



## Suivi cinétique d'une réaction acidobasique

Lorsqu'une réaction produit ou consomme une espèce colorée, il est possible d'étudier sa cinétique par spectrophotométrie. Dans ce TP, nous allons étudier la cinétique d'une réaction mettant en jeu la phénolphtaléine. Il s'agit d'un indicateur coloré de pH, c'est à dire que sa couleur varie selon le pH du milieu dans lequel elle est en solution.

### I - Données physico-chimiques de la phénolphtaléine

La phénolphtaléine est un composé organique de formule brute  $C_{20}H_{14}O_4$  (formule abrégée :  $PPH_2$ ) et de masse molaire :  $M = 318,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Elle intervient dans deux couples acido-basiques :

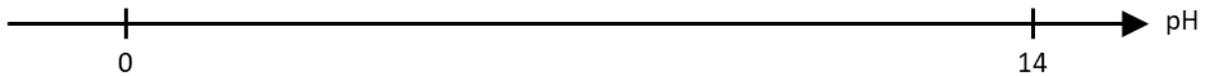
- $PPH_2/PP^{2-}$  où :  $pK_{a1} = 9$
- $PP^{2-}/PP(OH)^{3-}$  où :  $pK_{a2} = 11$

Une solution de  $PPH_2$  ou de  $PP(OH)^{3-}$  est incolore, alors qu'une solution de  $PP^{2-}$  est de couleur rose fuchsia.

On rappelle la formule d'Henderson d'un couple acido-basique :  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$

☞ Déduire de la relation précédente que :  $pH > pK_a \Leftrightarrow [Base] > [Acide]$  et inversement.

☞ Indiquer alors sur le graphique ci-dessous quelle espèce est majoritaire en solution en fonction du pH, parmi les espèces  $PPH_2$ ,  $PP^{2-}$  et  $PP(OH)^{3-}$ . En déduire la couleur de la solution en fonction de son pH.



Les solutions de phénolphtaléine sont classées mutagène et cancérigène pour une concentration supérieure à 1 %. Dans ce TP, on utilise des quantités beaucoup plus faibles : on se lavera donc simplement les mains en cas de contact.

Se laver soigneusement les mains à la fin du TP.



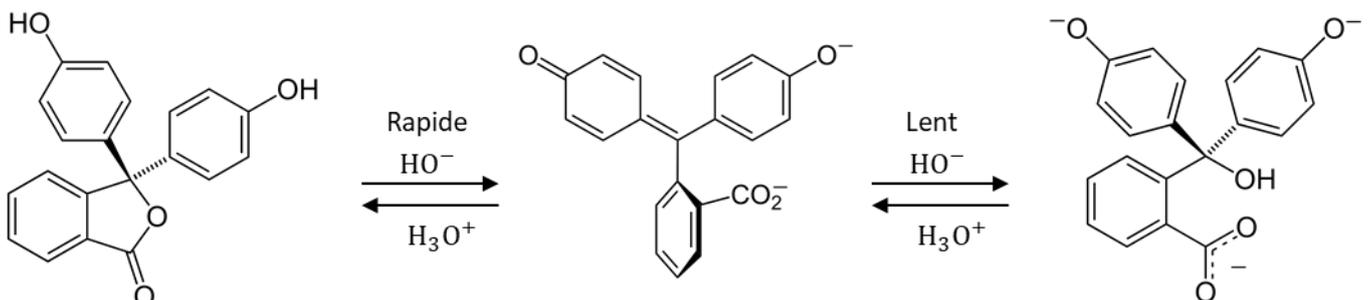
### II - Réaction étudiée

On donne ci-dessous, dans cet ordre, les formules topologiques de  $PPH_2$ ,  $PP^{2-}$  et  $PP(OH)^{3-}$ .

☞ Laquelle des deux réactions est-il possible d'étudier en TP de cinétique ?

☞ Écrire et équilibrer cette réaction (en utilisant la notation  $PPH_2$ ,  $PP^{2-}$  et/ou  $PP(OH)^{3-}$ , ainsi que les espèces  $HO^-$ ,  $H_3O^+$  et/ou  $H_2O$ ).

☞ Écrire un tableau d'avancement en considérant que  $[PP^{2-}](0) = C_0$  et que  $[HO^-](t) = cte = C_b$ .

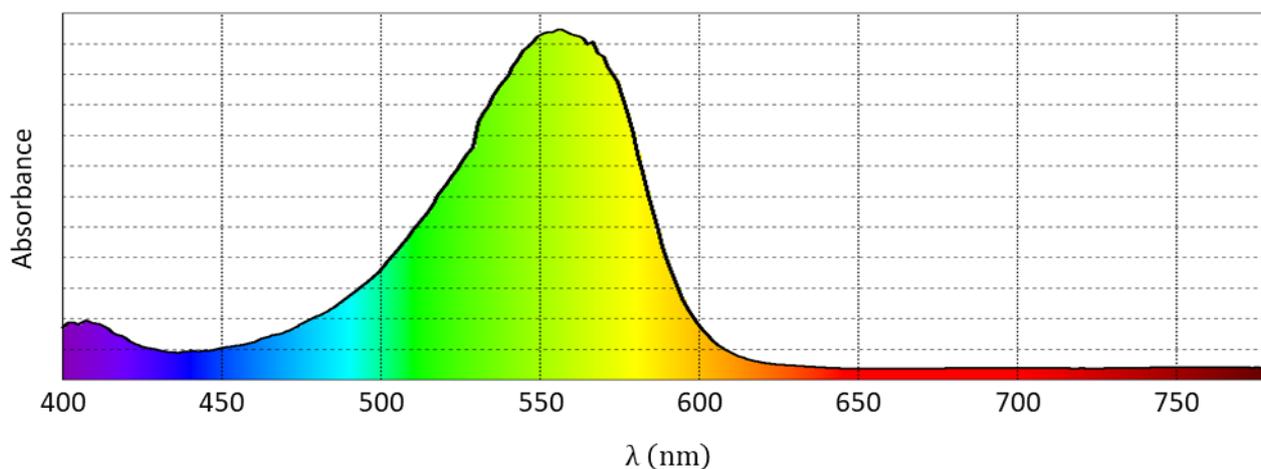


### III - Méthode de suivi cinétique

On admet que la réaction étudiée admet un ordre. L'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  sera noté  $\alpha$  et l'ordre partiel par rapport à  $\text{PP}^{2-}$  sera noté  $\beta$ . Ainsi, la vitesse de réaction est donnée par :

$$v = \frac{dx}{dt} = k [\text{HO}^-]^\alpha [\text{PP}^{2-}]^\beta$$

On souhaite suivre la cinétique de la réaction par la mesure de l'absorbance de la solution au cours du temps. On donne ci-dessous le spectre d'absorption de  $\text{PP}^{2-}$ .



À l'aide du spectre en absorption ci-dessus, justifier qu'une solution de  $\text{PP}^{2-}$  soit de couleur rose.

#### Loi de Beer-Lambert

Soit  $A$  l'absorbance d'une solution :

$$A = \sum_{i \in \left\{ \begin{array}{l} \text{espèces} \\ \text{colorées} \end{array} \right\}} \varepsilon_i(\lambda) \cdot \ell \cdot C_i$$

avec  $C_i$  la concentration,  $\varepsilon_i(\lambda)$  le **coefficient d'extinction molaire** (dépend de l'espèce  $i$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ ) et  $\ell$  la longueur de la cuve.

Dans ce TP, seul  $\text{PP}^{2-}$  est une espèce colorée. On choisit une longueur d'onde proche du maximum d'absorption, à  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . On note  $\varepsilon$  la valeur de  $\varepsilon_{\text{PP}^{2-}}$  pour la longueur d'onde  $\lambda$  choisie. Ainsi :

$$A(t) = \varepsilon \cdot \ell \cdot [\text{PP}^{2-}](t)$$

En combinant les différentes relations, montrer que :

$$\frac{dA}{dt} + k_{app} A^\beta = 0$$

avec  $k_{app}$  une constante apparente de vitesse à déterminer en fonction de  $k$ ,  $\varepsilon$ ,  $\ell$ ,  $C_b$  et  $\beta$ .

### IV - Détermination de l'ordre de la réaction

#### IV.1 - Mesures expérimentales

Comme toutes les solutions basiques, la soude (ou hydroxyde de sodium :  $\text{NaOH}$ ) est corrosive. On utilisera systématiquement des lunettes de protection, des gants et on évitera tout contact avec la peau. Ne pas oublier de retirer ses gants après avoir fini de manipuler !

En vous aidant de la notice, réaliser le blanc du colorimètre avec le solvant (ici, il s'agit d'une solution de soude à  $C_b = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Attention à ne pas trop remplir les cuves pour ne pas endommager le circuit électrique.

Mettre en œuvre le protocole suivant pour suivre la décoloration de la phénolphtaléine.

- Prélever à l'éprouvette graduée 30 mL de solution d'hydroxyde de sodium à  $C_b = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et les placer dans un bécher avec un agitateur magnétique.
- Prélever à la pipette pasteur 0,5 mL de solution de phénolphaléine  $\text{PP}^{2-}$  de concentration massique  $C_m = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les verser dans le bécher sous agitation et déclencher immédiatement le chronomètre.
- Remplir une nouvelle cuve et mesurer l'absorbance aussi régulièrement que possible pendant 8 minutes (jusqu'à ce que l'absorbance n'évolue plus).

## IV.2 - Exploitation des mesures

On rappelle ci-dessous 2 des 3 méthodes vues en cours pour déterminer un ordre  $\beta$ , adaptée à l'expérience réalisée dans ce TP (où l'on mesure une absorbance et non une concentration).

**Méthode différentielle** On rappelle l'ED dont est solution l'absorbance :

$$\frac{dA}{dt} + k_{app} A^\beta = 0 \Rightarrow \boxed{\log\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \log(k_{app}) + \beta \log(A)}$$

- Mesurer  $A(t)$ .
- Tracer  $\log\left(-\frac{dA}{dt}\right)$  en fonction de  $\log(A)$ .

On obtient une droite de pente  $\beta$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(k_{app})$ .

**Méthode intégrale** On rappelle les solutions des différentes ED :

$$\frac{dA}{dt} + k_{app} A^0 = 0 \Rightarrow \boxed{A(t) = A(0) - k_{app} t}$$

$$\frac{dA}{dt} + k_{app} A^1 = 0 \Rightarrow \boxed{\ln(A(t)) = \ln(A(0)) - k_{app} t}$$

$$\frac{dA}{dt} + k_{app} A^2 = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A(0)} + k_{app} t}$$

- Mesurer  $A(t)$ .
- Tracer les trois courbes :  $A(t)$ ,  $\ln(A(t))$  et  $\frac{1}{A(t)}$  en fonction du temps.

Si l'une de ces trois courbes est une droite, alors on en déduit l'ordre  $\beta = 0, 1$  ou  $2$  correspondant, ainsi que  $k_{app}$ , la pente (en valeur absolue) de cette droite.

📏 À l'aide de la méthode différentielle, déterminer la valeur de l'ordre  $\beta$ .

📏 À l'aide de la méthode intégrale, vérifier la valeur de cet ordre et déterminer la constante de vitesse  $k_{app}$ .

## IV.3 - Détermination de $\alpha$

🏠 On recommence la même expérience en prenant  $[\text{HO}^-](t) = cte = C_b/2$ . Que vaut la nouvelle constante de vitesse ?

📏 Proposer puis réaliser un protocole qui permet de déterminer l'autre ordre partiel  $\alpha$ .

📏 En déduire l'ordre global de la réaction.