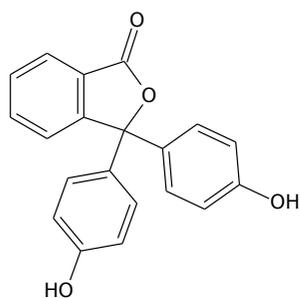
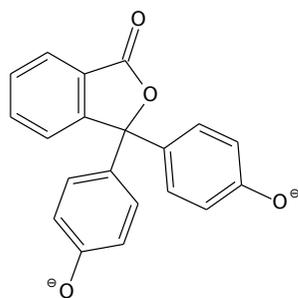


**Problème 1 : Cinétique de décoloration de la phénolphtaléine**

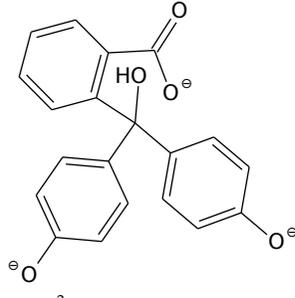
La phénolphtaléine est un indicateur coloré des solutions basiques. Sa forme acide ( $\text{PH}_2$ ), prédominante pour  $\text{pH} \leq 9,4$ , est en effet incolore, alors que sa forme basique ( $\text{P}^{2-}$ ), prédominante pour  $\text{pH} \geq 9,4$ , est rose. On considère donc que sa zone de virage est située entre  $\text{pH} = 8,4$  et  $\text{pH} = 10,4$ .



$\text{PH}_2$ , incolore, pour  $\text{pH} \leq 8,4$ .



$\text{P}^{2-}$ , rose, pour  $\text{pH} \geq 10,4$ .



$\text{POH}^{3-}$ , incolore, en milieu très basique.

La forme colorée  $\text{P}^{2-}$  se décolore cependant en milieu fortement basique en captant un ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  selon la réaction :



On cherche à vérifier que cette réaction admet les ordres  $m$  et  $n$  respectivement par rapport à  $\text{OH}^-$  et  $\text{P}^{2-}$ , ie que sa vitesse se met sous la forme :

$$v = k[\text{OH}^-]^m[\text{P}^{2-}]^n, \quad (2)$$

avec  $k$  sa constante de vitesse. On néglige dans un premier temps la formation de l'espèce  $\text{POH}^{3-}$ .

**Données :**

- Concentration de la solution de  $\text{PH}_2$  :  $c = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- Concentration de la solution mère de soude  $\text{NaOH}$  :  $c_0 = 4,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

Toute l'étude s'effectuera au maximum d'absorption de  $\text{P}^{2-}$ , de longueur d'onde  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . On rappelle la formule de Beer-Lambert donnant l'absorbance, à la longueur d'onde  $\lambda$ , d'une solution contenant les espèces  $X_i$ , de coefficients d'absorption molaire  $\varepsilon_i(\lambda)$ , aux concentrations  $[X_i]$  dans une cuve de longueur  $\ell$  :

$$A(\lambda) = \ell \sum_i \varepsilon_i(\lambda)[X_i]. \quad (3)$$

**I Détermination des ordres**

On prépare une solution de soude en introduisant un volume  $V_1 = 25 \text{ mL}$  de la solution mère à la concentration  $c_0$  dans une fiole jaugée de  $100 \text{ mL}$  qu'on complète avec de l'eau distillée. On ajoute ensuite à l'instant initial un volume  $0,5 \text{ mL}$  de la solution de phénolphtaléine. On observe que la solution se colore instantanément en rose. On étudie l'évolution temporelle de l'absorbance, notée  $A$ .

$[\text{OH}^-](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
$\frac{d \ln((A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty))}{dt} (\text{s}^{-1})$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$8,60 \cdot 10^{-3}$

TAB. 1 : Pentes pour différentes valeurs la concentration initiale en  $\text{OH}^-$

- 1.1. (a) Déterminer la concentration, notée  $c_1$ , de la solution en  $\text{OH}^-$  avant l'introduction de la phénolphtaléine.  
 (b) Déterminer la concentration de la solution en  $\text{P}^{2-}$  immédiatement après l'introduction de la phénolphtaléine en considérant la réaction de  $\text{PH}_2$  avec  $\text{OH}^-$  totale et instantanée. On la note  $c_{\text{P}^{2-}}$ . En déduire qu'on peut considérer  $[\text{OH}^-] \simeq c_1$  après l'introduction de la phénolphtaléine. On fera cette approximation dans toute la suite.

1.2. On note  $x_V$  l'avancement volumique de la réaction (1). On note  $A_0$  l'absorbance à l'instant initial et  $A_\infty$  sa valeur au bout d'un temps très long.

- (a) Établir l'expression de l'absorbance à tout instant  $t$ , notée  $A(t)$ , en fonction entre autres de  $x_V$ ,  $A_0$  et  $A_\infty$ .  
 (b) En déduire une équation différentielle vérifiée par  $A$ , ne faisant plus intervenir  $x_V$ .  
 (c) On suppose que l'ordre partiel par rapport à  $\text{P}^{2-}$  est  $n = 1$ . Résoudre l'équation différentielle de la question précédente.  
 (d) Même question en supposant désormais que  $n = 2$ .

1.3. La courbe de la figure 1 représente l'évolution de  $\ln((A_0 - A_\infty)/(A(t) - A_\infty))$  en fonction du temps.

- (a) Déduire de sa forme la valeur de l'ordre partiel  $n$ .  
 (b) En déduire l'allure de la courbe expérimentale de l'absorbance  $A$  en fonction du temps. On précisera en particulier le temps de  $\frac{1}{2}$ -réaction.

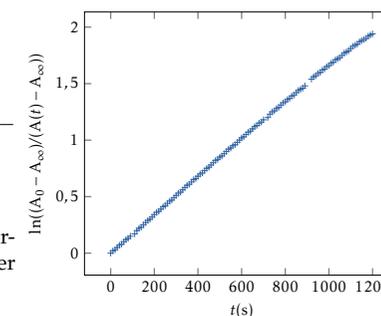


FIG. 1 : Évolution de  $\ln((A_0 - A_\infty)/(A(t) - A_\infty))$ .

1.4. On réalise les mêmes expériences avec des valeurs différentes de la concentration initiale en ions  $\text{OH}^-$ . On mesure à chaque fois la pente de la courbe représentative de  $\ln((A_0 - A_\infty)/(A(t) - A_\infty))$  en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans la table 1.

Déduire de ces données la valeur de l'ordre  $m$  par rapport aux ions  $\text{OH}^-$  ainsi que celle de la constante de vitesse  $k$ .

## II Une erreur de manipulation

Un élève maladroit a mal préparé ses solutions. Donner le temps de  $\frac{1}{2}$ -réaction si :

- II.1. la concentration initiale en  $\text{OH}^-$  est  $4,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et le volume de introduit de phénolphtaléine est 0,3 mL,
- II.2. le volume de phénolphtaléine introduit est 0,5 mL et la concentration initiale en  $\text{OH}^-$  est  $2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## III Réaction inverse

On prend désormais en considération la réaction inverse. L'ordre par rapport à  $\text{POH}^{3-}$  est supposé égal à 1 et on note  $k'$  sa constante de vitesse :



On étudie de nouveau l'expérience dans les conditions de la courbe de la figure 1.

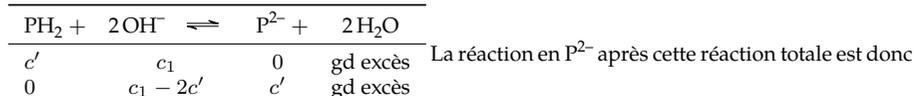
- III.1. Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par l'absorbance.
- III.2. Relier la pente de la courbe de la figure 1 aux constantes de vitesse  $k$  et  $k'$ .
- III.3. Quelle autre grandeur devrait-on mesurer pour déterminer les valeurs de  $k$  et  $k'$  ?
-

## Correction du problème 1

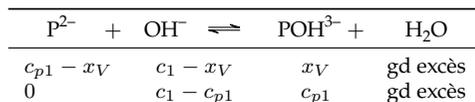
## I Détermination des ordres

I.1. (a) La quantité de soude est  $c_0 V_1$ , dans un volume  $100 \text{ mL} = 4V_1$  : sa concentration est donc  $c_1 = c_0/4$ . Le volume de phénolphthaléine introduit étant négligeable (0,5%), son introduction ne change pas cette concentration. De même, la concentration en phénolphthaléine  $\text{PH}_2$  avant réaction avec la soude sera  $c' = c \times 0,5 \text{ mL}/V_1 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

(b) La réaction avec  $\text{OH}^-$  a pour équation bilan :



$c_{p1} = c'$ . Comme cette valeur est négligeable devant  $c_1$ , on peut considérer  $[\text{OH}^-] \simeq c_1$  avant la réaction avec  $\text{OH}^-$  qui produit  $\text{POH}^{3-}$ , dont on étudie par la suite la cinétique. Son équation bilan est :



Comme précédemment, cette dernière réaction ne consommera qu'une concentration  $c_{p1}$ , négligeable devant  $c_1$ . On pourra donc qu'on a encore  $[\text{OH}^-] \simeq c_1$ , et qu'on observe la dégénérescence de son ordre.

I.2. (a) La loi de Beer Lambert assure que l'absorbance est une fonction affine de l'avancement volumique. Comme elle vaut  $A_0$  quand  $x_V = 0$  et  $A_\infty$  quand  $x_V$  vaut sa valeur maximale  $x_V = c_{p1}$ , son expression est nécessairement :

$$A = A_0 + (A_\infty - A_0) \frac{x_V}{c_{p1}} \Leftrightarrow x_V = c_{p1} \frac{A - A_0}{A_\infty - A_0} \Leftrightarrow c_{p1} - x_V = c_{p1} \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \quad (5)$$

(b) La loi de vitesse donne :

$$\frac{dx_V}{dt} = v = k[\text{OH}^-]^m [\text{P}^{2-}]^n \simeq kc_1^m (c_{p1} - x_V)^n. \quad (6)$$

La vitesse d'évolution de  $A$  s'exprime alors selon :

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \frac{A_\infty - A_0}{c_{p1}} \frac{dx_V}{dt} = -\frac{kc_1^m (A_0 - A_\infty)}{c_{p1}} \left( c_{p1} \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \right)^n = -\frac{kc_1^m c_{p1}^{n-1}}{(A_0 - A_\infty)^{n-1}} (A - A_\infty)^n \\ &= -k_{app} (A - A_\infty)^n, \end{aligned}$$

en posant  $k_{app,n} = kc_1^m (c_{p1}/(A_0 - A_\infty))^{n-1}$ .

(c) Si  $n = 1$ , on obtient une cinétique d'ordre 1. On a alors  $k_{app,1} = kc_1^m$ , indépendant de  $c_{p1}$ , de  $A_0$  et  $A_\infty$ . L'équation s'intègre alors selon :

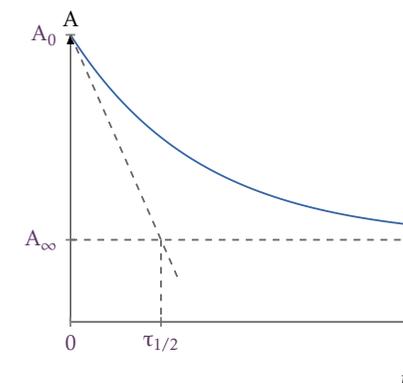
$$\begin{aligned} \frac{dA}{A - A_\infty} = -k_{app,1} dt &\rightarrow \int_{A=A_0}^A \frac{dA}{A - A_\infty} = \int_{t=0}^t -k_{app,1} dt \rightarrow \ln \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = -k_{app,1} t \\ A &= A_\infty + (A_0 - A_\infty) e^{-k_{app,1} t}. \end{aligned} \quad (7)$$

(d) Si maintenant  $n = 2$ , on aura cette fois-ci  $k_{app,2} = kc_1^m c_{p1}/(A_0 - A_\infty)$ , croissant avec  $c_{p1}$ . L'intégration donne alors :

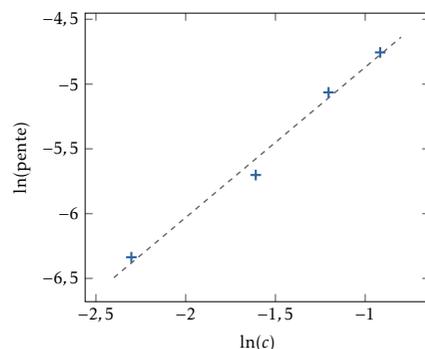
$$\begin{aligned} \frac{dA}{(A - A_\infty)^2} = -k_{app,2} dt &\rightarrow \int_{A=A_0}^A \frac{dA}{(A - A_\infty)^2} = \int_{t=0}^t -k_{app,2} dt \rightarrow \frac{1}{A_0 - A_\infty} - \frac{1}{A - A_\infty} = -k_{app,2} t \\ A &= A_\infty + \frac{A_0 - A_\infty}{1 + k_{app,2}(A_0 - A_\infty)t}. \end{aligned} \quad (8)$$

I.3. (a) On observe que  $-\ln(A - A_\infty)$  est une droite de pente positive, comme l'indique l'expression (7) : l'ordre partiel  $n$  est donc égal à 1. On mesure une pente de  $\simeq 2/1200 \text{ s}^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (un ajustement numérique donne  $1,77(1) \text{ s}^{-1}$ ). On en déduit  $k_{app,1} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

(b) Le temps de  $1/2$  est celui pour lequel  $A - A_\infty = (A_0 - A_\infty)/2$  : l'expression (7) assure  $\tau_{1/2} = \ln(2)/k_{app,1} = 392(2) \text{ s}$ . La courbe est représentée sur la figure ci-contre :



I.4. La pente étudiée vaut  $k_{app,1} = kc_1^m$ , son logarithme est  $\ln(k_{app,1}) = \ln(k) + m \ln(c_1)$ . La courbe représentant cette expression en fonction de  $\ln(c_1)$  sera une droite de pente  $m$ . On a tracé ces valeurs sur la courbe ci-contre. On mesure une pente proche de 1 (un ajustement numérique donne 1,16(9)), sans considérer l'imprécision sur chacune des mesures de. Sous l'hypothèse que  $m$  est un entier, on aura donc  $m = 1$ .



## II Une erreur de manipulation

II.1. Comme l'ordre partiel par rapport à  $P^{2-}$  est 1, le temps de  $1/2$  est indépendant de sa concentration. Bien qu'elle ait changé, on aura toujours le temps de  $1/2$ -réaction correspondant à une pente de  $k_{app,4} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , soit  $\tau_{1/2} = \ln(2)/k_{app,4} = 80,6 \text{ s}$ .

II.2. On a toujours  $\tau_{1/2} = \ln(2)/k_{app}$  mais  $k_{app}$  varie avec la concentration en  $\text{OH}^-$ . Comme cette valeur ne figure pas dans le tableau, on la détermine à l'aide de l'ordre  $m$ . Avec  $m = 1$  la constante  $k_{app}$  est proportionnelle à  $[\text{OH}^-]$ . On peut donc faire une règle de 3 avec les valeurs du tableau ou utiliser l'ajustement linéaire pour déterminer :  $k_{app} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et donc  $\tau_{1/2} = 1,42 \cdot 10^2 \text{ s}$ .

## III Réaction inverse

On est de nouveau en conditions de dégénérescence d'ordre : les vitesses des sens direct et indirect sont :

$$v_+ = k[P^{2-}]^1[\text{OH}^-]^1 \simeq k[P^{2-}]c_1 \quad v_- = k'[\text{POH}^3]^{-1} \quad (9)$$

III.1. L'avancement volumique vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{dx_V}{dt} = v_+ - v_- = kc_1(c_{p1} - x_V) - k'x_V \rightarrow \frac{dx_V}{dt} + (kc_1 + k')x_V = kc_1c_{p1} \rightarrow \frac{dx_V}{dt} + Kx_V = Kx_{V\infty} \quad (10)$$

avec  $K \equiv kc_1 + k'$  et  $x_{V\infty} \equiv \frac{kc_1c_{p1}}{kc_1 + k'}$ . L'unique solution vérifiant la condition initiale  $x_V(0) = 0$  est :

$$x_V = \frac{kc_1c_{p1}}{kc_1 + k'} \left( 1 - e^{-(kc_1 + k')t} \right). \quad (11)$$

La relation (5) assure que l'absorbance vérifiera une équation différentielle formellement analogue à l'équation (10) avec la même constante de temps, la seule différence étant le second membre, égal à  $KA_\infty$ . La valeur de  $A_\infty$  est, en ne considérant que la contribution de  $P^{2-}$  :

$$A_\infty = \ell x_{V\infty} \varepsilon_{P^{2-}}, \quad (12)$$

elle sera donc différente selon qu'on considère la réaction indirecte (on aura alors  $x_{V\infty} < c_{p1}$ ) ou pas (on aura alors  $x_{V\infty} = c_{p1}$ ). Cependant, la loi d'évolution de  $A$  est indépendante du choix de modèle utilisé.

III.2. En prenant en compte la réaction indirecte la pente de la courbe de la figure 1 s'interprète comme  $K$ . On a donc :

$$kc_1 + k' = K = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \quad (13)$$

III.3. La mesure de  $A_\infty$  permettrait, selon l'équation (12) de déterminer le quotient  $kc_1/k'$ . Sa connaissance, ainsi que celle de leur somme (voir la question précédente) permettrait de déterminer les valeurs  $k$  et  $k'$ .