

CTM – TP 3

Suivi d'une cinétique par colorimétrie

Détermination de l'ordre de la réaction

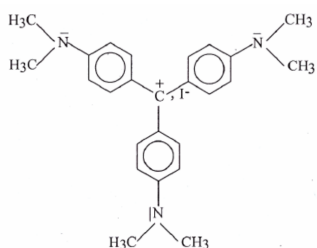
Objectifs :

- suivre une cinétique de réaction par colorimétrie (spectrophotométrie),
- déterminer un ordre partiel de réaction, après dégénérescence de l'ordre, par la méthode différentielle et tester la compatibilité de cet ordre avec les mesures grâce à la méthode intégrale,
- déterminer la valeur d'une constante apparente de vitesse,
- déterminer la valeur de la constante de vitesse et l'ordre partiel par rapport à l'espèce en très large excès par modification des conditions initiales.

Vous devez réviser avant le TP les chapitres de Cours et les TD qui traitent de ces questions.

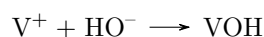
I - Préparation

I.1 - Décomposition d'une solution de violet cristallisé en milieu basique



La forme violette du violet cristallisé, observée dès $\text{pH} = 2$, est une espèce ionique de formule $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{I}$ et est notée ultérieurement (V^+, I^-).

En milieu aqueux l'espèce est ionisée et ses ions sont solvatés. En milieu fortement basique, les ions HO^- peuvent se fixer sur V^+ selon la réaction :

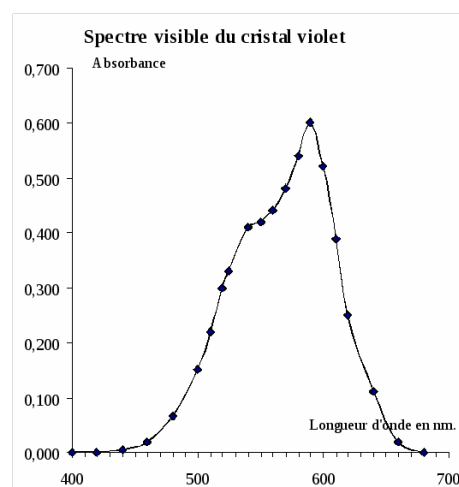


qui est une réaction lente.

La seule molécule ayant une absorbance importante dans l'intervalle de longueurs d'onde accessibles au laboratoire est le cristal violet dont on donne le spectre d'absorption dans le visible ci-contre :

L'absorbance A est donc directement proportionnelle à $[\text{V}^+]$ (loi de Beer-Lambert) et décroît donc au cours de l'expérience.

1. D'après le spectre d'absorption, quelle est la couleur du violet cristallisé ? Justifier.
2. Comment évolue la couleur du milieu réactionnel (solution de violet cristallisé + soude) au cours du temps ? Quelle grandeur mesurable varie au cours de cette évolution ? Quelle longueur d'onde choisit-on pour suivre cette évolution ?
3. Déterminer l'évolution de l'absorbance de la solution en fonction de la concentration en ions V^+ , puis en fonction de l'avancement volumique x de la réaction. On notera $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'extinction limite molaire de l'ion V^+ à la longueur d'onde de travail et L la longueur de la cuve.



I.2 - Étude de la cinétique

On travaille à partir d'une solution mère S_0 de violet cristallisé à 30 mg L^{-1} . Les solutions étudiées seront constituées d'un volume $V_0 = 20 \text{ cm}^3$ de solution S_0 d'un volume V d'eau et d'un volume V_1 d'hydroxyde de sodium à $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. On compte réaliser les expériences suivantes :

EXPÉRIENCES

Expérience n°	1	2	3	4
V : volume d'eau (mL)	20	5	10	15
V_1 : volume de soude HO^- (mL)	10	25	20	15

4. Pour chacune des expériences :

- Calculer la concentration initiale de la soude dans les quatre expériences.
- Même question pour le violet cristallisé.
- Comparer. Que pouvez-vous en déduire ?

Données : Masses molaires atomiques en g mol^{-1} : C : 12 ; N : 14 ; H : 1 ; I : 126,9.

5. On suppose que la réaction admet un ordre et donc que la vitesse volumique de la réaction peut s'écrire :

$$r = k(T)[V^+]^p[\text{HO}^-]^q$$

Compte tenu de la dernière réponse à la question précédente, *montrer* que la méthode différentielle amène ici à tracer la courbe $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = f(\ln A)$. Quelle est la signification de sa pente ?

6. Après avoir explicité l'expression de la constante apparente de vitesse, montrer que l'on peut déterminer q , ordre partiel par rapport à HO^- , en traçant une courbe $\ln(k_{app}) = g(\ln([\text{HO}^-]_0))$.

II - Expériences

Ouvrir LatisPro. Brancher le colorimètre sur la centrale d'acquisition SYSAM-CAMPUS et allumer cette dernière. Normalement, le boîtier est reconnu par LatisPro qui demande alors la grandeur à mesurer, sélectionner « Absorbance ». Latispro propose alors un étalonnage : vérifier que le sélecteur sur le colorimètre est bien en position « 0 », insérer une cuve remplie d'eau distillée puis cliquer sur « Terminer ». Une fois la procédure d'étalonnage terminée, retirer la cuve puis sélectionner la longueur d'onde de travail sur le colorimètre. La bande lumineuse verticale du boîtier SYSAM-CAMPUS correspondant au connecteur USB connecté au colorimètre doit alors être éclairée en rouge, indiquant que l'entrée est utilisée.

Sur LatisPro, Régler les paramètres d'acquisition pour obtenir une période d'échantillonnage $T_e = 10 \text{ s}$ et une acquisition de 90 points. Cocher la case « ajouter les courbes » de façon à superposer les courbes relatives aux quatre expériences suivantes.

On commence par l'expérience n°1. Pour chacune des expériences, le protocole est le suivant :

- Introduire $V_0 = 20,0 \text{ cm}^3$ de la solution S_0 et le volume V d'eau dans un bécher de 100 mL que l'on pose sur le support d'agitation magnétique. Introduire le barreau aimanté et choisir une vitesse d'agitation assez élevée (mais qui ne provoque pas d'éclaboussures).
- Préparer le volume V_1 de solution d'hydroxyde de sodium à $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ dans un bécher de 50 mL. Préparer une cuve.
- Lancer l'acquisition (F10) tout en versant très rapidement la soude dans le bécher contenant le violet cristallisé. Laisser agiter 2-3 secondes.
- Remplir rapidement la cuve avec un peu du milieu réactionnel et la placer dans le colorimètre que l'on ferme ensuite avec son capot.
- Préparer l'expérience suivante en attendant la fin de l'acquisition.
- À la fin de l'acquisition enregistrer votre travail dans le répertoire PTISI du Bureau. À partir du menu « Fichier » de LatisPro, exporter les données d'absorbance dans un format compatible avec un tableur-grapheur (format csv). Enregistrer les données dans le répertoire PTISI du Bureau.
- Lancer l'expérience n°2. Pendant l'acquisition, commencer à traiter l'expérience n°1 en passant à la partie V.

Environnement et pratique de laboratoire : les solutions contenant du cristal violet, vont dans un bidon de récupération.

III - Détermination de l'ordre partiel par rapport au violet cristallisé et des valeurs de k_{app}

On souhaite appliquer successivement les méthodes différentielles et intégrales. Ouvrir le fichier csv dans un tableur-grapheur pour commencer à traiter les données.

Traitement préalable des données

Étant donné le protocole opératoire, les premières secondes ne sont généralement pas exploitables. Supprimer du tableau les quelques premières lignes pour lesquelles l'absorbance n'est pas décroissante.

D'autre part, la résolution en absorbance du colorimètre est de 0,01 : l'appareil ne peut donc pas détecter de façon fiable des variations d'absorbance plus petite que cette résolution. Grâce au tableur, tester si les variations d'absorbance entre deux lignes successives sont, en valeur absolue, plus grandes que 0,01. Repérer la dernière ligne du tableau pour laquelle la variation d'absorbance avec la ligne précédente est en valeur absolue plus grande que 0,01. Supprimer toutes les lignes qui suivent. Ces lignes correspondent généralement à des données acquises en fin de réaction, quand l'absorbance varie peu.

Méthode différentielle

La méthode différentielle amène ici à tracer la courbe $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = f(\ln A)$.

Grâce au tableur-grapheur, préparer les deux colonnes de données en assimilant la dérivée à un taux de variations entre deux lignes puis tracer la courbe utile. Ajouter une courbe de tendance linéaire et son équation numérique. En déduire l'ordre apparent p .

Méthode intégrale

Une valeur de l'ordre apparent p ayant été déterminée grâce à la méthode différentielle, on peut tracer la courbe fonction du temps utile pour tester a posteriori la compatibilité de cet ordre avec les mesures.

À l'aide du tableur-grapheur, tracer la courbe fonction du temps permettant de tester a posteriori la compatibilité de l'ordre trouvé par la méthode différentielle avec les mesures en y ajoutant des barres d'incertitudes à $\pm 5\%$. Ajouter une courbe de tendance linéaire, son équation numérique et son coefficient de détermination. L'ordre est-il compatible avec les mesures ?

À partir de la courbe de tendance, déterminer la valeur de la constante apparente k_{app} pour cette expérience.

IV - Détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde et de la valeur de k

Puisque la compatibilité de l'ordre a déjà été testée, on peut passer directement à l'exploitation des données par la méthode intégrale : déterminer k_{app} pour l'expérience 2.

S'il reste du temps faire de même avec les expériences 3 et 4.

À l'aide d'un tableur-grapheur, tracer la courbe $\ln(k_{app}) = g(\ln([\text{HO}^-]_0))$ et déterminer une estimation de q . Si on a fait les quatre expériences, on peut réaliser grâce à DROITEREG une régression affine sur les valeurs trouvées et en déduire l'incertitude-type sur q .

Déterminer également une estimation de la constante de vitesse k .

V - Compte-rendu – cahier de laboratoire

Le compte-rendu et le cahier de laboratoire doivent comporter :

- les réponses aux questions posées tout au long du TP,
- la courbe de cinétique $A = f(t)$, les courbes de la méthode différentielle et de la méthode intégrale pour l'expérience n°1,
- la valeur de p trouvée grâce à l'expérience n°1,
- un tableau synthétisant les valeurs de k_{app} , $[\text{HO}^-]_0$, $\ln(k_{app})$ et $\ln([\text{HO}^-]_0)$ obtenues pour les différentes expériences,
- les valeurs de q et k .