

TP : Etude cinétique d'une réaction suivie par spectrophotométrie

Objectifs

Notions cinétiques à acquérir c'est-à-dire être capable de définir :

- Distinguer une réaction élémentaire d'une équation bilan
- Mécanisme réactionnel
- Vitesse de réaction
- Loi de vitesse
- Ordre partiel
- Ordre global
- Dégénérescence de l'ordre
- Loi cinétique intégrée
- Linéarisation d'une loi
- Détermination d'un ordre en utilisant la constante de vitesse apparente

Les Savoirs faire à acquérir :

- Utiliser un spectrophotomètre
- Loi de Beer Lambert
- Lien entre la modification de la couleur et le nombre d'électrons conjugués
- Utiliser la proportionnalité pour transformer une loi en concentration en une grandeur mesurée qui lui est proportionnelle.
- Calculer à partir des points expérimentaux une nouvelle fonction et la faire afficher.
- Modéliser une loi et exploiter les données : coefficient de corrélation et paramètres de modélisation.

1. Position du problème

La phénolphtaleïne est un indicateur coloré de pH qui se colore en rose fuchsia en milieu basique pour un $\text{pH} > 10$.

Mais, si la concentration en ions hydroxydes augmente, on observe une décoloration de la phénolphtaleïne.

On souhaite déterminer quels paramètres sont responsables de la cinétique de cette réaction et déterminer en premier l'influence de la concentration en phénolphtaleïne sur la vitesse de cette réaction.

2. Equation bilan de la transformation étudiée :

La phénolphtaleïne, couramment appelée $\varphi\varphi$, « phiphi » sera notée ici simplement φ .

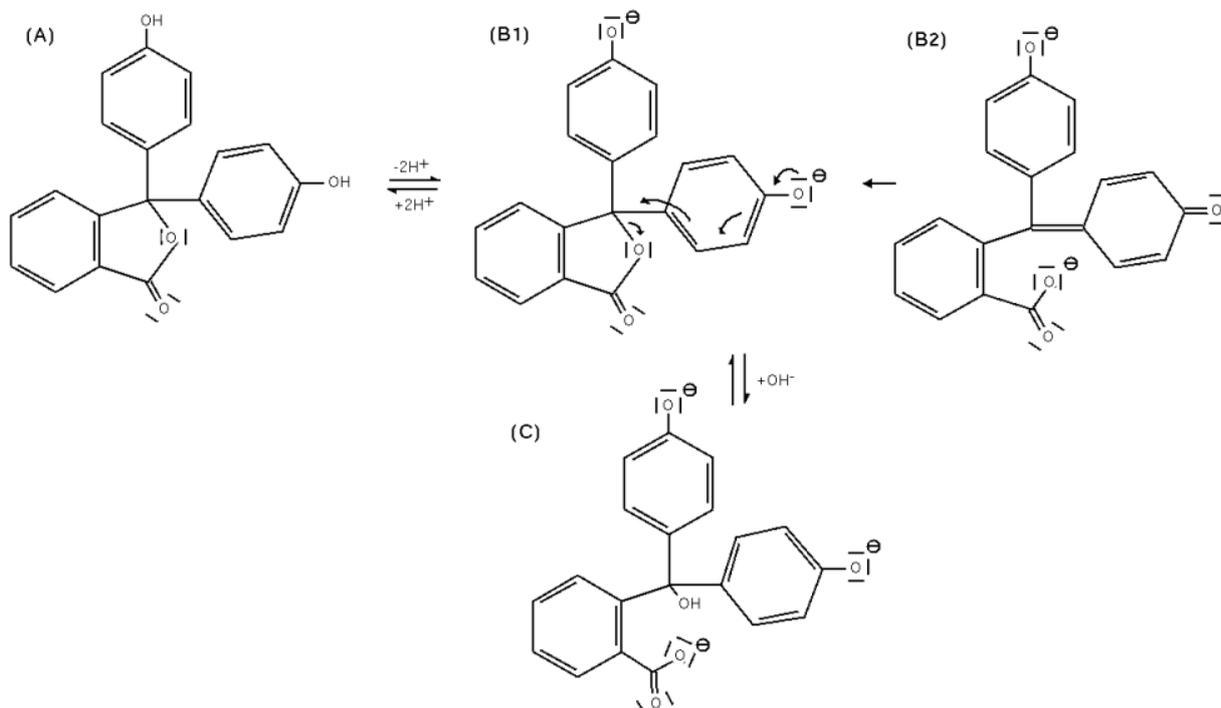
La forme colorée en rose sera notée φ_R , la forme incolore sera notée φ_I .

Dans cette expérience, on observe la transformation supposée totale : $\varphi_R \rightarrow \varphi_I$.

Cette réaction est catalysée par les ions hydroxyde OH^- : elle fait intervenir, dans son étape la plus difficile, un ion OH^- , pour la rendre plus facile. Le catalyseur sera écrit sur la flèche de réaction.

3. Mécanisme de la décoloration de la phénolphthaleine :

= Ensemble de réactions élémentaires permettant d'expliquer le passage des réactifs aux produits de l'équation bilan. Une réaction élémentaire est une réaction dont l'équation traduit exactement ce qui se passe à l'échelle moléculaire : elle met en jeu 1 à 2 espèces chimiques et peu de modifications de structures.



Forme A : en milieu acide, forme incolore

Forme B : en milieu basique, vers pH 10, couleur rose fushia

Forme C : en milieu fortement basique, incolore

En milieu fortement basique, la décoloration de la phénolphthaleine est lente.

Quelle différence observez-vous entre les différentes formes de la phénolphthaleine qui puisse expliquer les variations de couleur ?

4. Protocole opératoire :

La solution étant colorée, nous allons suivre l'évolution de la réaction en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps à la longueur d'onde d'absorption maximale. Nous allons utiliser un spectrophotomètre SECOMAM PRIM piloté par synchronie.

Tracer du spectre de la phénolphtaleine

- Aller dans « exécuter », « module de chimie »
- Sélectionner l'appareil « spectrophotomètre secomam prim » sur le porte « com1 »
- Tester la connexion : le spectrophotomètre est allumé par synchronie

Aller dans « plage de mesures », sélectionner le **mode spectre**.

- Le blanc demandé est constitué de toutes les espèces autres que celle étudiée. On prendra pour simplifier ici de l'eau distillée.
- Attention : quand la fenêtre portant la mention « prêt pour l'acquisition » apparaît, **il ne faut pas valider. La validation lance l'acquisition.**
- **Vous lancerez l'acquisition dès que vous aurez placé la cuve remplie de solution de phénolphtaleine.**
- A la fin de l'acquisition, il apparaît une fenêtre de contrôle dans laquelle il vous faudra cliquer sur « terminer » pour fermer l'application et exploiter les mesures.

Que faire si vous avez appuyé malencontreusement sur « entrée » => vous faites l'acquisition du spectre du blanc. Aussi, à la fin de l'acquisition, vous cliquerez sur « restaurer » puis vous reprenez la procédure : cela écrase les points d'acquisition.



Paramétrage de synchronie pour la cinétique :

- Aller dans « exécuter », « module de chimie »
- Sélectionner l'appareil « spectrophotomètre secomam prim » sur le port « com1 »
- Tester la connexion : le spectrophotomètre est allumé par synchronie
- Aller dans « plage de mesures », sélectionner le **mode cinétique** et rentrer les paramètres suivants : longueur d'onde de travail = 560 nm ; intervalle de temps entre deux mesures 10s ; nombre de points 50 soit un temps total de 500s.
- Aller dans « valeurs mesurées » **décocher transmission** pour ne mesurer qu'une absorbance.
- Aller dans « courbe », l'appeler A à la place de « absor » et la faire apparaître sous forme de points (acquisition discontinue perceptible).
- Lancer l'acquisition : l'appareil demande une solution témoin, un « **blanc** » qui sera fait avec de l'eau distillée.
- Une fois le blanc effectué, il apparaît une fenêtre « prêt pour la mesure » : en appuyant sur « OK » vous lancez l'acquisition : SOYEZ PRET !

- **Attention**, le moment où vous lancez l'acquisition ($t=0$) doit coïncider avec le lancement de la réaction dans votre bécher !

Solutions à disposition :

Solution A : solution mère de phénolphtaleine préparée dans un mélange éthanol-eau à environ 0,14g/L soit $8,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L, concentration appelée c_0 par la suite.

Solution B1 : Solution de soude 2,6 mol/L préparée dans un mélange éthanol-eau, concentration appelée c_1 par la suite.

Le moment où les deux solutions sont mélangées correspond au temps zéro de la réaction.

A faire :

- Prélever 5 mL avec précision, de la solution **A** dans un bécher avec barreau magnétique prêt à être agité.
- Prélever 5 mL avec précision, de la solution **B1**. Les placer dans les 5 mL de A : ce sera l'instant $t=0$ de l'expérience.
- Agiter rapidement, puis transvaser dans la cuve allant au spectrophotomètre et mesurer l'évolution de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'absorption maximale de 560 nm **pendant 500 s toutes les 10 secondes**.

Vous disposez maintenant de la courbe d'absorbance de la solution de phénolphtaleine au cours du temps : **$A=f(t)$** . Pensez à enregistrer votre courbe !!

5. Questions

- 5.1. Rappeler la loi de Beer-Lambert.
- 5.2. Expliquer le choix de la longueur d'onde de travail à 560 nm.
- 5.3. Montrer que la concentration en phénolphtaleine à l'instant t est proportionnelle à l'absorbance mesurée au même instant.
- 5.4. Comment **définir** la vitesse de réaction ?
- 5.5. Quels paramètres peuvent faire varier la vitesse de cette réaction d'après les données fournies ?
En déduire une loi de vitesse mettant en évidence l'influence des différents paramètres.
- 5.6. **Etude des conditions initiales** : montrer qu'une des espèces a une concentration que l'on peut assimiler à une constante. Faire évoluer la loi de vitesse en prenant en compte la réponse à la question 5.5. Vous poserez une constante k_{app} que vous définirez.
- 5.7. Faire un bilan matière en conséquence. Etablir l'expression de l'absorbance au cours du temps sous forme A_0 à $t=0$, A_t à t et A_f à l'instant final.
- 5.8. Etablir l'équation différentielle reliant **la dérivée par rapport au temps** de la concentration en phénolphtaleine rose $[\varphi_R]$, la concentration elle-même $[\varphi_R]$, la constante k_{app} appelée constante de vitesse et un paramètre α .

Deux hypothèses d'ordre sont envisageables : $\alpha=1$ ou $\alpha=2$. Seule une des deux est valable. Seules les valeurs expérimentales permettent d'identifier la bonne hypothèse.

5.9. **Hypothèse N°1 : $\alpha=1$**

- 5.9.1. Résoudre l'équation différentielle. Mettre la solution sous la forme linéaire suivante :
 $\ln[\varphi] = \ln C_0 - k_{app} \cdot t$.
- 5.9.2. Mettre la solution précédente sous une forme utilisant l'absorbance aux différents instants possibles A_0, A_t, A_f .

5.10. **Hypothèse N°2 : $\alpha=2$**

- 5.10.1. Résoudre l'équation différentielle. Mettre la solution sous la forme linéaire suivante :
 $1/[\varphi] = 1/C_0 + k_{app} \cdot t$.
- 5.10.2. Mettre la solution précédente sous une forme utilisant l'absorbance aux différents instants possibles A_0, A_t, A_f .
- 5.11. Tracer les courbes précédentes en $\ln(A)$ et $1/A$ en fonction du temps. Modéliser celle qui semble être une droite. **Conclure sur la bonne hypothèse de départ.**
- 5.12. En déduire **la valeur de la constante de vitesse apparente** à température ambiante.