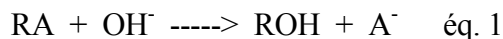


Expérience # 12

Détermination de l'équation de vitesse d'une réaction d'hydrolyse

1. But

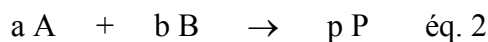
Déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse du colorant méthyle violet, RA, à deux températures données.



2. Théorie

La vitesse d'une réaction chimique peut être établie en déterminant le taux d'apparition d'un des produits de la réaction ou le taux de disparition d'un des réactifs.

Considérons la réaction,



Alors on peut exprimer la vitesse réactionnelle par rapport à la vitesse d'apparition d'un produit ou la vitesse de disparition d'un réactif (d'où le signe -) selon :

$$\text{Vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad \text{éq. 3}$$

La loi de vitesse différentielle est donnée par,

$$\text{Vitesse} = k [A]^x [B]^y \quad \text{éq. 4}$$

où k est la constante de vitesse. Chaque exposant x et y indique l'ordre partiel de la réaction par rapport à une espèce. L'ordre partiel est indépendant des coefficients stoechiométriques a et b. On détermine x et y expérimentalement en comparant la vitesse initiale d'une réaction ou en utilisant l'équation de vitesse intégrée (on doit tracer plusieurs graphiques)

La concentration des réactifs, la température, la présence d'un catalyseur, la nature des réactifs et la surface de contact sont des facteurs qui influencent la vitesse de la réaction. Lors de cette expérience, nous étudierons l'effet des deux premiers.

Pour les besoins de cette expérience, nous utiliserons la méthode des vitesses intégrées pour déterminer l'équation de vitesse différentielle. Le composé ROH formé lors de l'hydrolyse du colorant étant incolore, on peut suivre au colorimètre (spectrophotomètre) la disparition du composé initial RA coloré. Connaissant l'équation reliant l'absorbance A des solutions à la concentration C du colorant RA non encore hydrolysé, la loi de vitesse peut être

déterminée à une concentration fixe en ions OH⁻. En opérant à différentes concentrations en ions OH⁻, l'ordre de la réaction par rapport à OH⁻ peut aussi être connu.

$$v = k[\text{OH}^-]^m[\text{RA}]^n \quad \text{éq. 5}$$

Pendant les quatre essais, la concentration de départ en NaOH sera différente et la température sera elle aussi différente.

La concentration de NaOH sera par contre toujours beaucoup plus grande que la concentration de RA, si bien que tout au long de la réaction on pourra assumer que la [NaOH] est constante. Alors si [OH⁻] = cte

$$v = k' [\text{RA}]^n \quad \text{éq. 6}$$

et

$$k' = k [\text{OH}^-]^m \quad \text{éq. 7}$$

La réaction se déroulera comme si elle était d'ordre n et que sa constante de vitesse était k', même si en réalité elle est d'ordre m+n et que sa constante de vitesse est k. On dira alors que la réaction est de pseudo-ordre n et que sa pseudo-constante de vitesse est k'

Par la méthode graphique on peut trouver l'ordre de la réaction par rapport au colorant, et la pente de ce même graphique nous donnera la pseudo constante de vitesse pour chacun des essais.

Pour découvrir la vraie constante de vitesse de la réaction ainsi que l'ordre de la réaction par rapport à OH⁻ il suffit de calculer la valeur de la pseudo-constante à deux concentrations différentes de NaOH C_A et C_B ainsi:

$$k'_A = k C_A^m \quad \text{éq. 8}$$

$$k'_B = k C_B^m \quad \text{éq. 9}$$

En divisant les deux équations et en faisant le logarithme de chaque côté on obtient

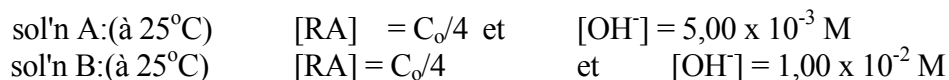
$$m = \frac{\log(k'_A / k'_B)}{\log(C_A / C_B)} \quad \text{éq. 10}$$

***** Il est impératif de consulter la référence suivante avant d'entreprendre l'expérience. *****

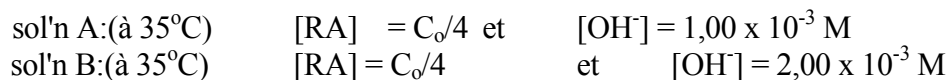
* Raymond Chang, Luc Papillon, *Chimie fondamentale volume 2, 2^{ième} édition*, Chenelière, Montréal (2002). pages 82-95.

3. Mode opératoire

1. La solution mère de colorant, la solution de NaOH 0,10M (notez la concentration exacte) ainsi que l'eau distillée nécessaire aux dilutions doivent être thermostatées avant d'être utilisées.
2. Mettez le colorimètre en marche et sélectionnez la longueur d'onde de 584 nm.
3. Ajustez le zéro transmittance de l'appareil sans mettre de tube dans l'appareil.
4. Ajustez le 100% transmittance avec un tube d'eau distillée.
5. Trouvez une paire de cuvettes pairées.
6. À partir de la solution mère de violet de méthyle (dont vous noterez la concentration exacte), préparez **rapidement** 100,0 mL de solution de la **solution A** suivante:



7. Suivez au spectrophotomètre (à exactement environ toutes les 60 secondes par exemple) la diminution de l'absorbance de la solution A à la longueur d'onde choisie. Pour ce faire, à intervalle régulier, prélevez un échantillon du milieu réactionnel, versez dans un tube colorimétrique, et notez la mesure. La lecture doit être effectuée le plus rapidement possible et le tube doit être asséché (avec un papier doux) entre les essais.
8. Répétez ces opérations avec la **solution B** à la même température.
9. Effectuez les étapes 5, 6 et 7 en utilisant cette fois les solutions suivantes à une température différente.



4. Cahier de laboratoire

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Résumé de la théorie.
4. Résumé des manipulations sous la forme d'un organigramme
5. Données et observations

5. Rapport de laboratoire

1. Page titre
2. But (0,5 pt)
3. Données observations et graphiques (4,5 pts)
 - Complétez les tableaux des données qui suivent.
 - Tracez 3 graphiques pour chaque essai pour tester l'ordre 0, l'ordre 1 et l'ordre 2 par rapport au réactif (RA). Sur chaque graphique, faites apparaître l'équation de la réaction ainsi que le coefficient de détermination. Assurez-vous que l'équation de la droite compte suffisamment de chiffres significatifs...

NOTE : Le graphique pour lequel le coefficient de détermination est le plus près de 1 est celui qui indique l'ordre partiel de réaction (0, 1 ou 2). Évidemment, les graphiques des autres essais devraient le confirmer...

***Ordre 0** : le graphique Absorbance vs temps est linéaire*

***Ordre 1** : le graphique $\ln A$ vs temps est linéaire*

***Ordre 2** : le graphique $1/A$ vs temps est linéaire*

4. Exemple des calculs (3,0 pts)
 - Ne calculez pas les incertitudes absolues mais conservez toutefois suffisamment de CS.
 - Calculez la concentration exacte de OH^- , le coefficient d'absorptivité molaire (ϵ), l'ordre partiel du réactif OH^- , la constante de vitesse réelle et le rapport des constantes de vitesse aux 2 températures (k_{35}/k_{25}).
5. Complétez le tableau des résultats qui suit (2,0 pts)

***** La qualité des données et des résultats est évaluée *****

Tableau # 3 Résultats de la détermination de l'équation de vitesse différentielle

Essai #	1	2	3	4
T (°C)	25,0	25,0	35,0	35,0
[OH ⁻] (M)				
ordre partiel n p/r à (RA)				
ordre partiel m p/r à OH ⁻				
Coefficient d'absorptivité molaire (L/mol.cm)				
pseudo-constante k'				
constante de vitesse (unités)				
Constante moyenne (unités)				
Rapport (k ₃₅ / k ₂₅)				
Équation de vitesse différentielle	v =			