

Correction du TP

Capacités exigibles

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> Relever les indications sur le risque associé au prélevement, 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. |

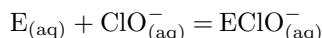
Objectifs

- | | |
|--|--|
| <input type="diamond"/> Revoir la technique de spectrophotométrie. | <input type="diamond"/> Suivre la cinétique d'une réaction lente : |
| <input type="diamond"/> Tracer un spectre d'absorption d'une solution colorée : l'érythrosine. | <input type="diamond"/> Vérifier des conditions expérimentales de dégénérescence de l'ordre. |

I Analyser

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

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



Le produit ECLO^- obtenu est incolore.

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 : $M(\text{E}) = 880 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

Réponse

Espèce colorée unique qui disparaît au cours de la réaction (produit incolore).

- 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

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

- ③ En tenant compte des données, calculer la concentration initiale en érythrosine c_0 . 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 $c_m(\text{E})_0 = [\text{E}]_0 M(\text{E}) \Leftrightarrow [\text{E}]_0 = \frac{c_m(\text{E})_0}{M(\text{E})}$ avec $\begin{cases} c_m(\text{E}) = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} = 30 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \\ M(\text{E}) = 880 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{cases}$

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

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,

$$\begin{aligned} v(t) &= k[\text{ClO}^-]^q(t)[\text{E}]^p(t) \approx k[\text{ClO}^-]_0^q[\text{E}]^p(t) \\ \Leftrightarrow v(t) &= k_{\text{app}}[\text{E}]^p(t) \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]_0^q \end{aligned}$$



I/A) 1 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 $\ln(A) = f(t)$ avec A l'**absorbance** pour tester l'hypothèse $p = 1$. Indiquer alors l'expression du coefficient directeur.

Si $p = 1$:

$$\begin{aligned} v(t) &\stackrel{\text{Réponse}}{=} k_{\text{app}}[\text{E}](t) \\ \Leftrightarrow k_{\text{app}}[\text{E}](t) &= -\left.\frac{d[\text{E}]}{dt}\right|_t \\ \Leftrightarrow [\text{E}](t) &= c_0 e^{-k_{\text{app}}t} \\ \Leftrightarrow A(t) &= A_0 e^{-k_{\text{app}}t} \\ \Leftrightarrow \ln(A) &= \ln(A_0) - k_{\text{app}}t \end{aligned}$$

ED d'ordre 1
 $\times \varepsilon\ell$

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



- ⑤ Il faut tracer $1/A = f(t)$ avec A l'**absorbance** pour tester l'hypothèse $p = 2$. Indiquer alors l'expression du coefficient directeur.

Si $p = 2$:

$$\begin{aligned} v(t) &\stackrel{\text{Réponse}}{=} k_{\text{app}}[\text{E}]^2(t) \\ \Leftrightarrow k_{\text{app}}[\text{E}]^2(t) &= -\left.\frac{d[\text{E}]}{dt}\right|_t \\ \Leftrightarrow -\frac{d[\text{E}]}{[\text{E}]^2} &= -k_{\text{app}} dt \\ \Rightarrow \frac{1}{[\text{E}]} - \frac{1}{[\text{E}]_0} &= k_{\text{app}} t \\ \Leftrightarrow \frac{1}{A(t)} &= \frac{1}{A_0} + \frac{k_{\text{app}}}{\varepsilon\ell} t \end{aligned}$$

Séparation des variables
On intègre
 $\div \varepsilon\ell$

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



I/A) 2 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

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

On définit donc

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

On divise
 $\ln x^a = a \ln x$
 $[\text{ClO}^-]_{02} = \frac{[\text{ClO}^-]_{01}}{2}$
On isole

II Réaliser et valider

II/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 **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 remplaçant 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 »).

Réponse

Non corrigé.

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

II/B Étude cinétique de la réaction

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

Expérience TP10.3 : Suivi cinétique

- 1) Choisir maintenant **suivi cinétique** (même menu que celui où vous avez choisi **spectre paramétrable**).
- 2) Indiquer la valeur de λ_{max} pour déterminer la longueur d'onde à laquelle vous allez étudier l'évolution de l'intensité lumineuse.
- 3) Faire le blanc à l'aide d'une cuve remplie d'eau distillée, en cliquant sur **BLANC**.
- 4) 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 la cuve avec le solvant puis cliquer ici**.
- 5) Prélever à la finnpipette : 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**.
- 6) Une fois l'acquisition terminée, transférer les données sous Regressi en cliquant sur l'icône prévue à cet effet.
- 7) Créer les variables calculées nécessaires aux régressions à effectuer en cliquant sur « nouvelle variable » puis en renseignant « grandeur calculée ».
- 8) Effectuer les régressions linéaires trouvées précédemment en remplaçant manuellement dans l'encadré **modèle** à gauche les expressions voulues
- 9) Les superposer avec deux échelles : une échelle à gauche pour $\ln A = \ln(A)$ et une échelle à droite pour $\ln(1/A) = 1/A$. 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 conclu que $p = 1$.



Remarque TP10.1 : 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

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

D'où le temps de demi-réaction

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



II/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.

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

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

**Remarque TP10.2 :**

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.

**III | Conclure**

- 8 Quels sont les ordres partiels expérimentaux ? Quel est l'ordre global de cette réaction ?

Réponse

$$p = 1 = q \quad \text{et} \quad m = p + q = 2$$



- 9 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.

