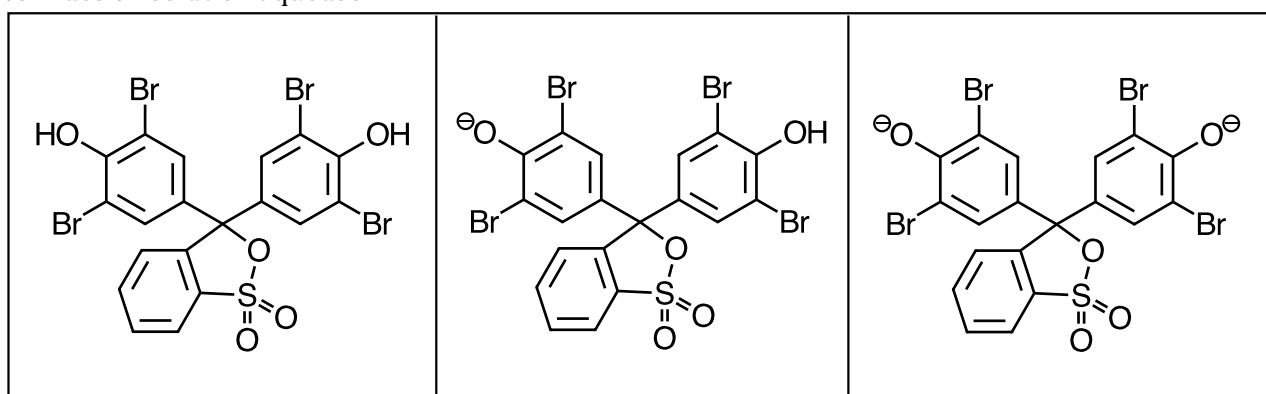


TP n°3

Cinétique de décoloration du bleu de bromophénol

Introduction :

Le bleu de bromophénol (BBP) est un indicateur coloré acido-basique, dont il existe trois formes connues en solution aqueuse :



BBPH₂ jaune

BBPH⁻ bleu

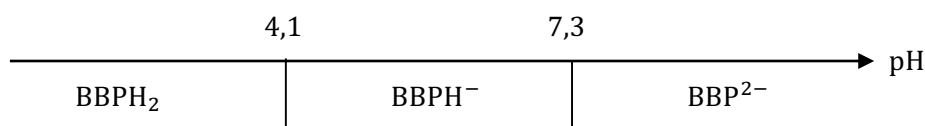
BBP²⁻ incolore

Formes acido-basiques du bleu de bromophénol

On donne les pK_a des couples mis en jeu :

$$pK_a(\text{BBPH}_2 / \text{BBPH}^-) = 4,1 \text{ et } pK_a(\text{BBPH}^- / \text{BBP}^{2-}) = 7,3$$

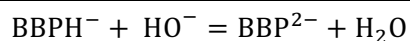
On en déduit le diagramme de prédominance de ces différentes formes en fonction du pH.



Le bleu de bromophénol est couramment utilisé en milieu acide, pour détecter un changement de pH. Le passage de la forme jaune BBPH₂, largement prédominante à pH < 3, à la forme bleue, qui prédomine nettement à pH > 5, est en effet quasi-instantané et réversible.

La transformation de la forme bleue BBPH⁻ en la forme incolore BBP²⁻ est, en revanche, particulièrement lente. On ne peut l'observer à une vitesse significative qu'en milieu fortement basique, ce qui laisse supposer que la concentration de l'ion HO⁻ est un facteur cinétique important.

C'est à cette réaction de **décoloration du bleu de bromophénol** en milieu très basique qu'on s'intéresse dans cette séance. On la symbolisera par l'équation :



Remarque : en réalité, la forme BBP²⁻ se décompose rapidement après sa formation, ce qui rend la réaction ci-dessus non réversible.

Objectifs :

On souhaite déterminer si la réaction de décoloration du bleu de bromophénol admet un ordre, et si oui, déterminer cet ordre, les ordres partiels et la constante cinétique.

On souhaite également déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

Travail à réaliser :

Les solutions aqueuses à votre disposition sont :

- une solution de soude (hydroxyde de sodium NaOH dissous) de concentration $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une solution de bleu de bromophénol, de concentration massique $0,35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (masse molaire : $M = 669,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Afin de répondre aux différents objectifs énoncés ci-dessus, il vous est demandé de réaliser, dans l'ordre, les trois phases de travail suivantes et de rédiger au fur et à mesure votre compte-rendu individuellement, en répondant aux différentes questions **TDx** ou **TPx**.

Vous appellerez le professeur pour valider vos réponses au fur et à mesure de votre progression. Vous remplirez également vos grilles d'évaluation, qui seront à rendre impérativement à la fin de la séance.

Phase 1 : tracé du spectre

TP1 : En choisissant des conditions de pH appropriées que l'on justifiera, tracer le spectre de la forme bleue BBPH^- du bleu de bromophénol.

TP2 : En déduire la longueur d'onde choisie pour le reste de l'étude, en justifiant brièvement.

Phase 2 : suivi cinétique à température ambiante

Protocole proposé :

« Préparer le spectrophotomètre interfacé pour le suivi cinétique (choix de la longueur d'onde appropriée pour le suivi de la concentration de l'espèce BBPH^- en solution, réalisation du « zéro », choix d'un pas de 20 secondes entre chaque mesure).

Dans un becher, introduire environ 30 mL de la solution de soude à $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et placer sous agitation magnétique. Ajouter quelques gouttes de bleu de bromophénol. Agiter quelques secondes, puis introduire la solution dans la cuve. Lancer l'acquisition.

Pour s'assurer d'une bonne précision pendant toute la durée de l'expérience, il faut veiller à ce que l'absorbance initiale soit assez proche de la valeur 1,0. Si ce n'est pas le cas, recommencer l'expérience en ajoutant plus ou moins de gouttes d'indicateur.

Continuer l'acquisition pendant dix à vingt minutes ; si l'absorbance atteint des valeurs inférieures à 0,15, arrêter les mesures (forte baisse la précision dans cette zone). »

TP3 : Tracer la courbe cinétique en plaçant les points (t_i, A_i) de votre tableau de valeurs sur un graphe.

TD1 : En notant ϵ le coefficient d'absorption molaire de BBPH^- à la longueur choisie et ℓ la longueur optique de la cuve, montrer que la vitesse de la réaction peut être définie à partir de l'évolution de l'absorbance A par l'expression : $v = -\frac{1}{\epsilon\ell} \cdot \frac{dA}{dt}$.

Comment peut-on mesurer des valeurs de la grandeur $\left(\frac{dA}{dt}\right)$ à partir de la courbe cinétique ?

TD2 : Dans l'hypothèse où la réaction admet un ordre, déterminer l'expression de la loi de vitesse de la réaction étudiée. Évaluer les valeurs des concentrations initiales des réactifs, et en déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse ; montrer que l'expérience réalisée ne peut donner accès qu'à une seule des ordres partiels noté α et à une constante cinétique k' dont on donnera l'expression.

Montrer alors que la loi de vitesse peut s'exprimer à partir de l'absorbance par :

$$v = k'(\epsilon\ell)^{-\alpha} \cdot A^\alpha$$

TD3 : En combinant les expressions des questions TD1 et TD2, montrer que, si l'ordre α existe, alors la loi modèle suivante doit être suivie par les résultats expérimentaux en absorbance :

$$\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \lambda \cdot A^\alpha$$

... où λ est une constante que l'on exprimera en fonction de k' , ϵ et ℓ .

Détermination de l'ordre α par une méthode différentielle (méthode des tangentes)

TP4 : Donner le principe permettant de vérifier à partir de vos résultats expérimentaux si la loi modèle établie à la question TD3 est bien vérifiée.

TP5 : Constituer un tableau de valeurs permettant cette vérification.

TP6 : Construire le graphe correspondant. Réaliser la modélisation affine. Commenter la disposition des points et conclure quant à l'ordre α de la réaction, et la fiabilité de cette méthode de détermination.

Vérification que l'ordre α est bien égal à 1 par la méthode intégrale

TD4 : Dans le cas où $\alpha = 1$, montrer que la relation de la question TD3 peut s'écrire :

$$\frac{dA}{A} = \lambda \cdot dt$$

Intégrer alors cette relation entre l'instant initial et un instant t quelconque, pour montrer que, si $\alpha = 1$, alors l'absorbance doit suivre la relation suivante en fonction du temps (on note A_0 l'absorbance à $t = 0$) :

$$A = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$$

TP7 : Donner le principe permettant de vérifier à partir de vos résultats expérimentaux si la loi modèle de l'ordre 1 que l'on vient d'établir est bien suivie par cette expérience.

TP8 : Construire le graphe correspondant. Réaliser la modélisation affine. L'ordre $\alpha = 1$ est-il ou non vérifié ? Donner la valeur de la constante λ .

Détermination de l'ordre β

TP9 : Proposer un protocole qui permettrait de vérifier que la réaction admet bien un ordre β par rapport à l'autre réactif.

TD5 : Faute de temps, on ne demande pas de mettre en œuvre cette détermination. Elle permettrait d'établir que $\beta = 1$. En déduire l'ordre global de la réaction de décoloration du bleu de bromophénol.

Phase 3 : détermination de l'énergie d'activation de la réaction

TD6 : En utilisant la loi d'Arrhenius, donner l'expression de la constante cinétique λ en fonction de la température, en faisant apparaître la grandeur appelée « énergie d'activation » de la réaction.

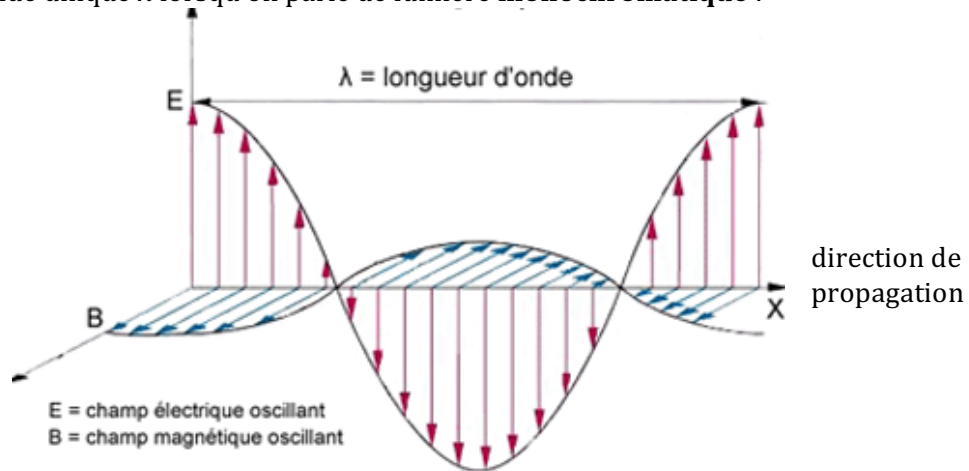
TP10 : Proposer un protocole permettant de mesurer cette énergie d'activation et le mettre en œuvre...

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.

I.2 La perception des couleurs

a) Lumière monochromatique

L'œil humain n'est sensible qu'aux radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 700 à 800 nm.

Lorsqu'une lumière monochromatique de longueur d'onde λ atteint 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 : **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 » donnée 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 800 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 :

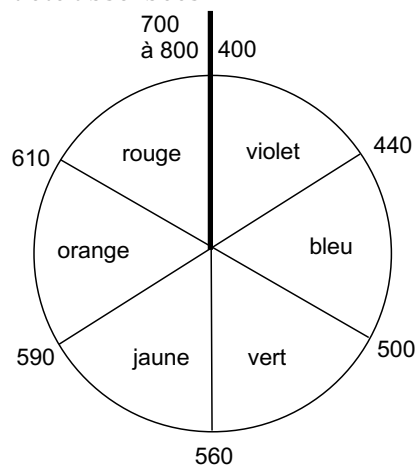
Un objet éclairé en lumière blanche apparaît blanc s'il diffuse et renvoie toutes les radiations sans les absorber : il renvoie de la lumière blanche.

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 peut avoir une idée des 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 orange apparaît bleu ; un composé qui absorbe le violet apparaît jaune, etc...

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 les longueurs d'onde voisines de 560 nm (jaune-vert) ont été absorbées.



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'**éclairement 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'éclairement en lux...). On ne les utilisera pas ici.

Note : 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.

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 la solution à analyser

ℓ vaut couramment 1 cm, parfois plusieurs cm.

Le rayon lumineux ayant traversé la cuve est focalisé sur un **détecteur**, qui mesure le flux énergétique du rayon lumineux.

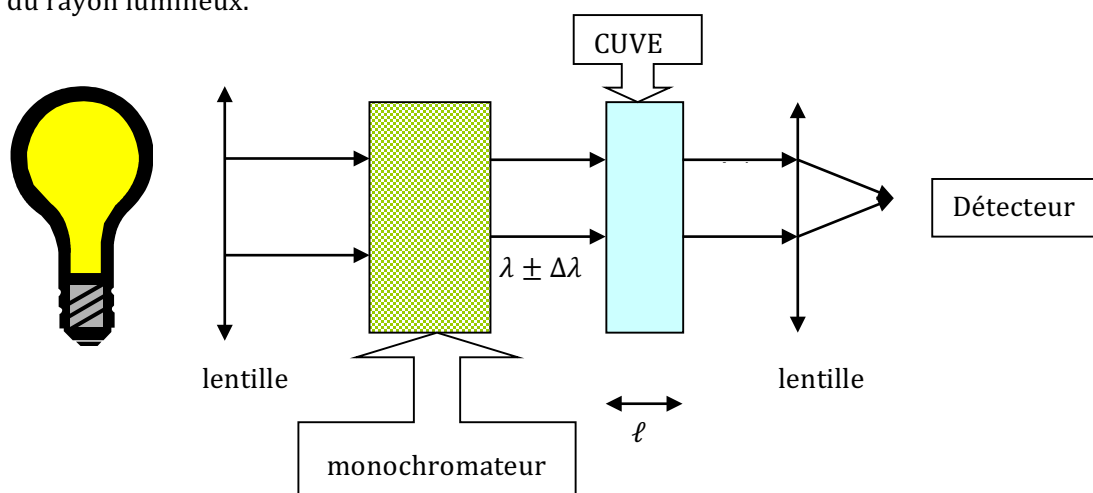


Schéma simplifié d'un spectrophotomètre

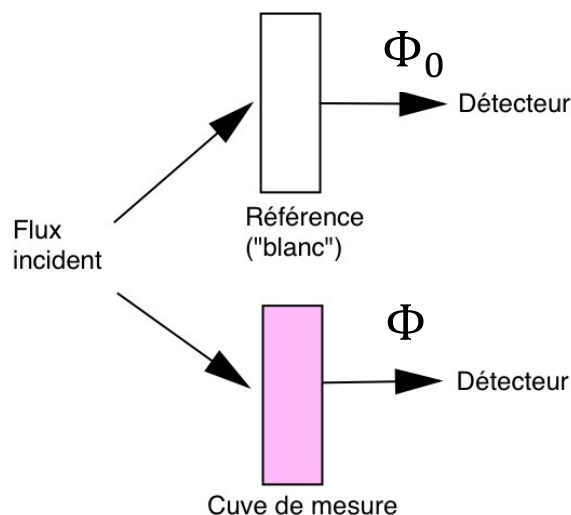
Remarque : la plupart des appareils récents fonctionne sur un principe différent. L'échantillon est éclairé en lumière blanche, puis le signal en sortie est analysé par un traitement informatique, pour retrouver la contribution de chaque longueur d'onde au flux. Les résultats sont les mêmes qu'avec le spectrophotomètre « classique », mais les temps d'analyse sont fortement réduits et la précision meilleure.

II.2 L'absorbance : définition et mesure

Soit une solution (S) contenant une (ou plusieurs) espèce(s) chimique(s) colorée(s) dissoute(s) dans un solvant incolore.

Pour une longueur d'onde donnée, 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 la cuve de référence, 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 aux espèces chimiques dissoutes 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 $0 \leq T \leq 1$.

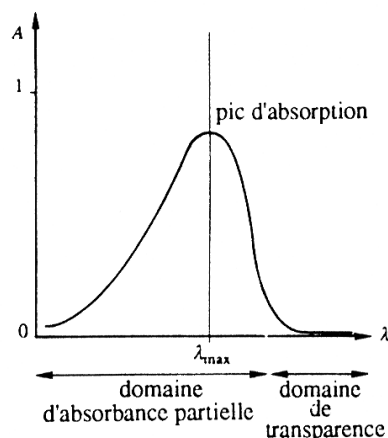
- L'**absorbance** A (anciennement appelée densité optique D ou DO) :

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

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).

II.3 Spectre d'une espèce chimique

Le **spectre** d'une espèce chimique est la courbe représentant l'absorbance d'une solution de cette espèce en fonction de la longueur d'onde :



Exemple d'un spectre d'absorption

Obtention expérimentale : en principe, il faut répéter de nombreuses mesures d'absorbance en faisant varier à chaque fois la longueur d'onde. On n'oublie alors pas de « refaire le blanc » à chaque longueur d'onde, car la sensibilité du détecteur change avec λ . Ce processus est long et fastidieux.

Avec les spectrophotomètres modernes, il suffit d'introduire la cuve de référence, d'appuyer sur une touche, puis de recommencer avec la cuve de mesure. L'appareil extrait alors les flux Φ et Φ_0 pour chaque longueur d'onde par une analyse de signal, calcule les absorbances et affiche le spectre, le tout quasi-instantanément.

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**. **La spectroscopie est une technique essentielle de l'analyse chimique.**
- 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'un soluté X et pour une lumière monochromatique, l'absorbance A est proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la **concentration** $[X]$ de ce soluté, ce que traduit la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Loi de Beer-Lambert :}$$
$$A = \epsilon_{X,\lambda} \cdot \ell \cdot [X]$$

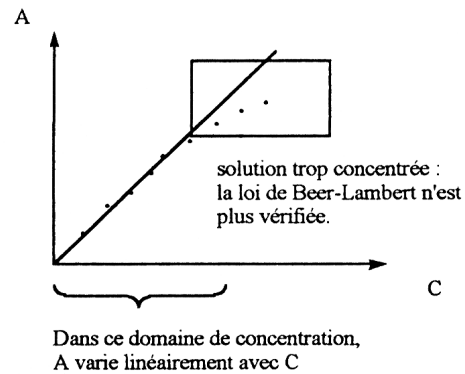
$\epsilon_{X,\lambda}$ est appelé **coefficient d'absorption molaire** (ou **d'extinction molaire**) et s'exprime couramment en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

C'est un paramètre **caractéristique de l'espèce absorbante X, 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 de X.

Notons que $\epsilon_{X,\lambda}$ dépend aussi de la température, mais de manière peu importante, tant qu'on reste au voisinage de la température ambiante.

$[X]$ 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 l'espèce dissoute est suffisamment faible**. Si la concentration est trop grande, les entités du soluté sont trop proches les unes des autres et subissent entre elles des interactions qui modifient leurs propriétés d'absorption. Ci-contre, l'évolution de l'absorbance avec la concentration $C = [X]$.



Courbe d'étalonnage d'une solution trop concentrée

En pratique, la spectrophotométrie est souvent utilisée en analyse quantitative pour mesurer une concentration. Une fois la courbe d'étalonnage réalisée, on peut ainsi très facilement déduire la concentration $C = [X]$ à partir de la mesure de l'absorbance de la solution.

Notons que **l'absorbance est une grandeur additive**. Dans le cas où l'on a plusieurs espèces chimiques 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 :

Loi de Beer-Lambert dans le cas de plusieurs solutés :

$$A = \sum_i A_i = \ell \times \sum_i \epsilon_{i,\lambda} [X_i]$$

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 concentrations par une forte 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 à l'erreur expérimentale sur la valeur de λ (notons que l'incertitude $\delta\lambda$ est de l'ordre du nanomètre sur les appareils de TP).

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.

c) Précision des mesures d'absorbance à une longueur d'onde donnée

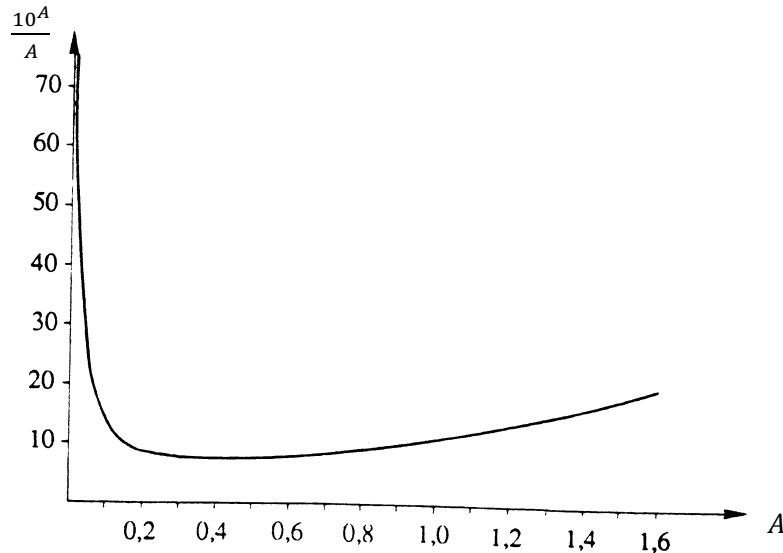
Par différenciation de l'expression $A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)$ définissant l'absorbance, on peut établir la relation suivante :

$$\frac{\delta A}{A} = \left(\frac{1}{2,3} \cdot \frac{\delta\Phi}{\Phi_0}\right) \cdot \left(\frac{10^A}{A}\right)$$

- Le terme $\frac{\delta\Phi}{\Phi_0}$ est la sensibilité relative du détecteur. Elle dépend fortement de la longueur d'onde, mais une fois que celle-ci a été fixée pour une étude, on peut considérer qu'elle est approximativement constante, tant que le flux lumineux arrivant sur le détecteur n'est pas trop faible. Si c'est le cas, parce que la solution absorbe trop la lumière, l'appareil ne peut plus

garantir sa précision et les valeurs d'absorbance affichées atteignent une valeur plafonnée (aux environs de $A = 2$ en général). On dit que l'appareil « sature ». Il est alors impératif de diluer la solution étudiée.

- Le terme $\frac{10^A}{A}$ peut être étudiée mathématiquement : si on trace la fonction $\frac{10^A}{A}$ en fonction de A , on obtient la courbe suivante :



On constate que cette fonction tend vers $+\infty$ lorsque A tend vers 0 (asymptote verticale à l'origine). En effet, si le flux énergétique Φ se rapproche de Φ_0 , cela signifie que l'écart entre la cuve mesurée et la cuve de référence devient de l'ordre de grandeur de l'incertitude $\delta\Phi$: en pratique, la mesure n'a guère de sens lorsque l'absorbance affichée est inférieure à 0,1.

On constate par ailleurs que cette fonction est minimale et à peu près constante pour des absorbances comprises entre 0,2 et 1,0.

Conclusion : pour réaliser des mesures précises d'absorbance en spectrophotométrie, il faut s'assurer que la longueur d'onde choisie est celle du maximum d'absorption, ou à défaut celle d'un épaulement du spectre, et que **l'absorbance que l'on mesure reste à peu près comprise entre 0,2 et 1,0**. Dans ce cas, on peut considérer que l'incertitude relative $\frac{\delta A}{A}$ est minimale et à peu près constante.

Cependant, il est très difficile d'estimer la **valeur** de $\frac{\delta A}{A}$: elle dépend beaucoup de la longueur d'onde choisie, dont dépend la précision du détecteur, mais elle peut aussi se dégrader avec le temps, si l'appareil n'est pas régulièrement recalibré par le fabricant.

Il faut aussi se souvenir que la mauvaise qualité des cuves ou leur mauvais emploi (rayures, traces de doigts, présence de bulles...) peuvent fortement dégrader la qualité de la mesure.

Dans le meilleur des cas, un spectrophotomètre bien calibré, utilisé avec des cuves de bonne qualité, peut donner des mesures très précises ($\frac{\delta A}{A} < 0,01$, soit mieux de 1%), mais cette précision est difficile à obtenir en pratique.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°3

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Formuler les objectifs, énoncer ou rechercher la définition des termes utilisés Rechercher les informations sur le matériel et les produits utilisés				
Analyser	Justifier un protocole expérimental permettant de déterminer des paramètres cinétiques Adapter les quantités utilisées à différentes contraintes (précision, sécurité, coût, vitesse, limitation des rejets, dégradation de l'ordre...) Utiliser une solution tampon de manière pertinente Concevoir un protocole pour déterminer une énergie d'activation				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée et autonome (voir détails ci-dessous) Évaluer l'incertitude associée à une mesure (voir détails ci-dessous) Placer les résultats des mesures sur des graphes				
Valider	Confronter un modèle linéaire à des résultats expérimentaux et en extraire des paramètres cinétiques (voir détails ci-dessous) Comparer les résultats de deux méthodes d'exploitation (méthode des tangentes et méthode intégrale) Analyser des résultats de manière critique				
Communiquer	Présenter ses résultats à l'oral et à l'écrit de manière synthétique, compréhensible, avec un vocabulaire adapté S'appuyer sur des graphes Présenter les résultats numériques avec leur unité, un nombre de chiffres significatifs cohérent et une incertitude, lorsqu'on l'a évaluée				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

Capacités spécifiques
<i>utilisation du matériel</i>
Régler le « zéro » pour une mesure d'absorbance Prendre le spectre UV-visible d'une solution Mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde bien choisie Réaliser un suivi cinétique par spectrophotométrie Utiliser un becher thermostaté
<i>mesures et incertitudes</i>
Identifier les sources d'erreur lors d'une mesure et évaluer l'incertitude Savoir que l'incertitude est un paramètre caractérisant la dispersion des mesures
<i>vérification d'un modèle linéaire</i>
Réaliser une régression linéaire avec un logiciel (modélisation affine) et en extraire les résultats, dont le coefficient de corrélation et les incertitudes sur la pente et l'ordonnée à l'origine Juger si des données expérimentales sont en accord avec une loi linéaire

Note :	
---------------	--