

Suivi cinétique par spectrophotométrie : décoloration de l'érythrosine

✂ Capacités exigibles

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> 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. | <input type="checkbox"/> Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. |
| <input type="checkbox"/> Suivi cinétique de transformations chimiques. | <input type="checkbox"/> Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. |
| <input type="checkbox"/> Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-Visible. | <input type="checkbox"/> Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. |
| | <input type="checkbox"/> Suivi en continu d'une grandeur physique. |

I Objectifs

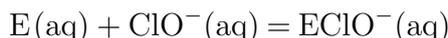
- ◇ Revoir la technique de spectrophotométrie.
- ◇ Tracer un spectre d'absorption d'une solution colorée : l'érythrosine.
- ◇ Suivre la cinétique d'une réaction lente :
- ◇ Vérifier des conditions expérimentales de dégénérescence de l'ordre.

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 $c_m(\text{E}) = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- ◇ 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 : $M(\text{E}) = 880 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II/A) 3 Étude des conditions expérimentales

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

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 : $A = \varepsilon \ell [E]$. Montrer que :

- ④ Il faut tracer $\ln(A) = f(t)$ pour tester l'hypothèse $p = 1$.
- ⑤ Il faut tracer $1/A = f(t)$ pour tester l'hypothèse $p = 2$.

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

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.

Expérience TP10.1 : Spectre d'absorption

◇ Calibration du spectrophotomètre :

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

◇ 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**.

Expérience TP10.2 : 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 »).
- 2] À quelle longueur d'onde doit-on travailler ensuite pour avoir un maximum de précision sur la mesure de l'absorbance ?

III/B Étude cinétique de la réaction**III/B)1** Détermination de l'ordre partiel p par rapport à l'érythrosine**Expérience TP10.3 : Suivi cinétique**

- 1) Éteignez le spectrophotomètre en le débranchant salement (mais proprement), puis le rallumer manuellement. 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) Mettre la cuve avec le solvant puis appuyez **cliquer ici**.
- 6) 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.
- 7) Choisir ensuite 80 points, $\delta t = 4$ 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 **BLANC**

- 8) 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**.
- 9) 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 .
- 4) Déterminer la constante apparente de vitesse de la réaction $k_{\text{app},1}$ et le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

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

Expérience TP10.4 : 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.
- 6) Déterminer expérimentalement la nouvelle constante apparente de vitesse de la réaction, notée $k_{\text{app},2}$.
- 7) En déduire l'ordre partiel q par rapport à ClO^- ; l'arrondir à sa valeur entière la plus proche.

Remarque TP10.1 :

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 ?
- 9) Quel est l'ordre global de cette réaction ?
- 10) 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.