

Préparation CTM – TP 3

Suivi d'une cinétique par colorimétrie

Détermination de l'ordre de la réaction

Correction de la préparation

I - Préparation

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

1. Le maximum d'absorption du violet cristallisé se situe aux alentours de 600 nm, qui correspond à la couleur jaune. Il apparaît donc de la couleur complémentaire au jaune, c'est-à-dire bleu-violet.
2. Parmi les espèces présentes, seul le violet cristallisé absorbe la lumière visible. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, et donc de sa disparition, le milieu réactionnel va perdre sa couleur initiale bleu-violet pour devenir de plus en plus transparent. La grandeur mesurable qui permettra de suivre temporellement cette évolution sera donc l'absorbance, pour une longueur d'onde proche du maximum d'absorption, soit environ 600 nm.
3. L'absorbance A est alors donnée par la loi de BEER-LAMBERT

$$A = \varepsilon(\lambda)L[V^+] = \varepsilon(\lambda)L([V^+]_0 - x)$$

avec x l'avancement volumique de la réaction et $[V^+]_0$ la concentration initiale en ions V^+

I.2 - Étude de la cinétique

4. On calcule la masse molaire du violet cristallisé à partir de sa formule brute :

$$M(\text{VI}) = 25 \times 12 + 30 \times 1 + 3 \times 14 + 1 \times 126,9 = 498,9 \text{ g mol}^{-1} \approx 5 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1}$$

. On en déduit la concentration C_0 de la solution-mère à 30 mg L^{-1} :

$$C_0 = \frac{30 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}}{5 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Compte tenu de l'énoncé et des dilutions en jeu dans chaque expérience, on a les concentrations initiales suivantes :

Expérience n°	1	2	3	4
V (eau, mL)	20	5	10	15
V_1 (HO^- , mL)	10	25	20	15
V_0 (violet, mL)	20	20	20	20
V_{tot} (mL)	50	50	50	50
$10^5[V^+]_0$ (mol L^{-1})	2,4	2,4	2,4	2,4
$10^2[\text{HO}^-]_0$ (mol L^{-1})	2,0	5,0	4,0	3,0

On en conclut que la concentration en ions hydroxydes est toujours très grande devant celle en violet et qu'il y a donc dégénérescence d'ordre.

5. On peut alors écrire

$$r = k(T)[V^+]^p[\text{HO}^-]^q \approx k_{\text{app}}(T)[V^+]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}}(T) = k(T)[\text{HO}^-]_0^q$$

La méthode différentielle consiste, après réduction du problème, à tracer la courbe représentative du logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la concentration, qui est toujours une droite dont la pente est l'ordre dégénéré recherché :

$$\ln r = \ln(k_{app}(T)) + p \ln[V^+].$$

Or $A = \varepsilon(\lambda)L[V^+]$ donc $r = -\frac{d[V^+]}{dt} = -\frac{d}{dt}\left(\frac{A}{\varepsilon(\lambda)L}\right) = -\frac{1}{\varepsilon(\lambda)L}\frac{dA}{dt}$ puis

$$\ln r = \ln\left(-\frac{1}{\varepsilon(\lambda)L}\frac{dA}{dt}\right) = \ln(k_{app}(T)) + p \ln[V^+] = \ln(k_{app}(T)) + p \ln\left(\frac{A}{\varepsilon(\lambda)L}\right).$$

Finalement

$$\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \ln(k_{app}(T)) - (p-1)\ln(\varepsilon(\lambda)L) + p \ln(A).$$

Tracer la courbe $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = f(\ln A)$ doit donc donner une droite de pente p .

Remarque : l'ordonnée à l'origine de cette courbe est alors égale à $\ln(k_{app}(T)) - (p-1)\ln(\varepsilon(\lambda)L)$, soit simplement $\ln(k_{app}(T))$ pour une réaction d'ordre 1 par rapport à V^+ .

6. On a vu précédemment $k_{app}(T) = k(T)[\text{HO}^-]_0^q$, ce qui donne

$$\ln(k_{app}(T)) = \ln k(T) + q \ln([\text{HO}^-]_0).$$

Tracer la courbe $\ln(k_{app}(T)) = g(\ln([\text{HO}^-]_0))$ doit donc donner une droite de pente q et d'ordonnée à l'origine $k(T)$.