

# Compte rendu du TP 5

## Objectifs

Les objectifs de ce TP sont :

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

## Protocole

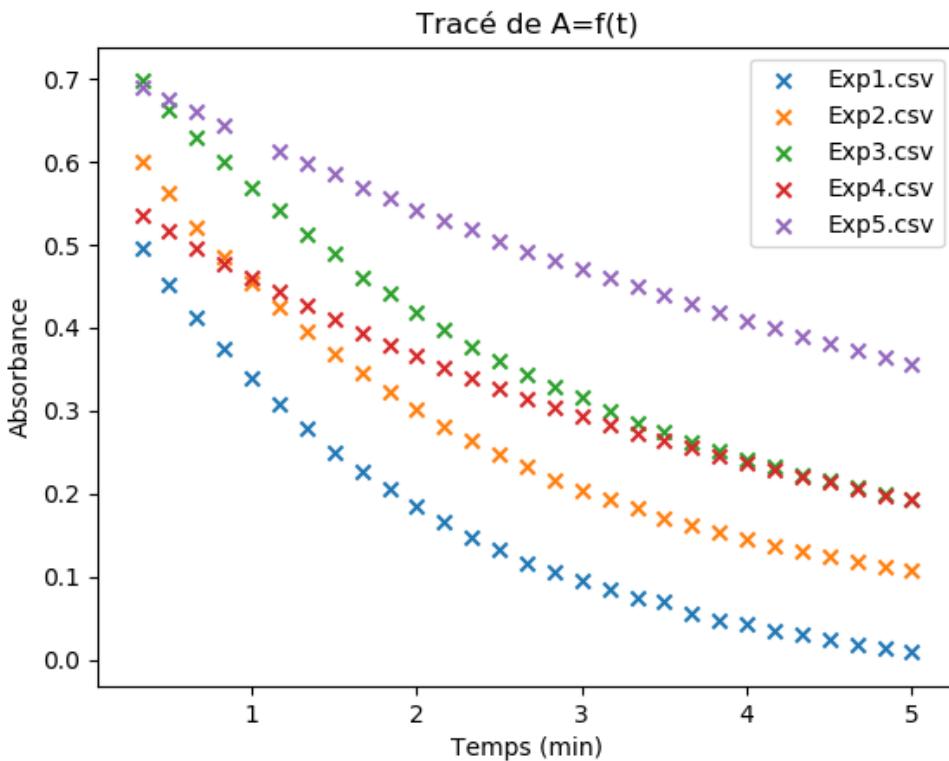
- 1) Tracer le spectre d'absorbance de la phénolphtaléine à pH = 10 pour identifier la longueur d'onde de travail.
- 2) Préparer chacun des mélanges suivants à partir de la solution de soude à  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de la solution de chlorure de sodium à  $0,40 \text{ mol} \cdot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

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 phénolphtaléine 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 expliciterez. Les ordres partiels en  $\text{P}^{2-}$  et  $\text{HO}^-$  seront notés respectivement  $\alpha$  et  $\beta$ .

On a :

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

On voit de plus :

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

Donc la concentration en soude peut être supposée constante ainsi :

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

- 2) A l'aide de la loi de Beer-Lambert, exprimer  $A_o$ ,  $A_\infty$  et  $A(t)$  en fonction des paramètres pertinents et le la concentration C en  $\text{P}_2^-$ .

Seul  $\text{P}^{2-}$  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 :

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

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  $\alpha$ .

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
$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	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 $\beta$ et $k$

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

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

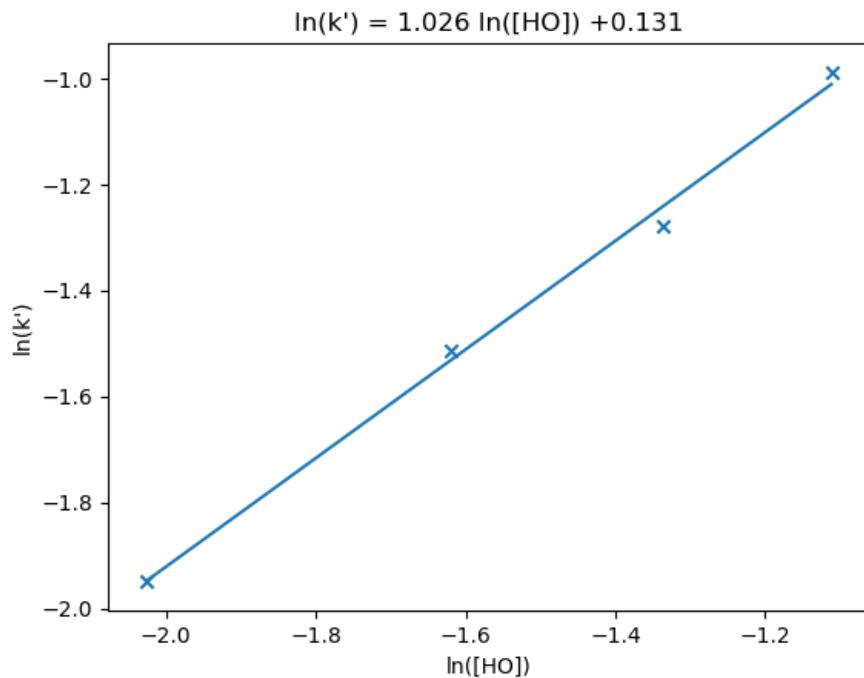
On a donc le tableau :

Expérience	2	3	4	5
$C_s$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,329	0,263	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 :

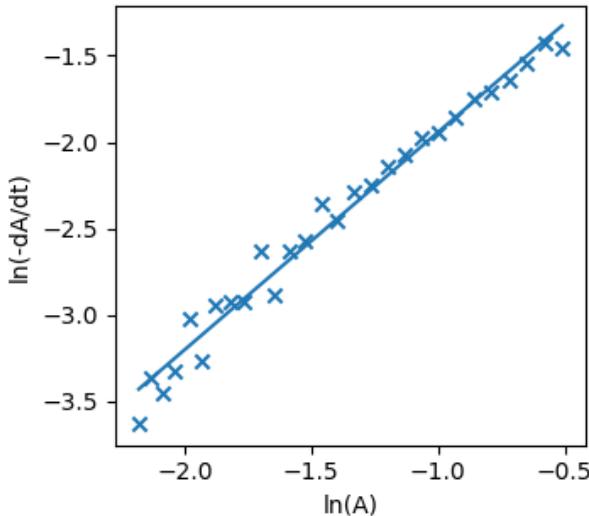
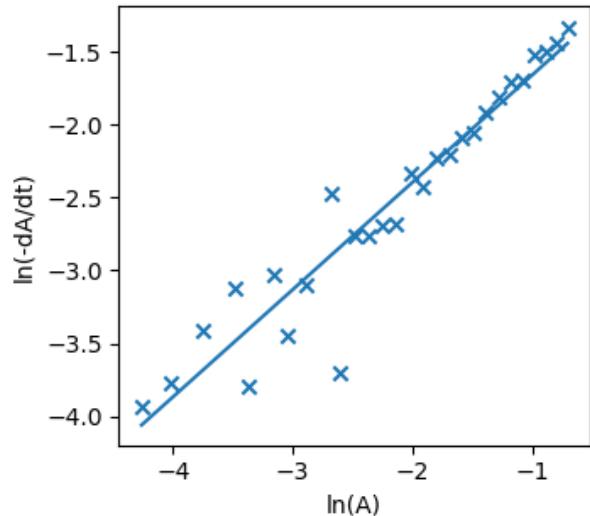
$$\beta = 1$$

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

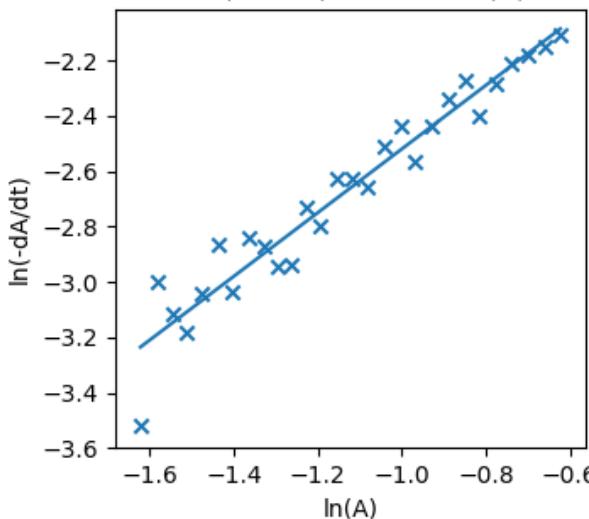
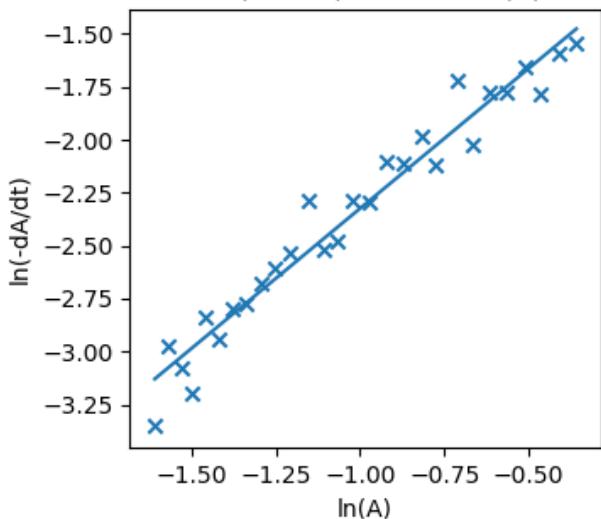
## Annexes

### Méthode différentielle et les régressions associées

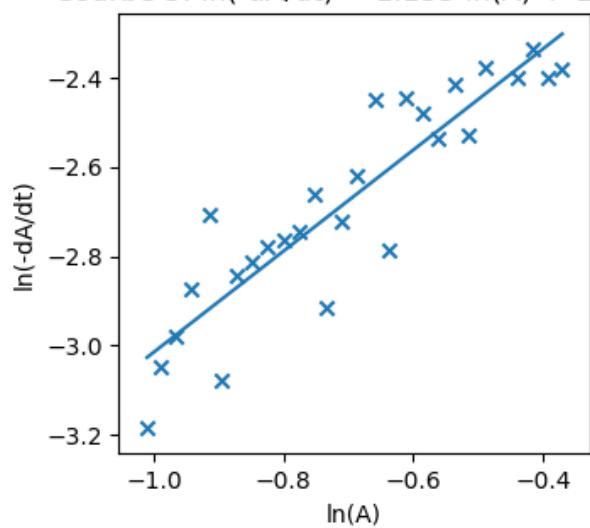
Courbe 1:  $\ln(-dA/dt) = 0.735 \ln(A) + -0.926$  Courbe 2:  $\ln(-dA/dt) = 1.258 \ln(A) + -0.685$



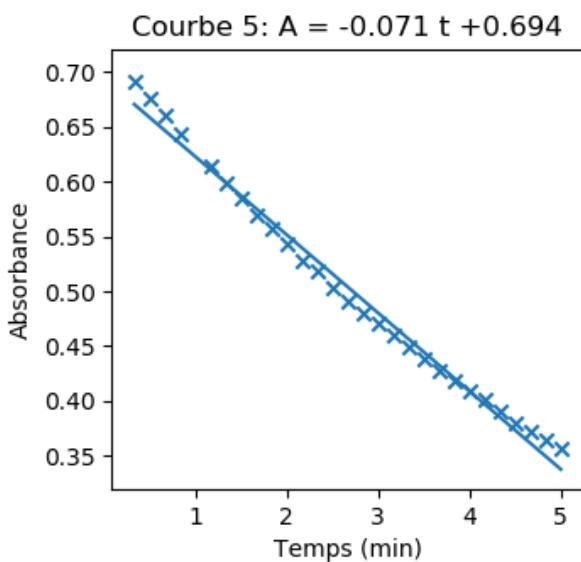
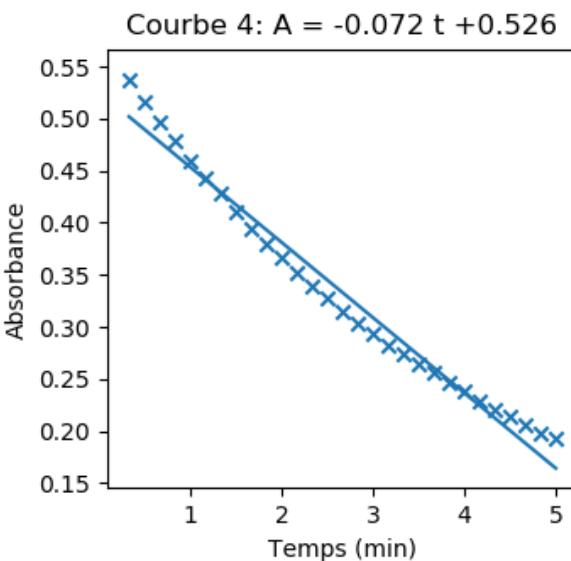
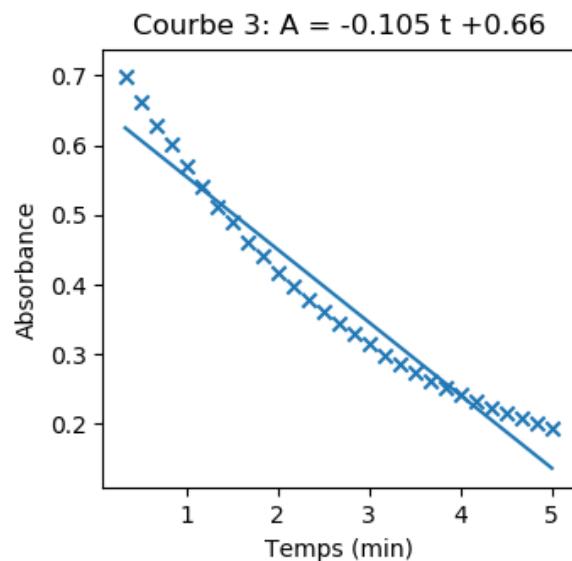
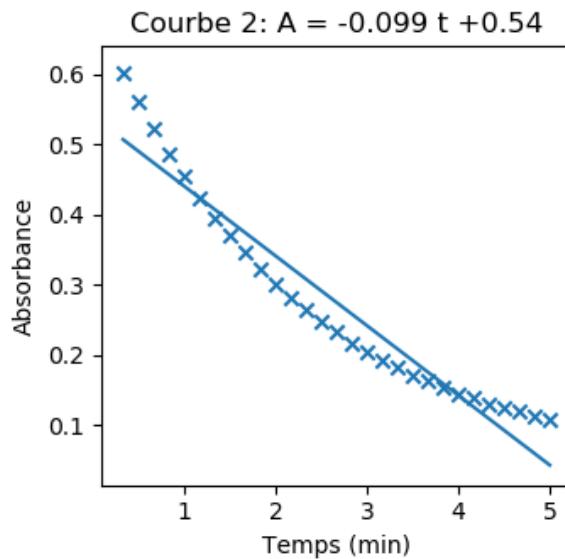
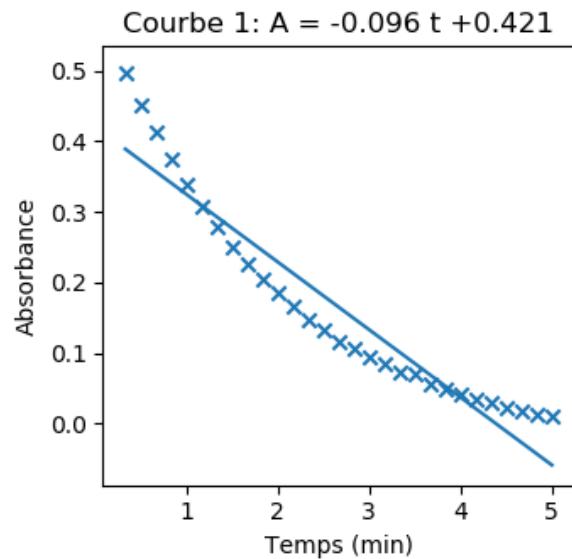
Courbe 3:  $\ln(-dA/dt) = 1.323 \ln(A) + -1.001$  Courbe 4:  $\ln(-dA/dt) = 1.151 \ln(A) + -1.369$



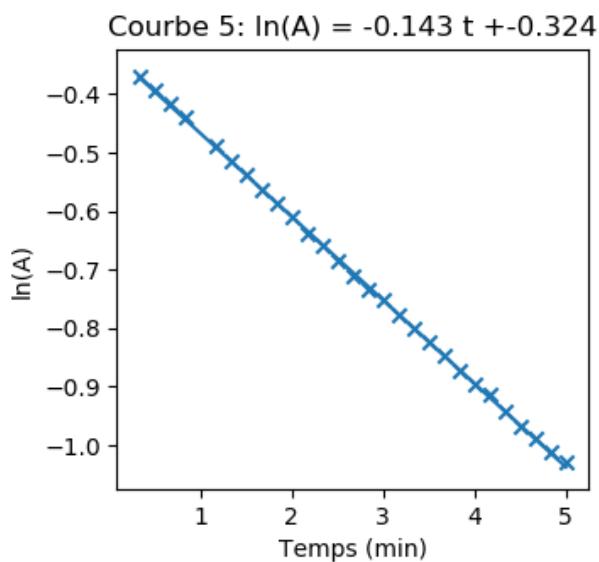
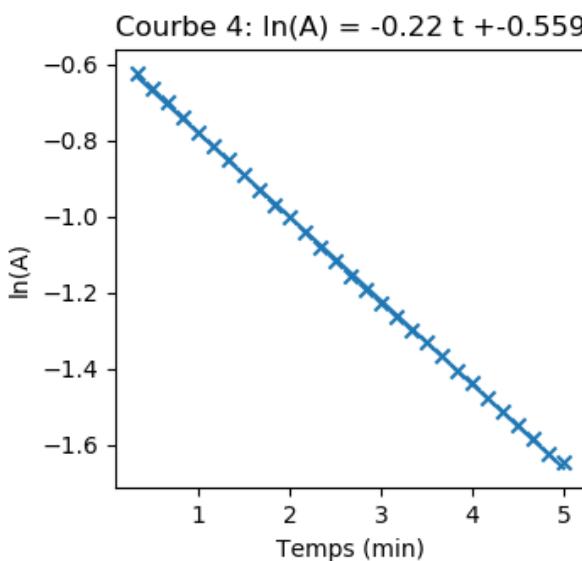
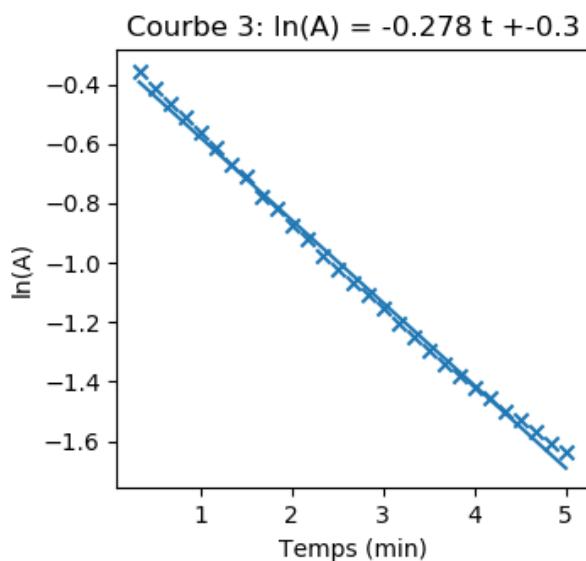
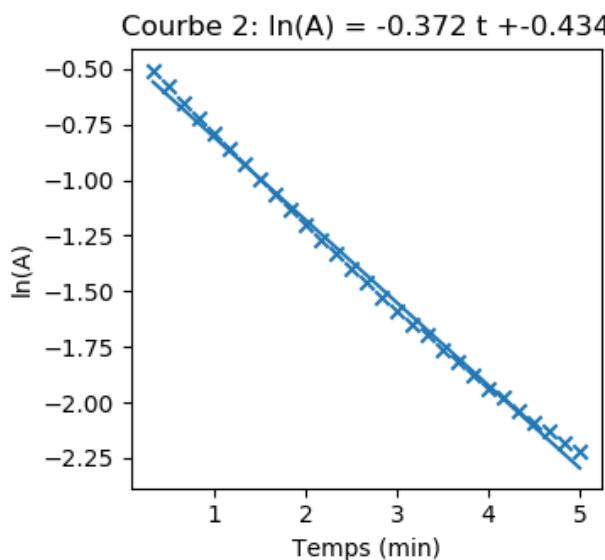
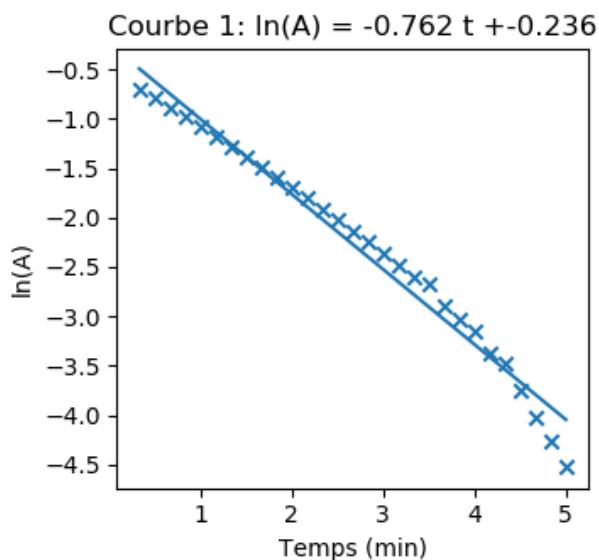
Courbe 5:  $\ln(-dA/dt) = 1.133 \ln(A) + -1.882$



## 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

