

Suivi cinétique par spectrophotométrie : décoloration de l'érythrosine

I Analyser

I/A Étude cinétique de la réaction entre l'érythrosine et l'eau de Javel

I/A) 3 Étude des conditions expérimentales

① Espèce colorée unique. Faibles concentrations.

②

$$v = k[E]^p[\text{ClO}^-]^q$$

③ On a

$$c_m(\text{E})_0 = [\text{E}]_0 M(\text{E}) \Leftrightarrow [\text{E}]_0 = \frac{c_m(\text{E})_0}{M(\text{E})} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_m(\text{E}) = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 30 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \\ M(\text{E}) = 880 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{c_0 = 3,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Or, $[\text{ClO}^-]_0 \approx 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow [\text{ClO}^-]_0 \gg c_0$: on est bien en situation de dégénérescence de l'ordre.

Dans ce cas,

$$v = k[\text{ClO}^-]^q[\text{E}]^p \approx k[\text{ClO}^-]_0^q[\text{E}]^p$$

$$\Leftrightarrow \boxed{v = k_{\text{app}}[\text{E}]^p} \quad \text{avec} \quad \boxed{k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]_0^q}$$

I/A) 4 Détermination de l'ordre partiel p par rapport à l'érythrosine

On rappelle la loi de BEER-LAMBERT, appliquée ici à l'érythrosine : $A = \varepsilon \ell [\text{E}]$. Montrer que :

④ Si $p = 1$:

$$\begin{aligned} v &= k_{\text{app}}[\text{E}] \\ \Leftrightarrow k_{\text{app}}[\text{E}] &= -\frac{d[\text{E}]}{dt} \\ \Leftrightarrow [\text{E}](t) &= c_0 e^{-k_{\text{app}}t} \\ \Leftrightarrow \boxed{A(t) = A_0 e^{-k_{\text{app}}t}} \\ \Leftrightarrow \boxed{\ln(A) = \ln(A_0) - k_{\text{app}}t} \end{aligned}$$

$\left. \begin{array}{l} v = -\frac{d[\text{E}]}{dt} \\ \text{ED d'ordre 1} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \curvearrowright \\ \times \varepsilon \ell \end{array}$

On obtiendrait donc une droite en traçant $\ln(A) = f(t)$, avec $-k_{\text{app}}$ comme coefficient directeur.

⑤ Si $p = 2$:

$$\begin{aligned}
 v &= k_{\text{app}}[\text{E}]^2 \\
 \Leftrightarrow k_{\text{app}}[\text{E}]^2 &= -\frac{d[\text{E}]}{dt} && \left. \begin{array}{l} v = -\frac{d[\text{E}]}{dt} \\ \text{Séparation des variables} \end{array} \right\} \\
 \Leftrightarrow -\frac{d[\text{E}]}{[\text{E}]^2} &= -k_{\text{app}} dt && \left. \begin{array}{l} \text{On intègre} \end{array} \right\} \\
 \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[\text{E}]} - \frac{1}{[\text{E}]_0} = k_{\text{app}} t} &&& \\
 \Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A_0} + \frac{k_{\text{app}}}{\varepsilon \ell} t} &&& \left(\div \varepsilon \ell \right)
 \end{aligned}$$

On obtiendrait donc une droite en traçant $1/A = f(t)$, avec $k_{\text{app}}/\varepsilon \ell$ comme coefficient directeur.

I/A) 5 Détermination de l'ordre partiel q par rapport aux ions hypochlorites

⑥ Avec ces deux expériences, on définit

$$\begin{aligned}
 k_{\text{app},1} &= k[\text{ClO}^-]_{01}^q \quad \text{et} \quad k_{\text{app},2} = k[\text{ClO}^-]_{02}^q && \left. \begin{array}{l} \text{On divise} \\ \ln x^a = a \ln x \end{array} \right\} \\
 \Rightarrow \frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}} &= \frac{[\text{ClO}^-]_{01}^q}{[\text{ClO}^-]_{02}^q} && \\
 \Leftrightarrow \ln\left(\frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}}\right) &= q \ln\left(\frac{[\text{ClO}^-]_{01}}{[\text{ClO}^-]_{02}}\right) && \left. \begin{array}{l} [\text{ClO}^-]_{02} = \frac{[\text{ClO}^-]_{01}}{2} \\ \text{On isole} \end{array} \right\} \\
 \Leftrightarrow &= q \ln 2 && \\
 \Leftrightarrow \boxed{q = \frac{\ln\left(\frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}}\right)}{\ln(2)}} &&&
 \end{aligned}$$

II Réaliser et valider

II/A Réalisation du spectre de l'érythrosine

- ①
- ② Pour augmenter la précision de l'appareil et limiter l'incertitude sur les mesures, on se place à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption molaire de la substance est maximum. Par lecture graphique, on obtient $\lambda = 526 \text{ nm}$.

II/B Étude cinétique de la réaction

II/B) 1 Détermination de l'ordre partiel p par rapport à l'érythrosine

- ③ On trouve que la régression la plus fidèle aux données est celle de $\ln A = f(t)$: on en conclut que $p = 1$.



Remarque : fin de cinétique

Quand la cinétique est terminée, la vitesse n'évolue plus. Dans ce cas, on peut obtenir des régressions biaisées. Il faut parfois sélectionner les données sur lesquelles on a fait la régression pour avoir une meilleure estimation du coefficient directeur.

- 4 Le coefficient directeur est l'opposé de la constante apparente, soit

$$\underline{k_{\text{app},1} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

Et on obtient le temps de demi-réaction avec

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}}} \Leftrightarrow \underline{t_{1/2} = 131 \text{ s}}$$

II/B) 2 Détermination de l'ordre partiel q par rapport aux ions hydroxydes

- 5 On trouve toujours une droite en traçant $\ln A = f(t)$, ce qui confirme l'ordre partiel 1 sur [E].

6

$$\underline{k_{\text{app},2} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

- 7 On calcule avec

$$\boxed{q = \frac{\ln \left(\frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}} \right)}{\ln(2)}} \Rightarrow \underline{q = 1,03 \approx 1}$$

III Conclure

8

$$p = 1 = q$$

9

$$m = p + q = 2$$

- 10 Oui, car les ordres partiels sont égaux aux coefficient stœchiométriques arithmétiques.