

TP 10 - Suivi cinétique par spectrophotométrie

- ◇ Carte d'acquisition,
- ◇ Spectrophotomètre et cuves,
- ◇ Solution de colorant E133 diluée à $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,
- ◇ Eau de Javel (bidon neuf), eau distillée
- ◇ Fioles jaugées de 50 mL et de 100 mL, pipettes jaugées de 10 mL et 20 mL, becher de 50, 100 et 200 mL.
- ◇ Mélange glace + eau dans un cristallisoir et pinces ou fixations (pour éviter de faire chavirer la verrerie dans le cristallisoir).
- ◇ Thermomètre.

Utilisation du matériel

- Rentrer dans la salle en blouse le sac à la main en dessous du niveau des paillasses.
- Lavez-vous les mains au gel hydro-alcoolique avant de manipuler le matériel.
- Manipulez l'eau de Javel contenu dans le bidon avec des lunettes de protection.
- Une fois le travail accompli les solutions peuvent être évacuées directement dans l'évier. Rincer à l'eau du robinet la verrerie utilisée et terminer par un rinçage à l'eau distillée pour les suivants.

Notions et contenus

Mettre en œuvre des suivis cinétiques de transformations chimiques. Suivi en continu de l'évolution temporelle d'une grandeur physique.

Capacités exigibles

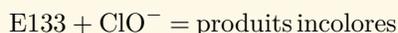
Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.

Le but du TP est de montrer que la réaction du colorant alimentaire E133 avec l'eau de Javel admet un ordre par rapport au colorant et par rapport aux ions hypochlorites contenus dans l'eau de Javel et de trouver la valeur de ces ordres. Il est possible d'en déduire le facteur cinétique de réaction et, si le temps le permet, d'en déduire l'énergie d'activation de la réaction.

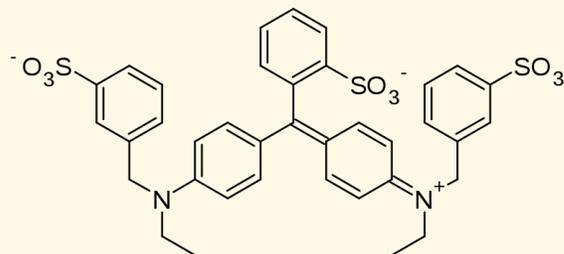
1 Détermination de l'ordre apparent d'une réaction

Le bleu brillant est un colorant synthétique qui a pour code alimentaire E133 et qui possède la structure ci-contre¹. Ce colorant est très soluble dans l'eau et absorbe fortement la lumière dans le rouge : le maximum d'absorbance de cette molécule diluée en solution est située à 630 nm. Pour une solution de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, l'absorbance mesurée par les spectrophotomètre mis à disposition est proche de 1 à cette longueur d'onde.

Pour décolorer une solution contenant ce colorant, on peut utiliser de l'eau de Javel. L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-) de très fort pouvoir oxydant, de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) et d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-). L'équation de réaction de l'eau de Javel sur le colorant E133 est écrite de manière simplifiée ci-dessous :



1 - Représentation simplifiée, appelée structure topologique, où les atomes de carbones ne sont pas représentés : uniquement leurs liaisons le sont, les atomes d'hydrogène liés aux carbones sont omis



Cherchons la correspondance entre le degré chlorométrique et le pourcentage en chlore actif d'une solution commerciale d'eau de Javel à 9,6 %. Ce pourcentage correspond à la masse, exprimée en gramme de dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$, nécessaire pour préparer 100 g de solution. On donne la densité de la solution $d = 1,158$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$.

Il y a 9,6 g de Cl_2 dans 100 g de solution. La quantité de matière de dichlore est donc de $n = m/M = 9,6 / 71 = 0,135 \text{ mol}$ pour 100g de solution. Le volume de cette solution de masse 100 g est de $V = 100 / d = 100 / 1,158 = 86,36 \text{ mL}$. La concentration en dichlore (indépendant du volume prélevé car grandeur intensive) est $[\text{Cl}_2] = n/V = 0,135/86,36 = 1,56 \text{ mol/L}$. La réaction du dichlore dans une eau basique produit la réaction : $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La concentration en ion hypochloreux dans le bidon (neuf) vaut alors $[\text{ClO}^-]_a = 1,56 \text{ mol/L}$.

Il est à noter que la réaction inverse se produit, la concentration $[\text{ClO}^-]$ diminue au cours du temps : l'eau de Javel ne se conserve généralement qu'un an. Un dosage est alors nécessaire pour avoir une valeur précise des ions hypochloreux présents dans le bidon.

1.1 Étude qualitative

Remplir un bécher de quelques millilitres (pas de gâchis et pas besoin d'être précis) de la solution de colorant E133 puis ajouter de l'eau de Javel non diluée tout en agitant (peut être fait manuellement en faisant tourner le bécher). Évaluer le temps mis pour que la solution devienne incolore. Faire ce test en diluant préalablement l'eau de Javel (un facteur approximatif de 2 pour la dilution est suffisant pour cette étude).

Le concept de la manipulation que vous venez d'effectuer est repris dans le protocole suivant mais en préparant des solutions d'eau de Javel diluée de manière précise, en mélangeant l'eau de Javel et la solution de colorant de manière précise et en mesurant la décoloration du mélange par spectrophotométrie, plus quantitatif qu'à l'œil.

1.2 Étude quantitative

L'idée est de **mettre en commun les résultats** du suivi cinétique par spectrophotométrie. Répartissez-vous le travail entre plusieurs groupes : chacun devra préparer une ou deux solutions d'eau de Javel de concentrations différentes.

Voici dans les grandes lignes les manipulations à effectuer :

- Réglez la longueur d'onde du spectrophotomètre et faire le zéro d'absorption en utilisant une cuve remplie d'eau distillée (ne pas la remplir entièrement, s'arrêter au niveau du témoin, et ne pas placer ces doigts sur les parties lisses des cuves).
- Préparez des solutions d'eau de Javel diluée d'un facteur 5/2, 5, 10 et 20 avec la verrerie à disposition (répartissez-vous les expériences à faire pour que chaque facteur de dilution soit fait au moins deux fois par des groupes différents). Marquez au feutre la verrerie contenant ou ayant contenu de l'eau de Javel et ne pas l'utiliser pour le colorant à moins de la laver préalablement.
- Verser dans un bécher 10 mL de solution d'E133 diluée à 5×10^{-5} mol L⁻¹ et 10 mL de votre solution diluée d'eau de Javel. Mélangez vivement quelques secondes à l'aide d'un agitateur magnétique puis verser une partie du contenu du bécher dans une cuve et la placer dans le spectrophotomètre. Vous constatez qu'il faut être assez rapide entre le mélange des deux réactifs et le déclenchement de l'acquisition sur l'ordinateur : partagez vous les tâches au sein du groupe.
- Relier le spectrophotomètre à la carte d'acquisition (un seul fil suffira) et utiliser Latis Pro pour la prise de données. La durée d'acquisition doit être suffisante pour contenir la valeur de l'absorbance du mélange devenu incolore.
- Modélisez les courbes et en déduire l'ordre de réaction et le facteur cinétique apparent.
- Comparer votre résultat avec un groupe ayant utilisé le même facteur de dilution pour avoir une idée de l'incertitude expérimentale. Reportez votre résultat au tableau avec votre facteur de dilution.
- Exportez les données uniquement (pas la modélisation) sous la forme d'un fichier ".txt" avec les données séparées par des ";". Placez ce fichier dans un espace partagé accessible à tous (exemple : PTSI -> Physique -> TP).

2 Détermination d'une énergie d'activation

Faire un suivi de la réaction étudiée en ayant refroidit préalablement une solution d'eau de Javel diluée d'un facteur 5 avec un bain de glace et une agitation magnétique. Placer un thermomètre lors du mélange avec le colorant et lire la valeur après agitation, juste avant de remplir la cuve pour le suivi spectrophotométrique. En déduire d'après vos mesures la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction et reportez-la dans le document réponse.

Questions préliminaires :

1. Si la réaction admet un ordre, comment s'écrit la vitesse volumique de réaction v en fonction des concentrations $[E133]_t$ et $[ClO^-]_t$? Introduire le nom des constantes qui apparaissent dans cette expression.
2. Estimez la concentration des ions hypochlorites $[ClO^-]_a$ dans un bidon d'eau de Javel.
3. Estimez la concentration des ions hypochlorites $[ClO^-]_b$ dans la fiole jaugée après dilution : on introduira une constante notée f pour indiquer le facteur de dilution (supérieur à 1).
4. Estimez la concentration des ions hypochlorites $[ClO^-]_0$ initialement présents juste après mélange de 10 mL de la solution précédente dans le becher contenant 10 mL de solution de colorant E133 à une concentration de $[E133]_a = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. En déduire de même la concentration $[E133]_0$ au début de la réaction en fonction de $[E133]_a$.
5. Comparer $[ClO^-]_0$ et $[E133]_0$. Quelle hypothèse peut-on faire pour simplifier l'expression de la vitesse de réaction? Comment s'appelle cette loi?
6. En déduire l'expression du facteur de fréquence apparent de cette réaction en fonction de $[ClO^-]_0$ et d'autres constantes.
7. Comment s'écrirait la vitesse de réaction si, en plus de l'hypothèse précédente, elle suivait une loi d'ordre simple? Montrer alors que l'expression temporelle de $[E133]_t$ en fonction du temps vérifie :

$$[E133]_t \simeq \frac{[E133]_a}{2} \exp\left(-k \frac{[ClO^-]_a}{2f} t\right).$$

8. En déduire que la comparaison entre plusieurs expériences avec des facteurs de dilution différents et connus permet de retrouver l'ordre partiel de la réaction selon la concentration $[ClO^-]$ sous réserve de connaître $[ClO^-]_a$.
9. En déduire cependant que, sans avoir besoin d'une valeur précise de $[ClO^-]_a$, si la réaction est étudiée à des températures différentes, il sera possible de retrouver l'énergie d'activation de la réaction par une loi que l'on citera.



Imprimer les données ainsi que la modélisation sous forme de graphe et y reporter les valeurs extrait du modèle.



Écrire la valeur obtenue du facteur de fréquence apparent k_{app} avec son incertitude (par comparaison avec un autre groupe).

Écrire la valeur obtenue du facteur de fréquence k avec son incertitude (par comparaison avec un autre groupe).

Écrire la valeur obtenue de l'énergie d'activation E_a avec son incertitude (par comparaison avec un autre groupe).



Comparez l'énergie d'activation aux énergies typiques des liaisons chimiques. Commentez.