la loi de Beer-Lambert, exprimer A_o , A_{∞} et $A(t)$ en fonction des paramètres pertinents et de la concentration C en P_2^- .

Seul P^{2-} absorbe. On a alors :

— Pour l'état initial la concentration C_o donc :

$$A_o = \epsilon l C_o$$

— A tout instant, on note sa concentration C , donc :

$$A = \epsilon l C$$

— Il est limitant donc non présent à l'état final. On a donc :

$$A_{\infty} = 0$$

3) En déduire la relation :

$$-\frac{dA}{dt} = k'(\epsilon l)^{1-\alpha} A^\alpha$$

Par définition, on a :

$$v = -\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$$

De plus :

$$v = k'[P^{2-}]^\alpha = \frac{k'}{(\epsilon l)^\alpha} A^\alpha$$

On en déduit bien la relation :

$$-\frac{dA}{dt} = k'(\epsilon l)^{1-\alpha} A^\alpha$$

4) En déduire une exploitation des données selon la méthode différentielle afin d'obtenir α .

Avec la relation précédente, on a par application du \ln :

$$\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \ln(k') + (1-\alpha)\ln(\epsilon l) + \alpha\ln(A)$$

Il suffit donc de tracer $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = f(\ln A)$.

5) En supposant un ordre 1, montrer la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{A}{A_o}\right) = -k't$$

On a :

$$-\frac{dC}{dt} = k'[C]$$

Ainsi :

$$-\frac{dA}{dt} = k'[A]$$

On sépare les variables et on intègre pour trouver la relation demandée :

$$\ln\left(\frac{A}{A_o}\right) = -k't$$

6) En supposant un ordre 2, montrer la relation :

$$\frac{A_o}{A} = 1 + k'C_o t$$

On a alors dans ce cas :

$$-\frac{dC}{dt} = k'[C]^2$$

On sépare les variables et on intègre pour trouver :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + k't$$

Donc :

$$\frac{C_o}{C} = 1 + k'C_o t$$

Ainsi on trouve la relation demandée :

$$\frac{A_o}{A} = 1 + k' C_o t$$

Exploitation

Méthode différentielle

Pour chaque expérience, on fait calculer :

$$\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \ln\left(-\frac{A[i+1] - A[i]}{dt}\right)$$

On effectue une régression linéaire et on trace pour chaque expérience. On obtient la figure en annexe 1. Les régressions des courbes 1 à 4 de l'annexe 1 semblent à peu près acceptables, celle de la courbe 5 ne l'est pas. Globalement, les coefficients directeurs sont (très) environ égaux à 1. Cela donne donc un indice sur l'ordre à rechercher mais en l'état il est encore trop tôt pour conclure vraiment sur l'ordre au vu des valeurs.

Méthodes intégrales

Ordre 0 : Pour chaque expérience, on effectue la régression linéaire $A = f(t)$. On obtient les courbes indiquées en annexe 2. Aucune des régressions ne semble acceptable, on ne valide pas l'ordre 0.

Ordre 1 : Pour chaque expérience, on effectue la régression linéaire $\ln(A) = f(t)$. On obtient les courbes indiquées en annexe 3. Mise à part la première les expériences 2,3, 4 et 5 semblent satisfaisantes. On peut donc valider l'ordre 1 pour ces quatre expériences. On a donc comme résultats de constante cinétiques apparentes :

Expérience	2	3	4	5
$k' \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,372	0,278	0,22	0,143

Ordre 2 : Pour chaque expérience, on effectue la régression linéaire $\frac{1}{A} = f(t)$. On obtient les courbes indiquées en annexe 3. Aucune des régressions ne semble acceptable, on ne valide pas l'ordre 2.

Détermination de β et k

Calculons la concentration de soude initiale dans chaque expérience selon la formule :

$$C_S = C_o \frac{V_p}{V_{tot}}$$

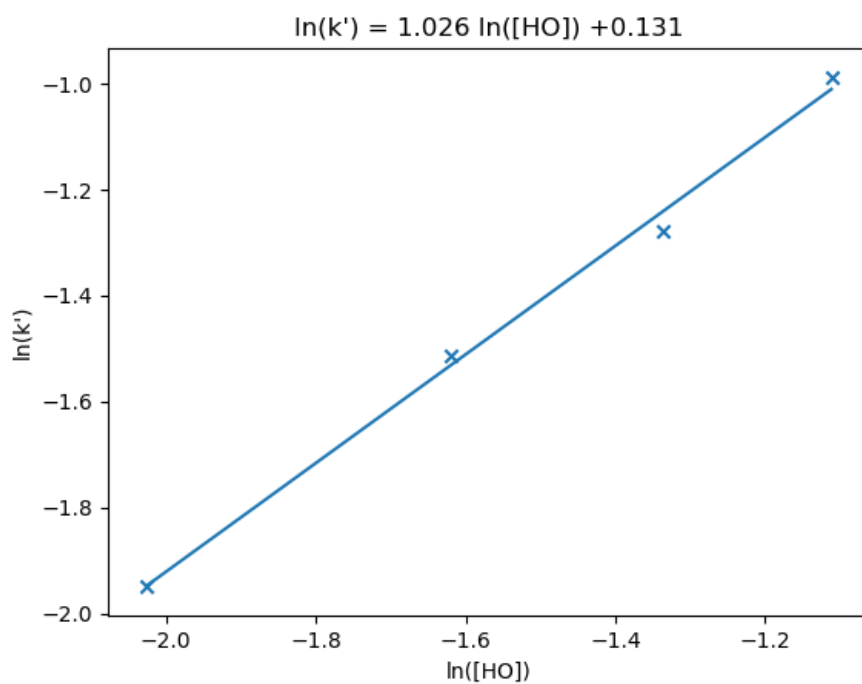
On a donc le tableau :

Expérience	2	3	4	5
$C_s \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,329	0263	0,198	0,132

On peut utiliser la fonction \ln pour trouver facilement :

$$\ln(k') = \ln(k) + \beta \ln(C_S)$$

On trace donc la régression linéaire $\ln(k') = f(\ln(C_S))$ et on obtient :



La modélisation est satisfaisante. On peut donc en déduire :

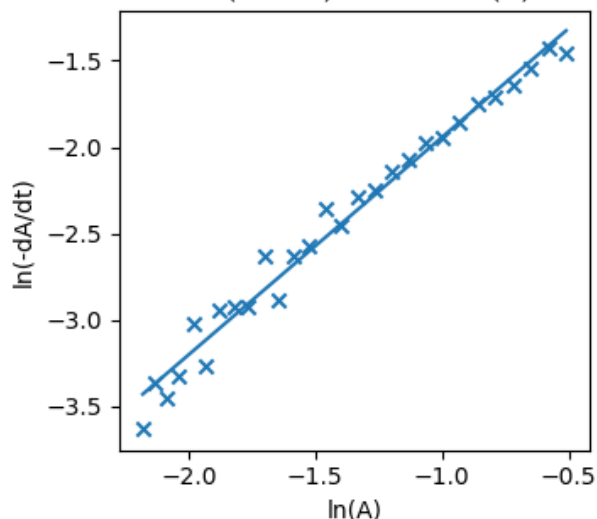
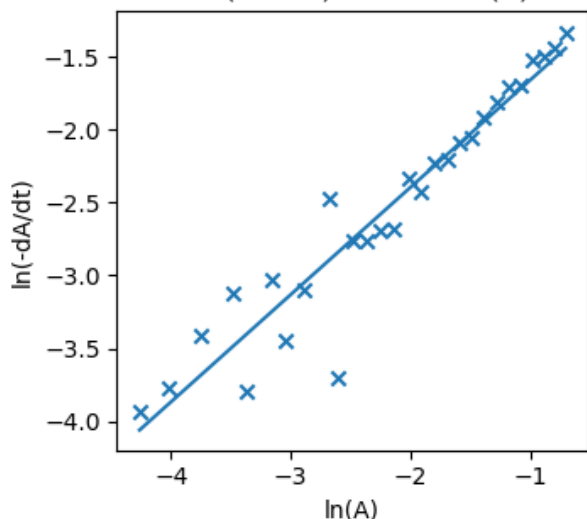
$$\beta = 1$$

$$k = e^b = 1,13 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

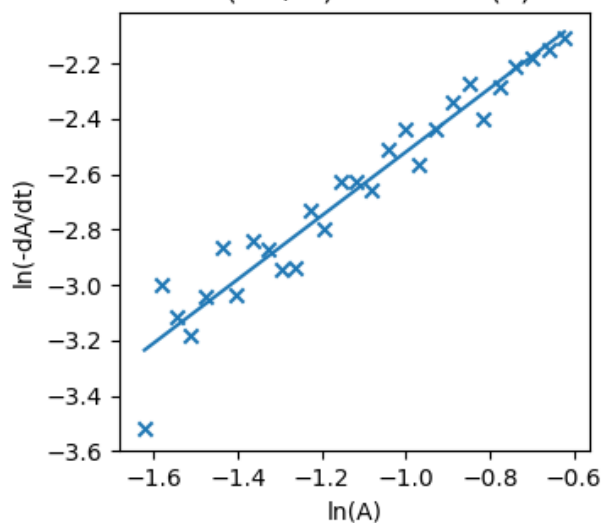
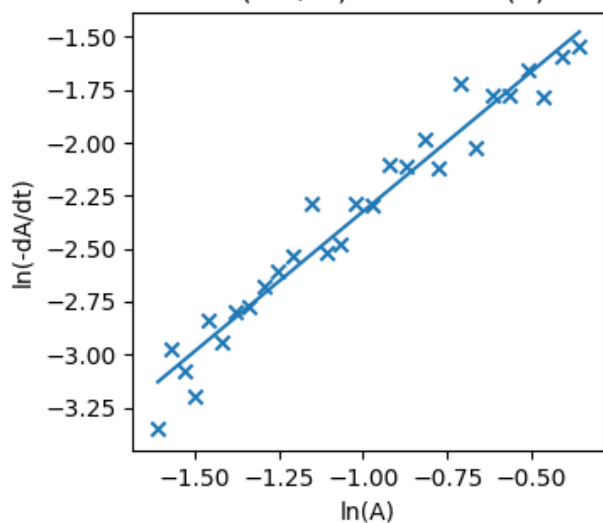
Annexes

Méthode différentielle et les régressions associées

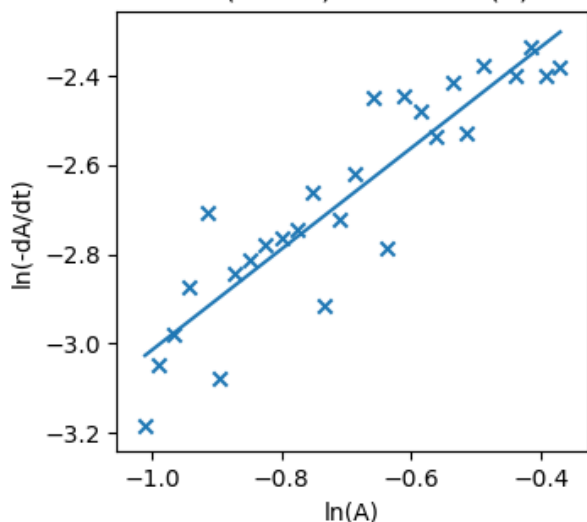
Courbe 1: $\ln(-dA/dt) = 0.735 \ln(A) + 0.926$ Courbe 2: $\ln(-dA/dt) = 1.258 \ln(A) - 0.685$



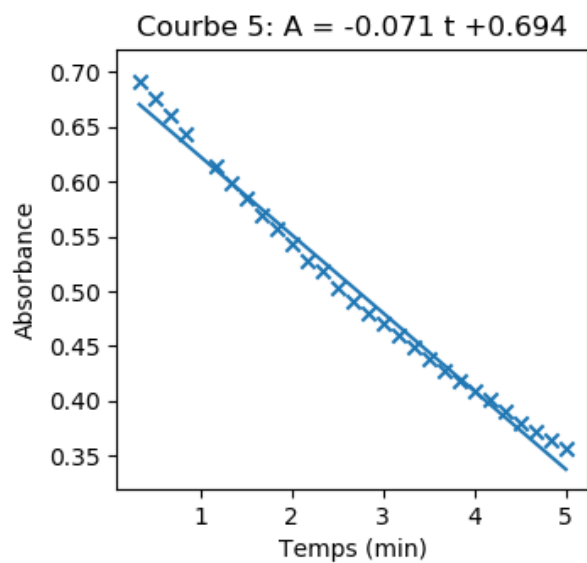
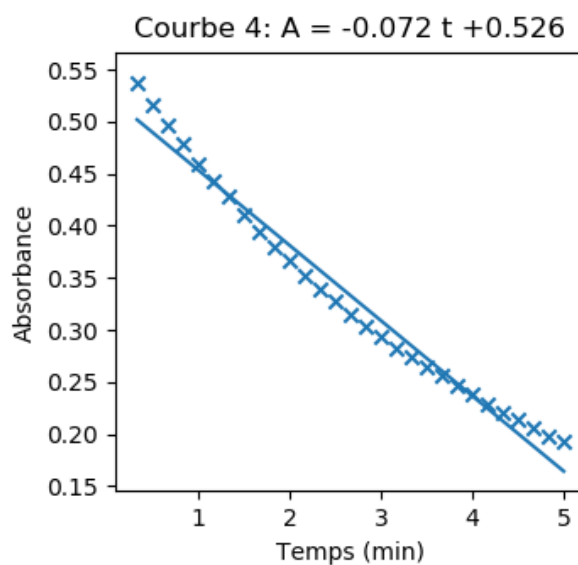
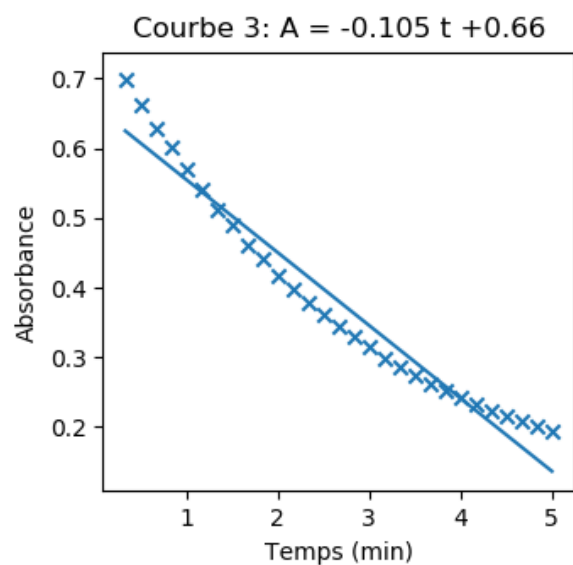
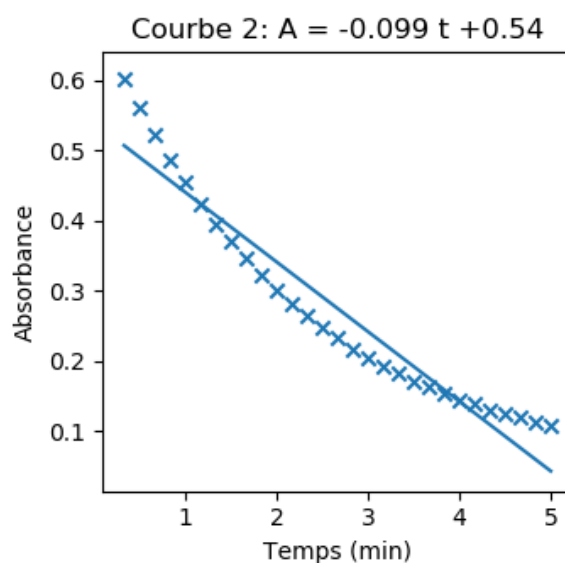
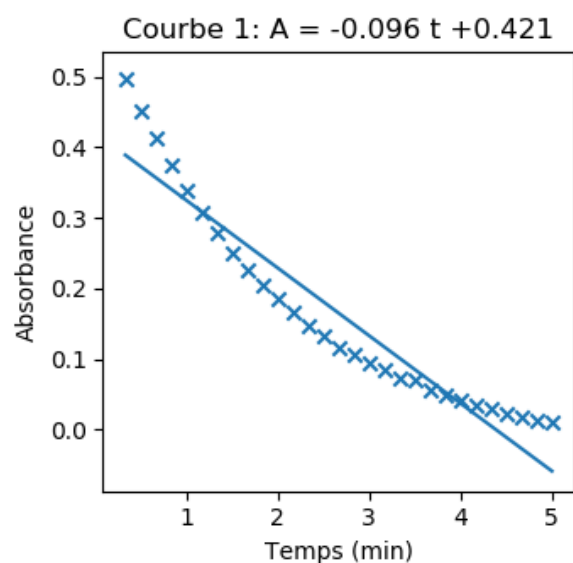
Courbe 3: $\ln(-dA/dt) = 1.323 \ln(A) - 1.001$ Courbe 4: $\ln(-dA/dt) = 1.151 \ln(A) - 1.369$



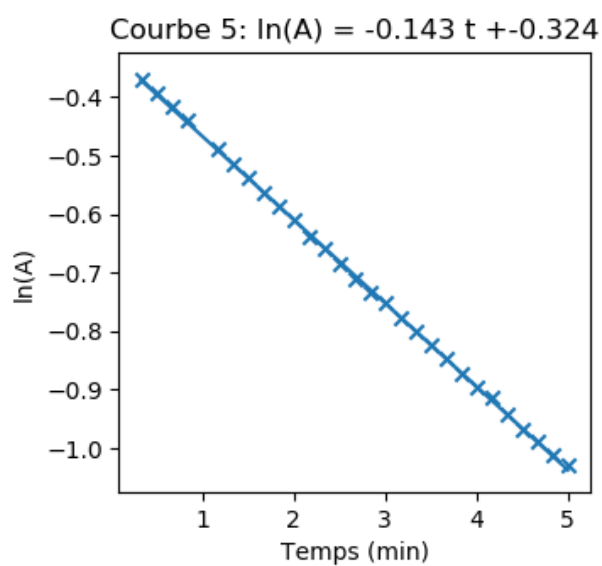
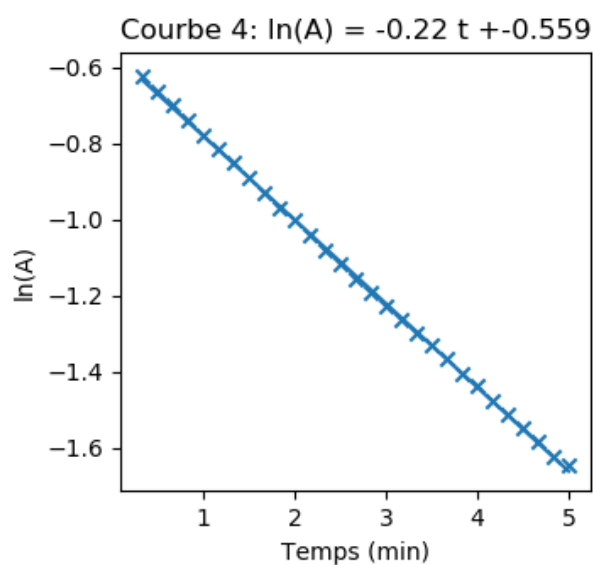
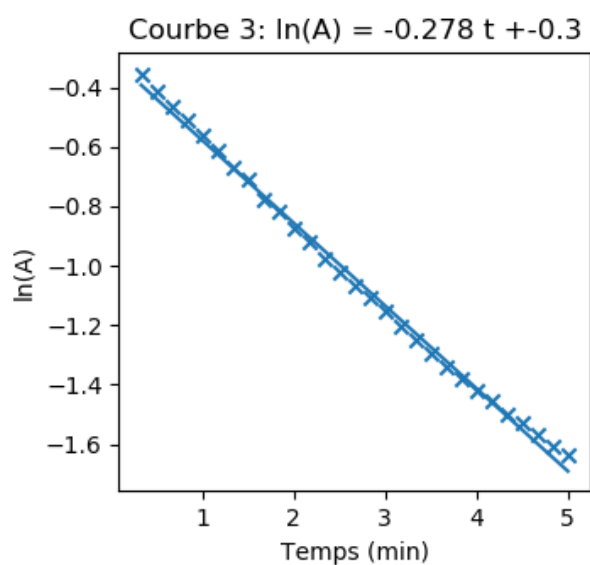
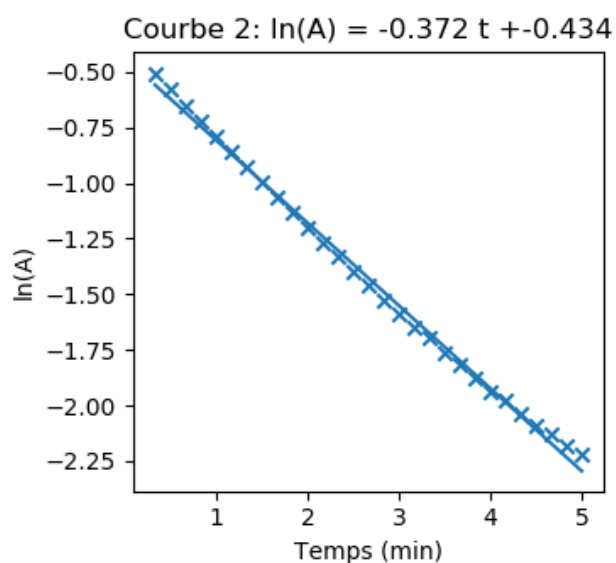
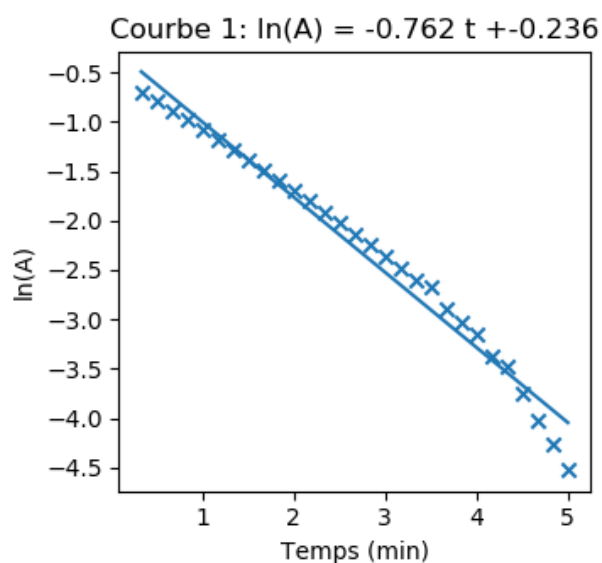
Courbe 5: $\ln(-dA/dt) = 1.133 \ln(A) - 1.882$



Méthode intégrale pour l'ordre 0 et les régressions associées



Méthode intégrale pour l'ordre 1 et les régressions associées



Méthode intégrale pour l'ordre 2 et les régressions associées

