

Suivi cinétique par spectrophotométrie : décoloration de l'érythrosine

Au programme

Savoirs

- ◇ Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques et adopter une attitude responsable lors de leur utilisation.
- ◇ Suivi cinétique de transformations chimiques
- ◇ Suivi en continu d'une grandeur physique.

Savoir-faire

- ◇ Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- ◇ Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
- ◇ Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
- ◇ Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-Visible.



I Objectifs

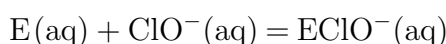
- ◇ Revoir la technique de spectrophotométrie.
- ◇ Tracer un spectre d'absorption d'une solution colorée : l'érythrosine.
- ◇ Suivre la cinétique d'une réaction lente :
- ◇ Vérifier des conditions expérimentales de dégénérescence de l'ordre.

II Analyser

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

II/A) 1 Présentation

L'érythrosine est un colorant artificiel utilisé dans l'industrie alimentaire (E127) pour colorer les cerises et sirops. L'érythrosine (noté E) peut être décolorée par action des ions hypochlorite (ClO^-) selon l'équation bilan



Le produit EClO^- obtenu est incolore.

II/A) 2 Matériel et données

Données

- ◇ Solution d'érythrosine de concentration massique $c_m(E) = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ◇ Solution d'eau de Javel ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) à 4,8% de chlore actif, soit une concentration molaire $[\text{ClO}^-] \approx 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ◇ Masse molaire de l'érythrosine : $M(E) = 880 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II/A) 3 Étude des conditions expérimentales

- ① Pourquoi peut-on penser qu'on peut suivre cette cinétique par spectrophotométrie ?

Réponse

Espèce colorée unique. Faibles concentrations.



- ② Écrire la loi de vitesse de réaction. On appellera v cette vitesse, p l'ordre partiel par rapport à l'érythrosine q celui par rapport à ClO^- et k la constante de vitesse de la réaction.

Réponse

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



- ③ En tenant compte des données, calculer les concentrations initiales respectives en érythrosine c_0 et en ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_0$ dans la cuve. Y a-t-il dégénérescence de l'ordre ? Modifier l'écriture de la loi de vitesse dans ce cas, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente.

Réponse

On a

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

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

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,

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

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

II/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 Il faut tracer $\ln(A) = f(t)$ pour tester l'hypothèse $p = 1$.

Réponse

Si $p = 1$:

$$\begin{aligned}
 v &= k_{\text{app}}[E] \\
 \Leftrightarrow k_{\text{app}}[E] &= -\frac{d[E]}{dt} && \left. \begin{array}{l} v = -\frac{d[E]}{dt} \\ \text{ED d'ordre 1} \end{array} \right\} \\
 \Leftrightarrow [E](t) &= c_0 e^{-k_{\text{app}} t} \\
 \Leftrightarrow A(t) &= A_0 e^{-k_{\text{app}} t} && \left(\times \varepsilon \ell \right) \\
 \Leftrightarrow \ln(A) &= \ln(A_0) - k_{\text{app}} t
 \end{aligned}$$

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



- ⑤ Il faut tracer $1/A = f(t)$ pour tester l'hypothèse $p = 2$.

Réponse

Si $p = 2$:

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

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



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

On note $k_{\text{app},1}$ la constante de vitesse pour une concentration en ions hypochlorites $[\text{ClO}^-]_{01}$ et $k_{\text{app},2}$ la constante de vitesse pour une concentration en ions hydroxydes $[\text{ClO}^-]_{02} = [\text{ClO}^-]_{01}/2$.

- ⑥ Montrer qu'alors
$$q = \frac{\ln\left(\frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}}\right)}{\ln(2)}$$

Réponse

Avec ces deux expériences, on définit

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



III Réaliser et valider

III/A Réalisation du spectre de l'érythrosine

Nous allons dans un premier temps établir le spectre d'absorption de l'érythrosine.

Spectre d'absorption

◇ Calibration du spectrophotomètre :

- 1) Calibrer ; Appuyer sur 0/1 puis cuve vide ? : VAL. et imprimer ? : ESC.
- 2) Quand le calibrage est terminé : le spectro affiche : **absorbance**, etc
- 3) Arrêter l'appareil : 0/1.

◇ Redémarrer le spectrophotomètre sous contrôle de l'ordinateur :

- 1) Ouvrir Regressi
- 2) Dans Fichier → nouveau choisir S250
- 3) Choisir dans le menu du spectro le protocole de communication : **S 250 I/PC**.
- 4) Cliquer sur le bouton correspondant au spectro éteint. Le spectro se rallume alors (il faut quelques secondes!).

◇ Tracé du spectre : spectre paramétrable (335 ; 900) nm :

- 1) Choisir des longueurs d'ondes variant de 400 à 600 nm avec un pas de 3 nm.
- 2) Effectuer le zéro avec une cuve remplie d'eau distillée en cliquant sur **BLANC**. Le spectro trace une ligne (bleue) de zéro pour toutes les longueurs d'ondes.
- 3) Puis réaliser le spectre de l'érythrosine en remplissant la cuve au 3/4 de sa hauteur avec la solution, puis en cliquant sur **SPECTRE**.

Exploitation du graphe

- 1) Basculer dans Regressi : clic sur **Sauver** et **Vers régressi** du logiciel du spectro, et remplir le nom de la grandeur (*A*).
- 2) Grâce au réticule, pointer la longueur d'onde de la valeur maximale.

- 1] Imprimer la courbe après avoir retiré le zéro en *x* et relié les points grâce à un lissage d'ordre 3 (dans le menu **Coordonnées**, décocher « zéro inclus »).

Réponse



- 2] À quelle longueur d'onde doit-on travailler ensuite pour avoir un maximum de précision sur la mesure de l'absorbance ?

Réponse

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 $\lambda = 526 \text{ nm}$.



III/B Étude cinétique de la réaction

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

Suivi cinétique

- 1) Déconnecter le spectrophotomètre de l'ordinateur en le débranchant salement (mais proprement), puis le rallumer manuellement. Fermer Régression complètement.
- 2) Allumer de nouveau le spectro en le rebranchant et en appuyant sur 0/1. Aller jusqu'au bout de la procédure de calibration.
- 3) Eteindre le spectro en appuyant sur 0/1. Le rallumer sous contrôle de l'ordinateur comme vu précédemment. Et choisir cette fois **suivi cinétique**.
- 4) Indiquer la valeur de λ_{\max} pour déterminer la longueur d'onde à laquelle vous allez étudier l'évolution de l'intensité lumineuse.
- 5) Faire le zéro avec une cuve remplie d'eau distillée en cliquant sur « Z ».
- 6) Choisir ensuite 80 points, $\delta t = 4\text{ s}$, pour obtenir une durée d'expérience de 5 min environ. Valider. Puis refaire le blanc avec la cuve d'eau distillée en cliquant sur **mettre le solvant avec la solution puis cliquer ici**.
- 7) Prélever à la finpipette : 1,2 mL d'eau de Javel, 1,2 mL d'eau distillée et 1,2 mL d'érythrosine que vous déposerez successivement dans une cuve. Recouvrir de *Parafilm* puis mélanger **rapidement**. Déposer cette dernière dans le spectro (dans le bon sens !) et lancer l'acquisition en cliquant sur **mettre la cuve avec la solution puis cliquer ici**.
- 8) Une fois l'acquisition terminée, transférer les données sous Regressi en cliquant sur l'icône prévue à cet effet. Créer les variables calculées nécessaires, puis effectuer les régressions linéaires trouvées précédemment ; les superposer avec deux échelles : une échelle à gauche pour $\ln A = \ln(A)$ et une échelle à droite pour $\text{inv} A = 1/A$. Supprimer les zéros en ordonnées (menu coordonnées).

- 3 Effectuer les régressions linéaires pour tester les hypothèses $p = 1$ et $p = 2$, et imprimer les courbes. Conclure sur la valeur de p .

Réponse

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 ont fait la régression pour avoir une meilleure estimation du coefficient directeur.



- 4 Déterminer la constante apparente de vitesse de la réaction $k_{\text{app},1}$ et le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

Réponse

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

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



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

Suivi cinétique

- 1) Recommencer une nouvelle acquisition en prélevant : 0,6 mL d'eau de Javel, 1,8 mL d'eau distillée et 1,2 mL d'érythrosine. On a ainsi divisé par 2 la concentration initiale des ions hypochlorites et maintenue constante celle de l'érythrosine.
- 2) Une fois l'acquisition terminée, transférer les données sous Regressi en cliquant sur l'icône prévue à cet effet.

- 5 Vérifier l'ordre p que vous avez obtenu précédemment.

Réponse

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



- 6 Déterminer expérimentalement la nouvelle constante apparente de vitesse de la réaction, notée $k_{\text{app},2}$.

Réponse

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



- 7 En déduire l'ordre partiel q par rapport à ClO^- ; l'arrondir à sa valeur entière la plus proche.

Réponse

On calcule avec

$$q = \frac{\ln \left(\frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}} \right)}{\ln(2)} \Rightarrow q = 1,37 \approx 1$$



Ne pas oublier d'imprimer les courbes obtenues, seuls repères pour l'examinatoire. Vous prendrez soin de n'imprimer que les courbes et d'utiliser une impression noir et blanc.

IV Conclure

- 8 Quels sont les ordres partiels expérimentaux ?

Réponse

$$p = 1 = q$$



9 Quel est l'ordre global de cette réaction ?

_____ Réponse _____

$$m = p + q = 2$$

_____ ◇ _____

10 Cette réaction suit-elle la loi de VAN'T HOFF ?

_____ Réponse _____

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

_____ ◇ _____

Important

En fin de séance, nettoyez votre paillasse, débranchez le spectrophotomètre et ne pas oublier d'enlever la cuve à l'intérieur du spectrophotomètre.