

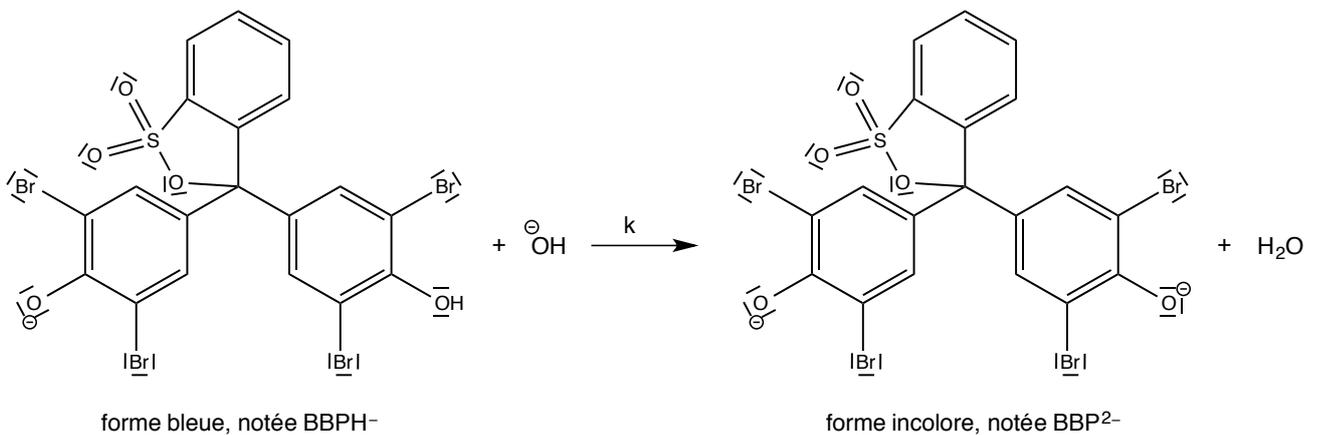
TP 6 : Suivi cinétique par spectrophotométrie

- **Objectif 1 : Consolidation des acquis : proposer un protocole à partir des données fournies**
- **Objectif 2 : Déterminer l'ordre partiel d'une réaction à l'aide d'un suivi cinétique spectrophotométrique**
- **Objectif 3 : Découvrir la méthode différentielle et la méthode intégrale**

➤ **Proposer et mettre en œuvre un protocole permettant de mesurer un ordre partiel**

I. Principe, données de sécurité et matériel disponible

Le bleu de bromophénol, noté BBP, est un indicateur coloré acido-basique : de couleur jaune en milieu acide et bleu en milieu basique, il se décolore en milieu très basique (pH > 13,5) selon la réaction :



Cette réaction est quasi-totale (car la forme BBP²⁻ n'est pas stable et se dégrade, rendant la réaction irréversible). Le BBPH⁻ étant une substance colorée, la réaction sera suivie par spectrophotométrie. L'ordre partiel par rapport au BBPH⁻ sera déterminé en utilisant la méthode différentielle puis vérifié avec la méthode intégrale.

Composés	Sécurité
Bleu de bromophénol	 Nocif par contact cutané Provoque une irritation des yeux Nocif par inhalation
Hydroxyde de sodium	 Corrosif

<i>Solutions disponibles :</i>	<i>Matériel disponible :</i>
<ul style="list-style-type: none"> solution de bleu de bromophénol BBPH⁻ à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu légèrement basique (forme bleue). Sachez que cette solution est au moins 50 fois trop concentrée pour être utilisée directement dans le spectrophotomètre (elle donnerait des absorbances supérieures à 2 ce qui ferait saturer l'appareil). solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> cuves + spectrophotomètre papier pH pipettes compte-gouttes 3 béchers de 100 mL 1 bécher de 25 mL agitateur magnétique + barreau aimanté ordinateur chronomètre fioles jaugées de 50 mL et 100 mL pipettes jaugées de 1 mL, 2 mL et 5 mL éprouvette graduée de 100 mL

II. Pour guider votre réflexion avant le TP

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

2. 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 ?

Rappels : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ et $[H_3O^+], [HO^-] = 10^{-14}$

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

4. 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 la loi associée et la formule permettant de calculer le coefficient d'extinction molaire). Cette mesure vous paraît-elle précise ? si non, comment aurait-il fallu dans l'idéal déterminer ce coefficient ?

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

6. Complétez le protocole suivant : **(Les volumes choisis doivent être en adéquation avec les réponses aux questions 1 et 2 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 à 30 min.

III. Manipulation

- ❖ 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 5.
- ❖ Effectuer le suivi cinétique en exécutant le protocole complété lors du travail préparatoire.
- ❖ Consignez les résultats dans un tableau :

t (min)
A

IV. Traitement des données

1) Simplification

- ❖ 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.

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

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

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

Quel commentaire pouvez-vous faire sur l'évolution des concentrations des deux réactifs ?

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

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

Une telle situation en cinétique s'appelle une situation de dégénérescence de l'ordre. Quel en est l'intérêt ?

.....

2) Méthode différentielle

- ❖ Linéariser la loi de vitesse obtenue à la question précédente (linéariser signifie ici appliquer la fonction logarithme à l'ensemble de l'égalité).

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

- ❖ Expliquer comment le tracé de $\ln v(t)$ en fonction de $\ln[BBPH^-]$ permet de déterminer la valeur de l'ordre partiel q_A 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 : $q_A = \dots$

Remarque : 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 (si la méthode différentielle ne permet pas de conclure, on utilisera $q_A = 1$).*

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

- ❖ Montrer qu'un tracé judicieux permettra de vérifier l'ordre partiel q_A 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 ?

Conclusion :

V. Evaluation

	Compétences	Evaluation
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> • Lire et comprendre l'énoncé, se mobiliser en cohérence avec les consignes. 	
Analyser	<ul style="list-style-type: none"> • Proposer ou justifier un protocole expérimental. • Sélectionner la verrerie adaptée à la précision requise. 	
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> • Respecter les consignes de sécurité. • Mettre en œuvre un suivi cinétique par spectrophotométrie. 	
Valider	<ul style="list-style-type: none"> • Proposer un modèle et le confronter à des résultats expérimentaux. • Faire un tracé à partir de données expérimentales pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. 	
Communiquer	<ul style="list-style-type: none"> • Utiliser un vocabulaire précis. • Présenter, formuler une proposition, une argumentation ou une conclusion de manière cohérente, complète et compréhensible. • Rédiger un compte-rendu soigné et organisé. 	
Etre autonome, faire preuve d'initiatives	<ul style="list-style-type: none"> • Travailler seul, prendre des initiatives. • Analyser ses difficultés et demander une aide pertinente. • Travailler rapidement. 	