

Suivi cinétique par spectrophotométrie : réaction du cristal violet avec la soude

I Objectifs

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

II S'approprier : Rappels de spectrophotométrie

Certaines espèces chimiques sont capables d'absorber la lumière UV ou visible. Ainsi, est-il possible de relier l'intensité lumineuse transmise à une longueur d'onde donnée à la concentration d'une espèce en solution par la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \ell c_i$$

Avec :

- A est l'absorbance (adimensionnée). C'est une grandeur **additive**
- I_0 l'intensité lumineuse incidente (en W m^{-2})
- I l'intensité lumineuse en sortie de cuve (en W m^{-2})
- ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ (dépend de l'espèce chimique étudiée mais aussi marginalement du solvant et de la température)
- ℓ la largeur de la cuve traversée par le faisceau (en m)
- c la concentration en l'espèce absorbante X_i (en mol L^{-1})

Ici, on se limite à une unique espèce absorbante, tel que la relation de Beer-Lambert devient

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \ell c$$

La valeur de $\epsilon \ell$ est bien souvent inconnue. Pour obtenir c_0 connaissant A_0 de notre solution inconnue, il est donc nécessaire de déterminer préalablement l'expression de la fonction $A = f(c)$. Cette courbe est appelée **courbe d'étalonnage**. Elle est obtenue avec l'ensemble des points de coordonnées (A_i, c_i) obtenus à partir d'un ensemble de solutions étalons S_i de concentrations connues.

III Analyser

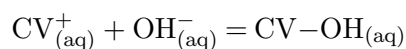
A Préliminaires

Les pictogrammes ci-contre sont présents sur le flacon contenant le cristal violet. Que signifient-ils ? Quelle précaution faut-il prendre ? Vous pourrez consulter <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%204406>



B Etude cinétique de la réaction entre le cristal violet et la soude**III.B.1** Présentation

On étudie maintenant la réaction entre le cristal violet (noté CV^+ , c'est un ion complexe fortement coloré en violet dès que $\text{pH} \geq 2$) et la soude selon l'équation bilan :



Le produit CV-OH obtenu n'absorbe pas dans le visible alors que le CV^+ absorbe. On constatera donc une décoloration de la solution au cours de la manipulation. On suppose que la réaction admet un ordre et que **l'ordre global et les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont égaux à 0, 1 ou 2.**

III.B.2 Données

- Solution de cristal violet de concentration massique $c_m(\text{CV}) = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$.
- Solution de soude de concentration molaire $c(\text{OH}) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.
- Masse molaire du cristal violet : $M(\text{CV}) = 408 \text{ g mol}^{-1}$.

III.B.3 Étude des conditions expérimentales

- 1 Pourquoi peut-on penser qu'on peut suivre cette cinétique par spectrophotométrie ?
- 2 Écrire la loi de vitesse de réaction. On appellera v cette vitesse, α l'ordre partiel par rapport au cristal violet, β celui par rapport à OH^- et k la constante de vitesse de la réaction.
- 3 En tenant compte des données, calculer les concentrations initiales respectives en cristal violet $c_0(\text{CV})$ et en soude $c_0(\text{OH})$ 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.

III.B.4 Détermination de l'ordre partiel α par rapport au cristal violet

Montrer que :

- 4 Si la réaction est d'ordre 1 par rapport au cristal violet, il faut tracer $\ln(A) = f(t)$ pour vérifier cette loi cinétique.
- 5 Si la réaction est d'ordre 2 par rapport au cristal violet, il faut tracer $1/A = f(t)$ pour vérifier cette loi cinétique.

III.B.5 Détermination de l'ordre partiel β par rapport aux ions hydroxydes

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

- 6 Montrer qu'alors

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}}\right)}{\ln(2)}$$

IV Réaliser et valider

Important

Le port de la blouse fermée et des lunettes est obligatoire durant l'ensemble du TP. Les cheveux longs doivent être attachés.

A Réalisation du spectre du cristal violet

Nous allons dans un premier temps établir le spectre d'absorption du cristal violet.

Calibration du spectrophotomètre

- Calibrer ; Appuyer sur puis *cuve vide : valid. et * imprime : escape.
- Quand le calibrage est terminé : le spectro affiche : « absorbance », etc
- Arrêter l'appareil : .

Puis, redémarrer le spectro (sous contrôle du PC cette fois)

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

Pour tracer des spectres : utiliser spectre paramétrable [335–900] nm

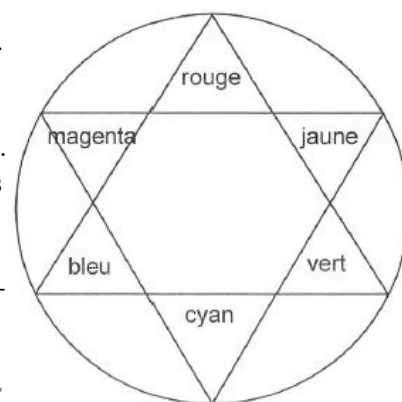
- Choisir des longueurs d'ondes variant de 400 à 700 nm avec un pas de 6 nm.
- Effectuer le zéro avec une cuve remplie d'eau distillée (dans le bon sens, face transparente dans le passage du faisceau lumineux et en évitant de poser ses doigts sur les faces par lesquelles le faisceau passe), en cliquant sur BLANC. Le spectro trace une ligne (bleue) de zéro pour toutes les longueurs d'ondes.

Puis réaliser le spectre du cristal violet en remplissant la cuve au 3/4 de sa hauteur avec la solution, puis en cliquant sur SPECTRE.

Pour exploiter le graphe :

- Basculer dans Regressi : menu Sauver du logiciel du spectro et remplir ou non les renseignements demandés.
- Grâce au réticule, pointer la longueur d'onde de la valeur maximale. 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).

- À quelle longueur d'onde doit-on travailler ensuite pour avoir un maximum de précision sur la mesure de l'absorbance ?
- Cette longueur d'onde vous semble-t-elle cohérente compte tenu de la coloration de la solution ? On rappelle le cercle chromatique ci-contre.




B Étude cinétique de la réaction entre le cristal violet et la soude

IV.B.1 Détermination de l'ordre partiel α par rapport au cristal violet

a – Protocole expérimental :

- 1) Éteindre le spectro en débranchant la prise. Fermer Regressi 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 150 points, $Dt = 4\text{ s}$, pour obtenir une durée d'expérience de 10 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 ».

 **La suite de la manipulation doit être effectuée rapidement pour obtenir les premiers points, car dès le mélange entre le cristal violet et la soude, la cinétique démarre.**

Prélever à la finpipette : 1,8 mL de soude et 1,8 mL de Cristal violet 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 ».

b – Exploitation :

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 $\text{inv} A = 1/A$. Conclure sur l'ordre partiel par rapport au cristal violet. Supprimer les zéros en ordonnées (menu coordonnées).

Déterminer la constante apparente de vitesse de la réaction k_{app} , ainsi que le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$. Imprimer la courbe et les modélisations effectuées.

IV.B.2 Détermination de l'ordre partiel β par rapport aux ions hydroxydes

- 1) Recommencer une nouvelle acquisition en prélevant : 0,9 mL de soude, 0,9 mL d'eau distillée et 1,8 mL de Cristal violet. On a ainsi divisé par 2 la concentration de la soude et maintenue constante celle du cristal violet.
- 2) Vérifier l'ordre α que vous avez obtenu précédemment.
- 3) Déterminer expérimentalement la nouvelle constante apparente de vitesse de la réaction, notée k'_{app} .
- 4) En déduire l'ordre partiel β par rapport à HO^- ; l'arrondir à sa valeur entière la plus proche.
- 5) Ne pas oublier d'imprimer les courbes obtenues, seuls repères pour l'examinataire. Vous prendrez soin de n'imprimer que les courbes et d'utiliser une impression noir et blanc.

V Conclure

- 9 Quels sont les ordres partiels expérimentaux ?
- 10 Quel est l'ordre total de cette réaction ?
- 11 Cette réaction suit-elle la loi de VAN'T HOFF ?

Important

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