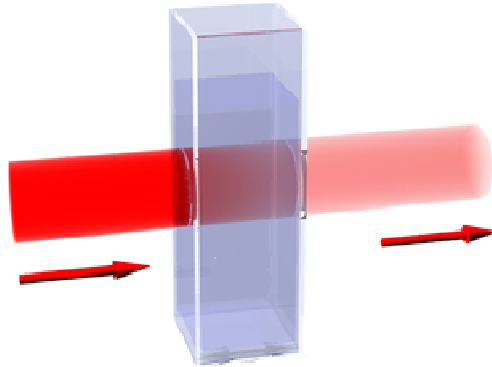


TP n°5

TP-cours



La spectrophotométrie

Application à la détermination expérimentale d'un ordre

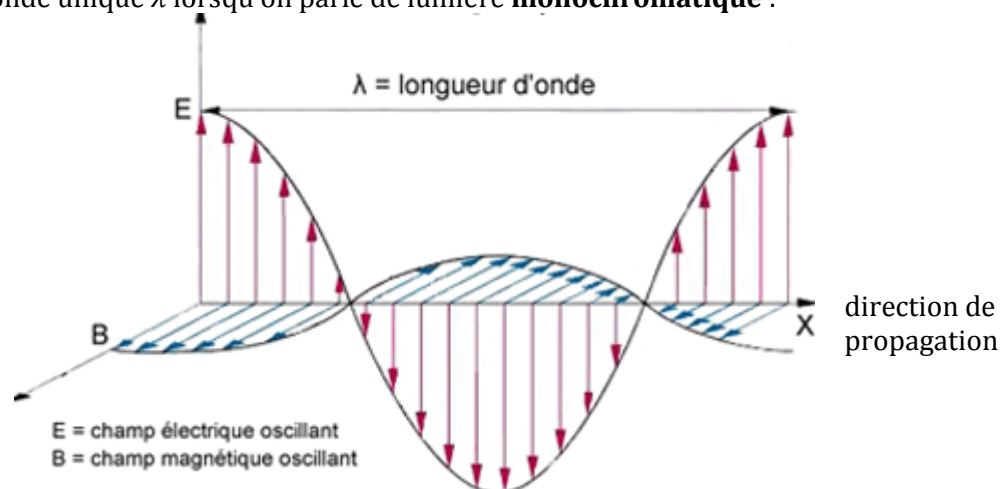
La spectrophotométrie est une méthode d'analyse physique, basée sur la mesure des propriétés d'absorption de la lumière par une substance.

I - Quelques rappels sur la lumière et les couleurs

I.1 Qu'est-ce que la lumière ?

En fonction des propriétés que l'on observe, la lumière peut être décrite :

- comme une radiation *électromagnétique*, c'est-à-dire une onde, transversale, dont les grandeurs oscillantes sont le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{B} . Elle est caractérisée par une longueur d'onde unique λ lorsqu'on parle de lumière **monochromatique** :



- comme un flux de particules élémentaires, les photons. Chaque photon est assimilable à un quantum d'énergie $E = \frac{hc}{\lambda}$ possédant une masse nulle.

Cette « dualité onde-corpuscule » est un des fondements de la physique quantique et sera revue en cours d'atomistique.

En observant la colonne de gauche du tableau suivante, on constate que le domaine **visible**, c'est-à-dire l'ensemble des longueurs d'onde auxquelles l'œil est sensible, ne représente qu'une toute petite partie du spectre électromagnétique.

À retenir :

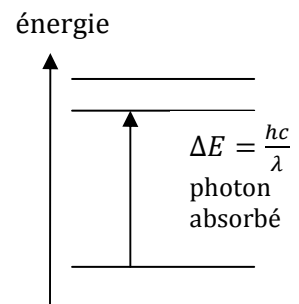
L'œil humain ne perçoit que les radiations dont la longueur d'onde est comprise **entre 400 et 700 à 800 nm**. Les couleurs perçues, dans l'ordre croissant de longueur d'onde, sont successivement : violet, bleu, vert, jaune, orange et rouge.

Pour $\lambda > 700$ à 800 nm, on entre dans le domaine des rayonnements **infrarouges**, et pour $\lambda < 400$ nm, dans le domaine des **ultraviolets**.

Transitions énergétiques provoquées par la lumière

Les différents types d'énergie que peut posséder un système microscopique sont **quantifiés**, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas varier de manière continue (on peut citer comme exemple connu les niveaux d'énergie dans l'atome d'hydrogène, quantifiés par la formule $E_n = -\frac{13,60 \text{ eV}}{n^2}$). Autrement dit, les atomes, les molécules, peuvent absorber uniquement certaines valeurs discrètes d'énergie, celles-ci pouvant être apportés par la lumière.

L'absorption se produit lorsque le photon possède exactement l'écart énergétique ΔE entre deux niveaux. Ainsi, la mesure des longueurs d'onde λ des photons absorbés permet d'en tirer des informations sur les niveaux d'énergie dans la matière.



Spectre électromagnétique selon la longueur d'onde λ	Types de transitions provoquées dans la matière par les photons correspondants
<p>Petite longueur d'onde Haute fréquence Photons de haute énergie</p>	
<p>Rayons gamma 0,001 nm 0,01 nm</p>	Transitions nucléaires
<p>Rayons X 0,1 nm 1 nm</p>	Transitions électroniques au sein des électrons de cœur des atomes
<p>Ultraviolet 10 nm 100 nm</p>	Transitions électronique au sens des électrons de valence des atomes et des molécules
<p>Visible 1000 nm</p>	Transitions vibrationnelles
<p>Infrarouge 10 000 nm</p>	Transitions rotationnelles
<p>Ondes submillimétriques 0,1 mm 1 mm</p>	
<p>Micro-ondes 1 cm</p>	Transition des états de spin nucléaire
<p>Ondes radio 10 cm 1 m 10 m 100 m</p> <p>Grande longueur d'onde Petite fréquence Photons de faible énergie</p>	

1.2 La perception des couleurs

a) Lumière monochromatique

Lorsqu'une lumière monochromatique de longueur d'onde λ comprise entre 400 et 700 nm est captée par l'œil, on perçoit une lumière colorée. La sensation de couleur est directement liée à la longueur d'onde de la radiation. Ainsi, lorsque λ croît de 400 à 700 nm, on perçoit successivement les couleurs : **violet, bleu, vert, jaune, orange et rouge**. Les valeurs en nanomètres des domaines de longueurs d'onde associés à chaque couleur peuvent être lues sur la « roue des couleurs », voir ci-après.

On constate que de nombreuses couleurs connues, par exemple le rose, le brun, le blanc... n'existent pas dans l'arc-en-ciel : ce sont des perceptions qui correspondent à la superposition de plusieurs longueurs d'onde dans un même rayon lumineux, c'est-à-dire à une lumière **polychromatique**.

b) Lumière polychromatique

Une lumière qui renferme plusieurs radiations de longueurs d'onde différentes est appelée lumière **polychromatique**. La lumière qui nous arrive du soleil ou d'une lampe à incandescence est un bon exemple de lumière polychromatique. Elle est appelée **lumière blanche**. Elle renferme, entre autres, **l'ensemble des radiations** de longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nm. On peut s'en apercevoir en décomposant la lumière par un dispositif **dispersant** : prisme, réseau, gouttelettes d'eau dans le cas de l'arc-en-ciel.

En lumière polychromatique, la perception des couleurs par l'œil est beaucoup plus complexe qu'en lumière monochromatique. Par exemple, la superposition des radiations rouge et verte est perçue comme jaune, l'œil est incapable de faire la différence avec une lumière monochromatique jaune ! Ceci est mis à profit dans les écrans de télévision ou d'ordinateurs pour composer les couleurs à partir de mélanges de seulement trois radiations en proportions variables : rouge, vert et bleu. On parle de **synthèse additive** des couleurs.

La couleur des objets qui nous entourent est due à un processus différent :

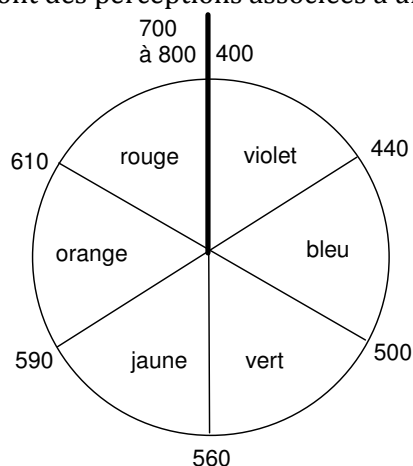
Un objet éclairé en lumière blanche apparaît blanc s'il diffuse et renvoie toutes les radiations sans les absorber : il renvoie de la lumière blanche.

En revanche, un objet qui *absorbe* dans un certain domaine de longueur d'onde apparaît coloré : il renvoie toutes les radiations vers l'œil, sauf une certaine couleur. La couleur que l'on perçoit alors est appelée la **couleur complémentaire** de la couleur absorbée. On parle dans ce cas de **synthèse soustractive** de la couleur.

On détermine les couleurs complémentaires grâce à la roue des couleurs (ci-après) :

La couleur complémentaire est la couleur diamétralement opposée sur le disque. Par exemple, un composé qui absorbe les radiations rouges et orange apparaît bleu. Un composé qui absorbe le bleu apparaît rouge-orangé.

Ce disque ne fait pas apparaître la couleur magenta (sorte de rose) ni plus généralement les couleurs pourpres. Ces couleurs, qu'on pourrait décrire comme des « rouge-violet », n'existent pas dans le spectre de la lumière blanche, ce sont des perceptions associées à une lumière où le vert a été absorbé.



La roue des couleurs (longueurs d'onde approximatives en nm)

1.3 La lumière transporte de l'énergie

La lumière, et les rayonnements électromagnétiques en général, **transportent de l'énergie**.

Il existe différentes façons de l'exprimer :

On parle de **flux énergétique**, noté Φ , exprimé en watts (W) lorsqu'on désigne la puissance totale d'une source. On peut aussi désigner ainsi la puissance totale que reçoit une surface éclairée par un rayon lumineux, par exemple un récepteur optique.

Si on rapporte ce flux à l'unité de surface du rayon lumineux, on parle d'*éclairage énergétique*, noté E . L'unité est alors le watt par mètre carré ($W \cdot m^{-2}$).

Rapporté à une unité d'angle solide (angle à trois dimensions), le flux prend le nom d'*intensité énergétique*, notée I et exprimée en watts par stéradian ($W \cdot sr^{-1}$).

L'œil humain a une sensibilité fortement dépendante de la longueur d'onde. Par exemple, à intensité énergétique égale, la lumière jaune est perçue bien plus facilement que la lumière bleue.

C'est pourquoi il existe également des grandeurs dites *photométriques*, qui prennent en compte la sensibilité de l'œil (le flux lumineux exprimé en lumens, l'intensité en candelas, l'éclairage en lux...). On ne les utilisera pas ici.

On retiendra que, comme l'œil humain, **le récepteur du spectrophotomètre a une sensibilité très variable selon la longueur d'onde**. C'est une des raisons pour laquelle il faut toujours régler le « zéro » à chaque fois que l'on fait une mesure d'absorbance après avoir modifié la longueur d'onde.

II - Le spectrophotomètre UV-visible

II.1 Description de l'appareil

La description schématique simplifiée d'un spectrophotomètre est fournie ci-après.

La **source** lumineuse est une lampe puissante de lumière blanche, émettant toutes les longueurs d'onde entre 300 et 800 nm environ. Certains appareils sont munis de sources lumineuses pouvant descendre jusqu'à des longueurs d'onde de 200 nm.

Le domaine spectral étudié est donc celui du proche ultraviolet et du visible : on parle de **spectrophotométrie UV-visible**.

Grâce à un diaphragme et une lentille, on obtient un faisceau parallèle. Celui-ci est alors décomposé par un **monochromateur**, de telle sorte qu'on obtienne un faisceau de lumière approximativement monochromatique. Le choix de la longueur d'onde λ en sortie du monochromateur est effectué par l'expérimentateur, soit par action directe sur un bouton, soit par l'intermédiaire d'un dispositif électronique.

Remarque : un monochromateur n'est jamais parfait ; il subsiste toujours un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$, dû à l'impossibilité de diaphragmer le faisceau au-delà d'une certaine limite (problèmes de diffraction et nécessité d'obtenir une intensité lumineuse suffisante).

Le faisceau traverse alors une **cuve**. La **cuve** (en verre ou en Plexiglas) doit être à faces parallèles pour éviter des effets de lentille. Elle est de longueur utile l (longueur optique) et renferme le produit absorbant, à la concentration C .

l vaut couramment 1 cm, parfois plusieurs cm.

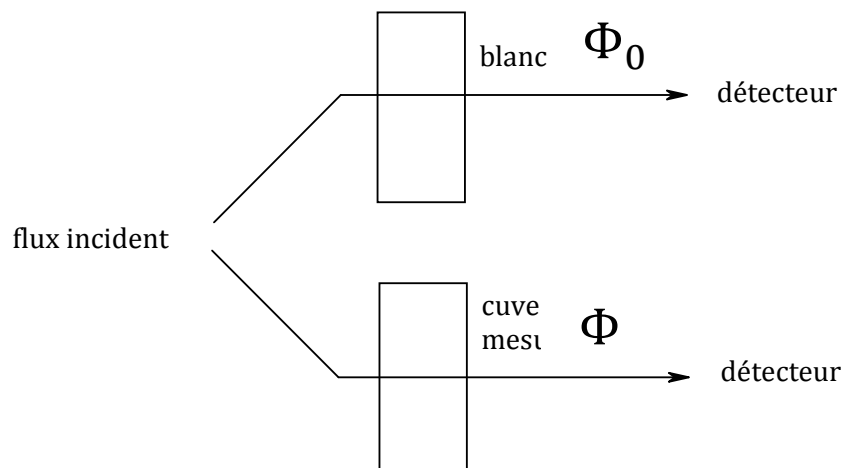
Le rayon lumineux ayant traversé la cuve est focalisé sur un **détecteur**. Celui-ci convertit le flux énergétique lumineux reçu en un signal électrique. Celui-ci conduit soit directement au déplacement d'une aiguille, soit à un signal numérique interprétable par un micro-ordinateur.

On rappelle que la sensibilité du détecteur, c'est-à-dire le rapport entre le signal électrique qu'il produit et le flux lumineux qu'il reçoit, est fortement dépendant de la longueur d'onde.

II.2 L'absorbance : définition et mesure

Soit une solution (S) contenant une substance colorée dissoute dans un solvant incolore. Une mesure en spectrophotométrie est basée sur la comparaison du flux énergétique de deux rayons lumineux (figure ci-dessous) :

- un rayon monochromatique traversant une cuve de référence, appelée communément le **blanc**, contenant uniquement le même solvant que (S), et donc a priori transparente vis-à-vis du rayon lumineux ;
- le même rayon traversant une cuve identique contenant la solution (S).



Principe d'une mesure spectrophotométrique

Remarquons que le flux incident n'est jamais mesuré. En traversant le blanc, il y a une légère perte d'énergie lumineuse, en raison de l'absorption propre éventuelle du solvant, mais aussi des effets dus à des réflexions, des réfractions ou des diffusions parasites du faisceau incident, qui traverse quatre dioptries plans successifs : air-Plexiglas, Plexiglas-solvant, solvant-Plexiglas, Plexiglas-air... Ces pertes se retrouveront de la même façon dans la cuve de mesure, à condition de la prendre strictement identique (taille, matériau) et remplie du même solvant.

Dans ce cas, la comparaison de Φ et de Φ_0 permet d'isoler l'absorption due à la substance colorée uniquement.

On définit alors les deux grandeurs spectrophotométriques :

- La **transmittance T** :

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

qui est la fraction du flux lumineux transmis :

$T = 0$ signifie que le milieu est opaque, $T = 1$ (ou 100%) signifie qu'il est complètement transparent ($\Phi = \Phi_0$). On a bien sûr toujours $0 \leq T \leq 1$.

- L'**absorbance A** (ou **densité optique D ou DO**) :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)$$

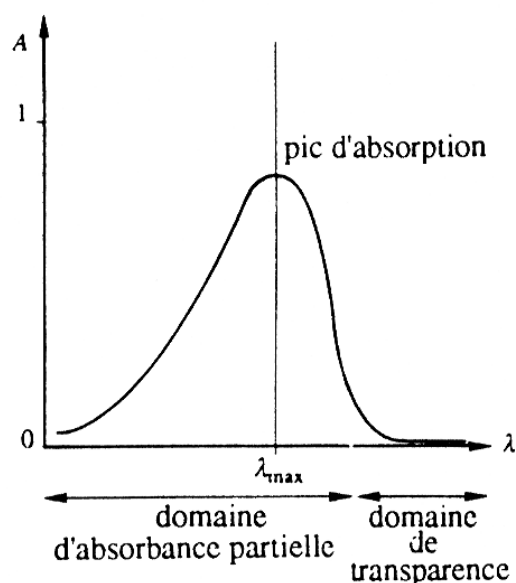
La transmittance décroît lorsqu'un composé situé dans la cuve absorbe davantage. Afin d'avoir une grandeur croissante avec le caractère absorbant, on utilise l'inverse de la transmittance, ou plus exactement le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance, que l'on nomme **absorbance** ou **densité optique**. L'utilisation du logarithme est dû à l'application de l'absorbance dans la formule de Beer-Lambert (voir plus loin).

Mise en œuvre :

Mesurer l'absorbance de la solution de phénolphtaléine fournie à $\lambda = 520 \text{ nm}$.

II.3 Spectre d'un composé

Le **spectre** d'un composé est la courbe représentant l'absorbance de ce composé en fonction de la longueur d'onde :



Exemple d'un spectre d'absorption

Obtention expérimentale : il faut répéter de nombreuses mesures d'absorbance en faisant varier à chaque fois la longueur d'onde.

Attention, ne pas oublier de « refaire le blanc » à chaque longueur d'onde, car la sensibilité du détecteur change avec λ.

Ce processus est long et fastidieux, il peut être informatisé en pilotant le spectrophotomètre grâce à un micro-ordinateur.

Prendre le spectre de la solution de phénolphtaléine fournie en utilisant la fonction approprié du spectrophotomètre.

Repérer la longueur d'onde du maximum d'absorption, notée λ_{max} .

Interpréter la couleur rose de la solution.

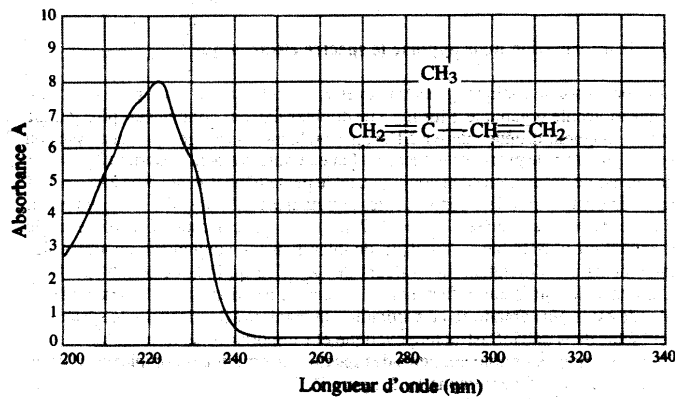
Le spectre d'absorption d'un composé est de toute première importance :

- D'une part, un spectre est **caractéristique** d'une substance ; il peut être utilisé pour **l'identifier**. Observer les spectres de l'isoprène, de l'azulène, du lycopène sur les figures suivantes, et prévoir la couleur de ces composés.

On remarque sur ces exemples que la présence d'un grand nombre de liaisons doubles conjuguées (alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone) est responsable de la présence de bandes d'absorption dans le visible. La spectroscopie UV-visible peut ainsi être utilisée pour l'étude des polyènes conjugués.

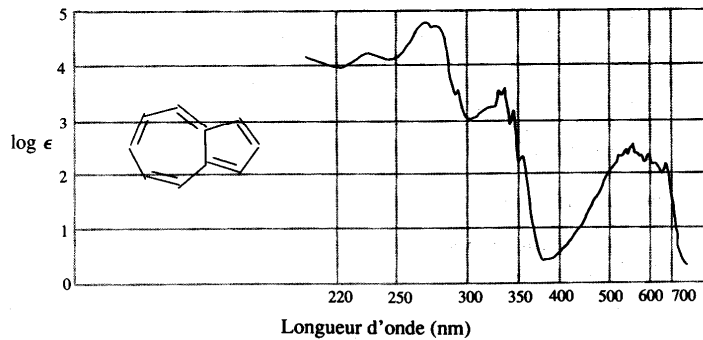
D'une manière générale, en réalisant le spectre d'un composé inconnu dans différentes gammes spectrales : UV-visible, infrarouge... on peut tirer un nombre de renseignements considérables sur sa structure, la présence de groupes fonctionnels... **La spectroscopie est une technique essentielle de l'analyse chimique.**

Spectre ultraviolet du 2-méthylbuta-1,3-diène dans le méthanol, $\lambda_{\text{max}} = 222,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10.800$). Les deux indentations apparaissant sur les flancs du pic principal sont appelées des épaulements.

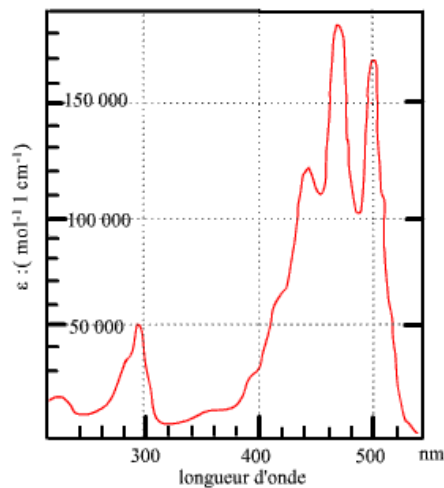


Spectre d'absorption UV de l'isoprène

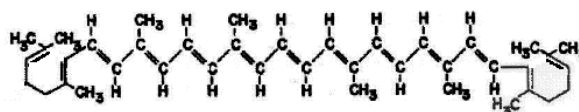
Spectre UV-visible de l'azulène dans le cyclohexane. L'absorbance est rapportée sous forme de $\log \epsilon$ pour réduire l'échelle. L'abscisse, représentant la longueur d'onde, est également non linéaire.



Spectre d'absorption UV-visible de l'azulène



Spectre d'absorption UV-visible du lycopène



- D'autre part, la prise du spectre est la première étape à réaliser lorsqu'on veut utiliser la spectrophotométrie en tant que méthode d'analyse physique de concentrations. En effet, le spectre permet de choisir la longueur d'onde d'étude qui donnera les mesures d'absorbance les plus précises : voir paragraphe suivant.

II.4 La loi de Beer-Lambert

a) Énoncé de la loi ; domaine de validité

L'expérience montre (et on le retrouve par des considérations théoriques) que, pour une solution suffisamment diluée d'une substance et pour une lumière monochromatique, l'absorbance A est proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la **concentration** C de la substance, ce que traduit la loi de Beer-Lambert :

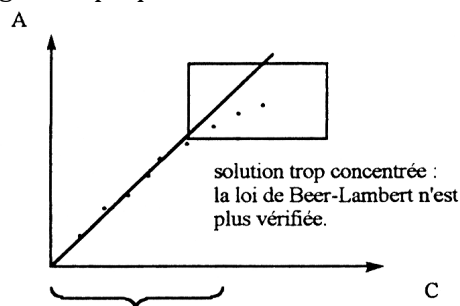
$$\text{Loi de Beer-Lambert :}$$
$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C$$

ϵ est appelé **coefficient d'absorption molaire** (ou **d'extinction molaire**) et s'exprime couramment en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

C'est un paramètre **caractéristique de l'espèce absorbante, qui dépend fortement de la longueur d'onde**. C'est ce paramètre qui varie lorsqu'on trace le spectre d'une solution et qui est donc responsable de l'allure du spectre.

C est la concentration de la substance en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ℓ la longueur optique de la cuve en cm.

La loi n'est valable **que si la concentration de la substance dissoute est suffisamment faible** (typiquement inférieure à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Si la concentration est plus grande, les molécules sont trop proches les unes des autres et subissent entre elles des interactions qui modifient leurs propriétés d'absorption.



Dans ce domaine de concentration, A varie linéairement avec C

Courbe d'étalonnage d'une solution trop concentrée

Notons que **l'absorbance est une grandeur additive**. Dans le cas où l'on a deux substances absorbantes dans une cuve, chacune peu concentrée, on peut considérer qu'elles absorbent la lumière indépendamment. On peut alors écrire, à une longueur d'onde donnée :

$$A = A_1 + A_2 = \ell \times (\epsilon_1 \cdot C_1 + \epsilon_2 \cdot C_2)$$

b) Choix de la longueur d'onde d'étude

Lorsqu'on souhaite utiliser la loi de Beer-Lambert pour déterminer des concentrations à partir de mesures d'absorbance, **la longueur d'onde choisie est couramment celle du maximum d'absorption λ_{max}** . Il y a deux raisons à cela :

1. C'est à cette longueur d'onde que la **sensibilité** S des mesures est la meilleure. En effet, $S = \frac{dA}{dC} = \epsilon \ell$ est maximale quand ϵ est maximal. Ceci signifie qu'on détectera de faibles variations de concentrations par une forte variation d'absorbance.
2. De plus, au maximum d'absorption, on peut écrire $\frac{dA}{d\lambda} = 0$: cela permet de **réduire au maximum l'imprécision** due au fait que la lumière n'est jamais rigoureusement monochromatique (intervalle $\Delta\lambda$). De plus, si l'appareil se dérègle en cours d'expérience (légère variation de λ), la dérive de A sera très faible.

Remarque : lorsque le maximum d'absorption conduit à une absorbance trop élevée (saturation, sortie du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert), on peut se placer à un maximum relatif d'absorbance plus faible, ou encore à un **épaulement** du spectre, c'est-à-dire un point où $\frac{dA}{d\lambda}$ est le plus faible possible tout en ayant une absorbance suffisante.

Quelles longueurs d'onde pourrait-on choisir pour étudier la concentration d'une solution de lycopène (spectre page précédente) ?

c) Précision des mesures d'absorbance

On retiendra que la meilleure précision de mesure de l'absorbance est obtenue **lorsque celle-ci est comprise entre 0,1 et 1**.

- En dessous de 0,1 (transmittance supérieure à 80%) la précision chute rapidement et les mesures ne sont pas fiables.
En effet, une mesure de A est fiable à quelques millièmes près, ce qui peut devenir très important relativement lorsque A tend vers zéro.
Cette imprécision expérimentale δA est due à la qualité du détecteur, mais surtout le plus souvent à la variabilité lors de chaque mesure et lors du réglage du « blanc », pour des raisons multiples : présence de rayures sur l'une des cuves, ou de salissures imperceptibles à l'œil nu, existence de micro-bulles dans une cuve sur le trajet du faisceau, présence d'impuretés dans le blanc ou dans la solution à analyser, etc...
- Lorsque l'absorbance est supérieure à 1 (transmittance inférieure à 10%), la solution est trop concentrée (on se rapproche de l'opacité) et les écarts à la loi de Beer-Lambert peuvent devenir significatifs. La précision du détecteur baisse également quand le flux énergétique tend vers zéro. Dans certains cas, les mesures peuvent être toutefois assez précises jusqu'à une absorbance de 2.

d) Droite d'étalonnage ; détermination d'une concentration inconnue

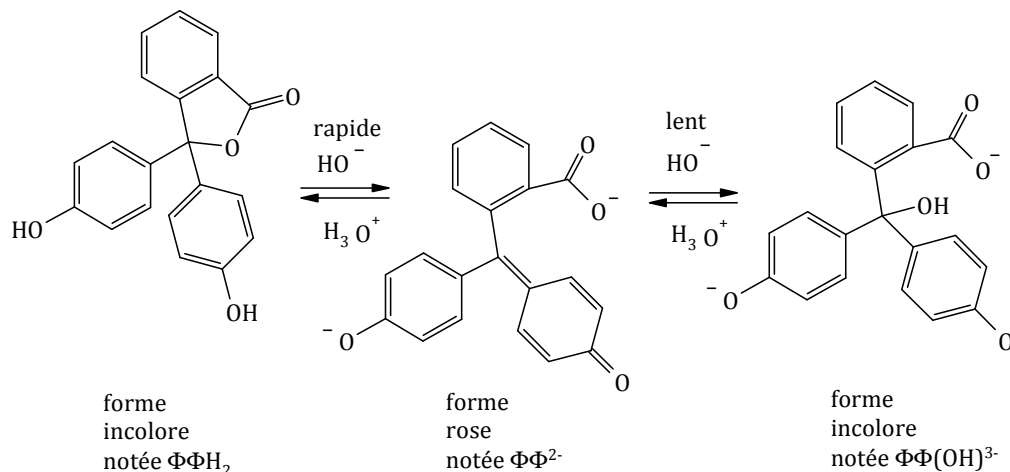
Pour déterminer avec précision la concentration C_A d'une solution (S) en un composé coloré A, on procède de la manière suivante :

- On prend le spectre de la solution, afin de déterminer la longueur d'onde λ_{\max} du maximum d'absorption.
Si l'absorbance dépasse largement la valeur 1 en λ_{\max} , on choisit une autre longueur d'onde (épaulement du spectre, ou autre extremum local du spectre), telle que l'absorbance soit comprise entre 0,1 et 1.
On peut aussi décider de diluer avec précision la solution, afin de ramener l'absorbance entre 0,1 et 1 à λ_{\max} .
- On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde choisie.
- En utilisant de la verrerie de précision, on réalise des solutions de concentrations C_i connues de A (le composé A pur doit bien sûr être disponible au laboratoire !), on mesure l'absorbance A_i de chacune d'entre elles et on réalise une courbe d'étalonnage en plaçant les points $(C_i; A_i)$ sur un graphe (voir figure 10).
- Dans la **zone de linéarité** (loi de Beer-Lambert vérifiée), qui doit contenir l'absorbance de la solution (S), on trace la **droite d'étalonnage** par régression linéaire.
- Enfin, on mesure l'absorbance de la solution (S) et on reporte ce point sur la droite d'étalonnage : l'abscisse nous donne la concentration cherchée C_A .

III - Étude de la cinétique de décoloration de la phénolphtaléine

III.1 Propriétés acido-basiques de la phénolphtaléine

La phénolphtaléine est un indicateur coloré acido-basique, dont il existe trois formes connues en solution aqueuse :

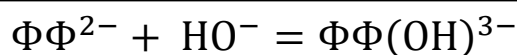


Formes acido-basiques de la phénolphtaléine

On donne les pK_a des couples mis en jeu :

$$pK_a(\Phi\Phi H_2/\Phi\Phi^{2-}) = 9 \text{ et } pK_a(\Phi\Phi^{2-}/\Phi\Phi(OH)^{3-}) = 11$$

La réaction de **décoloration de la phénolphtaléine** en milieu très basique a pour équation chimique :



On se place en grand excès de soude ($C > 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} > 13,0$) de telle sorte que la réaction inverse soit négligeable.

Dans ces conditions, cette réaction est lente et il s'agit d'une réaction **avec ordre**.

Soit la loi de vitesse :

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

Le but de l'expérience est de déterminer les ordres α et β , ainsi que la constante de vitesse k de la réaction. On met pour cela à profit le fait que la forme rose $\Phi\Phi^{2-}$ est la seule espèce colorée, d'où le choix de la **spectrophotométrie** pour suivre la concentration en $\Phi\Phi^{2-}$ en fonction du temps.

III.2 Réalisation des expériences

a) Expérience 1

- ❑ On dispose d'une solution (S1) de soude (Na^+ , HO^-) de concentration $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En prélever $10,0 \text{ mL}$ à la pipette jaugée et verser dans un bécher. Ajouter $10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de sodium de concentration $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ prélevés de la même façon.

(Rappel : Entre les deux prélèvements, rincer la pipette d'abord avec de l'eau distillée, puis avec la solution à prélever).

On obtient une solution (S2) de concentration $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions HO^- , de même force ionique que la solution initiale (S1), c'est à dire que la concentration totale en ions est restée la même.

- ❑ Introduire un barreau aimanté (incliner le bécher !) et mettre en route l'agitation.
- ❑ Régler la longueur d'onde et le zéro d'absorbance sur le spectrophotomètre.
- ❑ Introduire alors deux gouttes de solution de phénolphtaléine dans le bécher.

- Après quelques secondes d'agitation, la solution est homogène. Rincer rapidement la cuve deux fois avec un peu de solution, puis la remplir de solution et l'introduire dans le spectrophotomètre.
- Mesurer l'absorbance en déclenchant le chronomètre puis réaliser une mesure toutes les trente secondes pendant 15 minutes.

b) Expérience 2

- Introduire cette fois environ 20 mL de la solution (S1) de soude dans le bécher.
- Ajouter deux gouttes de phénolphtaléine ; agiter.
- Placer dans la cuve du spectrophotomètre comme précédemment, et mesurer l'absorbance en déclenchant le chronomètre.
- Mesurer le temps de demi-réaction (durée au bout de laquelle l'absorbance est divisée par 2).

III.3 Exploitation des résultats, compte rendu

Question 1) Quelle longueur d'onde avez-vous choisie pour réaliser cette étude cinétique ? Justifier ; joindre le spectre de la phénolphthaléine $\Phi\Phi^{2-}$ à pH = 10 (forme rose).

Question 2) Montrer que, en raison des concentrations initiales choisies, l'expérience 1 permet d'accéder uniquement à l'ordre α par rapport à $\Phi\Phi^{2-}$. On notera k'_1 la constante de vitesse apparente de l'expérience 1. Exprimer k'_1 .

Question 3) Tracer au moyen du logiciel Solwin la courbe cinétique $A = f(t)$. L'imprimer.

Exploitation par la méthode différentielle :

La réaction admettant un ordre apparent α à déterminer, on peut écrire :

$$v = -\frac{d[\Phi\Phi^{2-}]}{dt} = k'_1 \cdot [\Phi\Phi^{2-}]^\alpha \quad (1)$$

L'expérience donnant accès à l'absorbance et non pas à la concentration directement, il est beaucoup plus judicieux de transformer l'expression précédente pour y faire apparaître l'absorbance :

Comme $A = \epsilon \cdot \ell \cdot [\Phi\Phi^{2-}]$, alors (1) devient :

$$-\frac{1}{\epsilon\ell} \cdot \frac{dA}{dt} = k'_1 \cdot \frac{1}{(\epsilon\ell)^\alpha} \cdot A^\alpha$$

Donc :

$$-\frac{dA}{dt} = k'_1 \cdot (\epsilon\ell)^{1-\alpha} \cdot A^\alpha$$

... qui se linéarise en :

$$\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \ln(k'_1 \cdot (\epsilon\ell)^{1-\alpha}) + \alpha \cdot \ln A \quad (2)$$

Question 4) Par la fonction cordon mobile de Solwin, tracer cinq tangentes à la courbe cinétique $A = f(t)$ à différents instants régulièrement espacés. Reporter les résultats dans le tableau suivant (à recopier) :

t/s					
A					
$\frac{dA}{dt}/s^{-1}$					

Question 5) Porter $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right)$ en fonction de $\ln A$ dans Solwin. Faire la régression linéaire. Imprimer. Commenter la qualité de la corrélation et conclure.

On souhaite maintenant vérifier que l'ordre est 1 et déterminer la constante de vitesse k'_1 avec précision.

On utilise pour cela la méthode intégrale :

On a montré en cours que pour l'ordre 1, la loi de vitesse intégrée était :

$$[\Phi\Phi^{2-}] = [\Phi\Phi^{2-}]_0 \cdot \exp(-k'_1 \cdot t)$$

Là aussi, **on transforme en absorbance**, ce qui donne :

$$A = A_0 \cdot \exp(-k'_1 \cdot t)$$

En linéarisant, on trouve :

$$\ln A = \ln A_0 - k'_1 \cdot t \quad (3)$$

Question 6) En reprenant l'intégralité du tableau des données expérimentales dans Solwin, tracer la courbe $\ln A = f(t)$. Faire la régression linéaire. Imprimer. Conclure quant à l'ordre en commentant la qualité de la corrélation et donner la valeur et l'unité de k'_1 .

Ordre global et constante de vitesse k :

Question 7) D'après le résultat de l'expérience 2, que vaut la constante de vitesse k'_2 ? (établir la relation entre le temps de demi-réaction et k'_2)

Question 8) En exprimant k'_1 et k'_2 en fonction des concentrations de HO^- dans chaque expérience, déterminer l'ordre partiel β par rapport à HO^- ainsi que la constante de vitesse réelle k de la réaction.

Question 9) Conclusions. Quel est l'ordre global de la réaction de décoloration de la phénolphthaléine ? Quelle est la fiabilité de vos résultats ?