TP : Suivi cinétique d'une réaction

TP INFO	**PREREQUIS**
TP du chapitre 4 **MOTS CLES :** Cinétique chimique – ordre de réaction – vitesse de disparition et d'apparition	- Réactions lentes et rapides - Temps de demi réaction - Vitesse de disparition d'un réactif **OBJECTIFS** - Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution temporelle d'une concentration - Déterminer si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1

Introduction

La cinétique chimique n'a donc pas comme seul objectif d'optimiser les réactions dans l'industrie chimique, l'un de ces domaines d'application est de valider ou non les mécanismes de réactions proposés et ainsi améliorer la compréhension des réactions chimiques.

Confronter la théorie et l'expérience fait partie du quotidien d'un chercheur spécialisé dans la cinétique chimique.

On étudie la réaction d'oxydoréduction entre l'eau de javel et le bleu brillant.

La réaction étudiée est-elle d'ordre 1 par rapport au bleu brillant ?

I. Documents

Document 1 : Théorie de la cinétique chimique

Vitesse volumique de disparition[1] d'un réactif X de concentration $[X](t)$ *à la date* t *:*

$$v_{D(X)}(t) = -\frac{d[X](t)}{dt}$$

Réaction chimique d'ordre 1 par rapport au réactif X de concentration $[X]$.

$$v_{D(X)}(t) = k[X](t)$$

Avec k *la constante de vitesse en* s^{-1}

Document 2 : Décomposition du bleu brillant par l'eau de javel

La réaction étudiée est la suivante :

$$E133 + C\ell O^- \rightarrow \text{produits incolores}$$

On considère que la seule espèce colorée est le E133.

Rappel de la loi de Beer Lambert dans le cas présent :

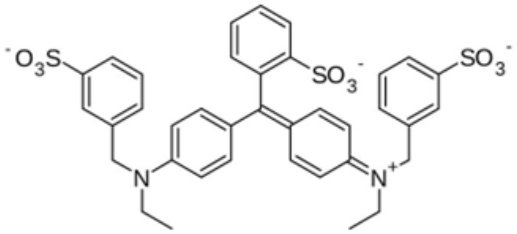
$$A = \epsilon\ell\,[E133]$$

Avec $\epsilon\ell = \alpha$ constante de proportionnalité. Avec le matériel utilisé $\ell = 1$ cm

[1] Si le volume V de la solution est constant

Document 3 : Le bleu brillant E133 : l'érioglaucine [1] [2]

Nom IUCPA :
Sel disodique de l'acide α-[(N-éthyl-sulfo-3-benzylamino)-4-phényl]-α-(N-éthyl-sulfo-3-benzylamino-4)-cyclohexadiène-2,5-ylidène) toluènesulfonique-2



Formule : $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$
Masse molaire : 792,9 g/mol
Propriétés physiques :
T° Fusion : 283 °C (décomposition)
Solubilité : dans l'eau, 30 mg/ml ($3{,}0 \times 10^4$ mg/L)

L'E133, également connu sous le nom de bleu brillant FCF ou Acid Blue 9, est un colorant alimentaire. Il est largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire, principalement pour sa teinte bleue. Cette substance est notamment répandue dans la fabrication de bonbons.
Il s'agit d'un additif alimentaire artificiel dérivé de la pétrochimie, présenté sous forme de poudre ou de liquide de couleur bleue à violette. Souvent utilisé dans l'industrie agroalimentaire, l'E133 est apprécié pour sa facilité d'utilisation, sa capacité à être mélangé à d'autres colorants et son coût abordable. Il est fréquemment employé dans les chewing-gums, les sirops et les boissons colorées en bleu ou vert, tel que le sirop à la menthe. Cependant, il est important de noter que le bleu brillant FCF est proscrit dans les produits certifiés « bio ».

Document 4 : L'eau de Javel [3]

L'eau de Javel […] est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant.

Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste Claude-Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le village de Javel aujourd'hui intégré à Paris, elle est composée d'hypochlorite de sodium pur $NaC\ell O$: ($Na^+(aq)+C\ell O^-(aq)$), en solution aqueuse avec du sel (NaCl), résiduel du procédé de fabrication.
Pour être totalement efficace, l'eau de Javel doit agir au moins un quart d'heure. L'eau de Javel doit toujours être utilisée avec de l'eau froide, car outre que la dilution à l'eau chaude est dangereuse, elle diminue fortement les propriétés désinfectantes de l'eau de Javel.

Document 5 : Solutions à disposition

Solutions aqueuses mises à disposition :

- Eau de javel à 4,6% (réactif large en excès) : $[C\ell O^-] \approx 0{,}68$ mol.L^{-1}
- Solution de E133 à une concentration $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}

Document 6 : Protocole expérimental du suivi cinétique

- Connecter le spectrovio à l'ordinateur, le porte cuve aimanté étant connecté.
- Ouvrir le logiciel Spectrovio
- Faire le spectre d'absorbance du E133 à la concentration donnée.
- Choisir l'onglet cinétique et paramétrer une mesure chaque 15 ou 20 s pour une durée totale de 5 minutes
- Régler la longueur d'onde de travail et faire le zéro (calibration) avec le solvant[2] (10mL d'eau distillée + 2mL d'eau de javel)
- Prélever précisément 10,0 mL de E133 et les introduire dans un bécher ainsi que dans une cuve qu'on introduira dans le spectrovio.
- Dans une éprouvette, introduire 2 mL de solution d'eau de Javel

Attention pour la suite il faut aller vite !!

- Verser les 2 mL d'eau de javel dans le bécher où il y a le bleu brillant et au même instant déclencher l'acquisition.
- Agiter et transvaser rapidement le mélange dans une cuve et remplacer la cuve à la place de celle présente dans le porte-cuve. Le temps pour mettre la cuve dans le spectrovio est de 15 ou 20s !
- Pendant la durée de l'acquisition répondre aux questions.

[2] En effet l'eau de Javel est légèrement jaune vert et peut absorber légèrement à la longueur d'onde de travail.

II. Suivi cinétique

1. Questions préliminaires

1. *Justifier qu'un suivi spectrophotométrique est ici adapté.

Le bleu brillant est une solution aqueuse colorée. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en E133 selon la loi de Beer Lambert. Si la concentration évolue au cours du temps le suivi spectrophotométrique est pertinent.

2. *Quelle sera la valeur de l'absorbance lorsque la réaction est terminée ?
3. *Montrer que si la cinétique est d'ordre 1 par rapport au E133 on a :

$$-\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{dt}} = kA \qquad (1)$$

On sait que par définition : $v_{D(E133)}(t) = -\frac{\mathrm{d}[E133](t)}{\mathrm{d}t}$

Or pour une cinétique d'ordre 1 : $v_{D(E133)}(t) = k[E133](t)$

Donc :

$$-\frac{\mathrm{d}[E133](t)}{\mathrm{d}t} = k[E133](t)$$

Or d'après Beer Lambert : $\mathrm{A} = \epsilon\ell\ [\mathrm{E133}]$ avec $\epsilon\ell$ constant.

Donc :

$$-\frac{\mathrm{d}\left(\frac{A}{\epsilon\ell}\right)(t)}{\mathrm{d}t} = k\left(\frac{A}{\epsilon\ell}\right)(t)$$

Ce qui donne après simplification par $\epsilon\ell$:

$$-\frac{dA}{dt} = \mathrm{kA}$$

4. *En déduire quelle représentation graphique doit-on réaliser pour tester si la cinétique est d'ordre 1.

On peut donc tracer $-\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{dt}}$ en fonction de A.

5. *Quelle sera la modélisation à utiliser ? Comment remonter à la valeur de k ?

On peut modéliser par une fonction linéaire. Le coefficient directeur sera la valeur de k si l'ordre 1 est validé.

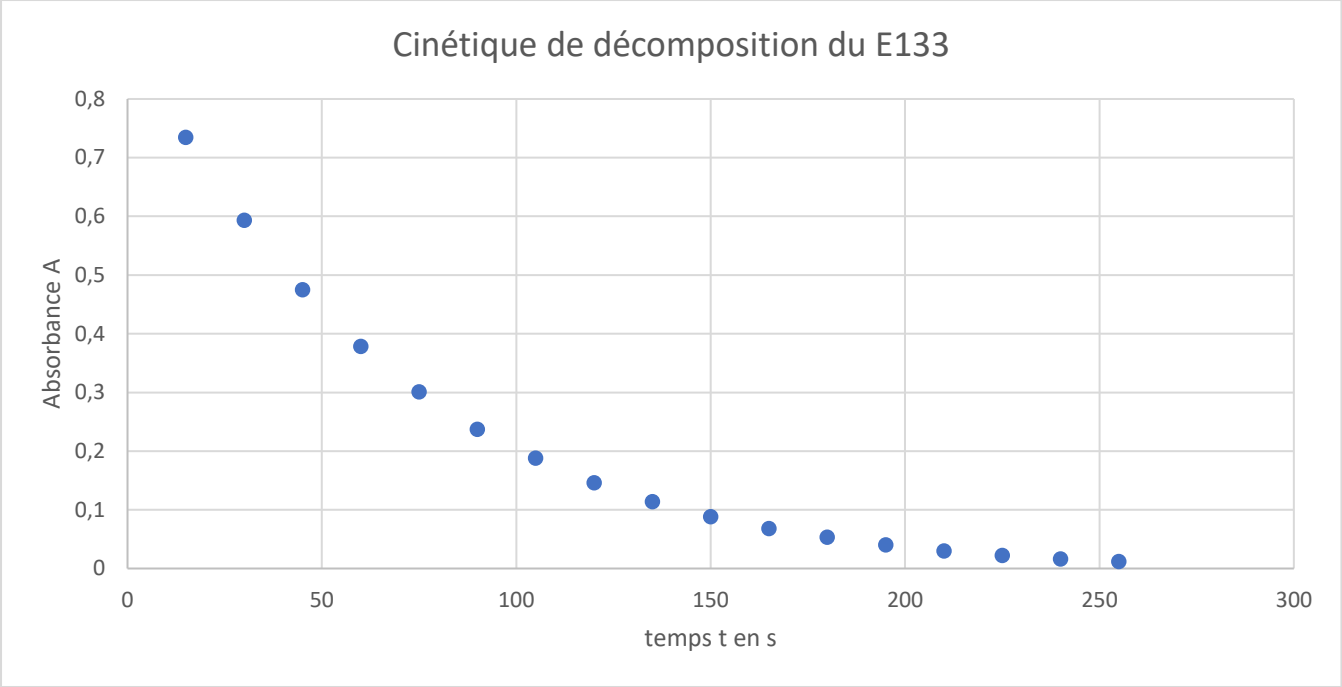
6. En utilisant la méthode du point milieu donner l'expression approximative de $-\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{dt}}\Big|_i$ au point i.

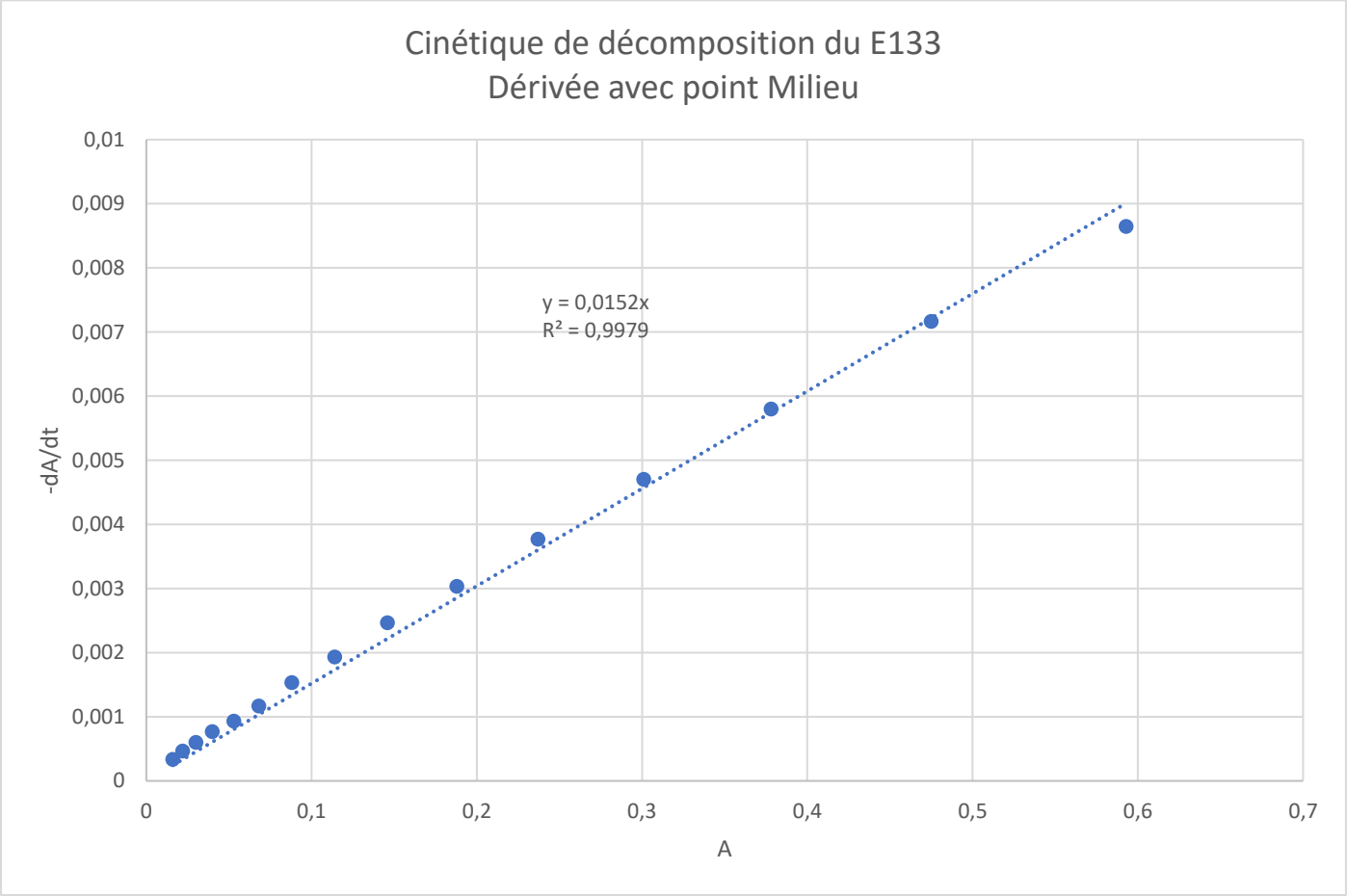
$$-\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{dt}}\Big|_i \approx -\left(\frac{A_{i+1} - A_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}\right)$$

7. Exploiter les mesures et répondre à la problématique.

La longueur d'onde de travail a été fixée à 629 nm correspondant au maximum d'absorbance à la concentration étudiée.

!!! Spectre d'absorbance à insérer !!!





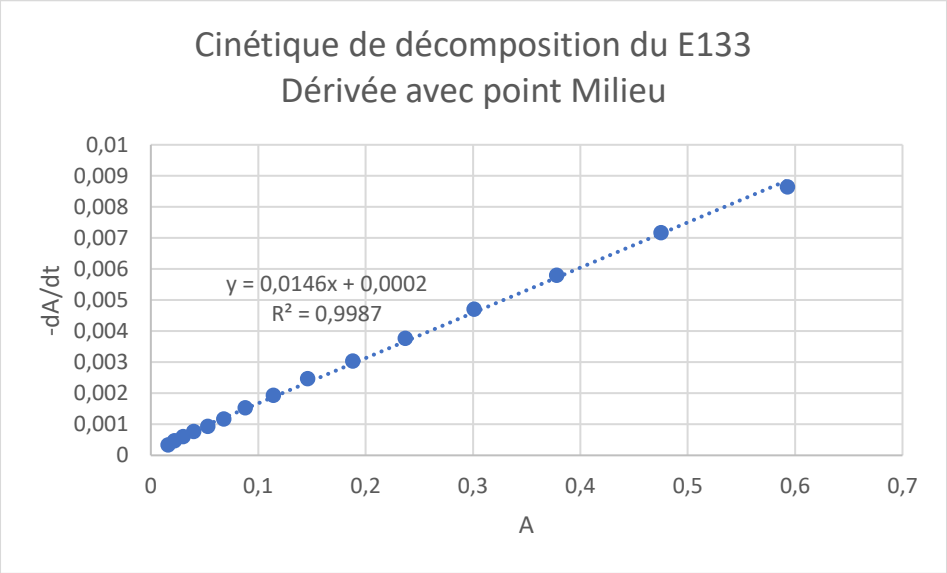
Les points semblent bien s'aligner sur une droite, la régression avec un fonction linéaire montre en effet que les deux grandeurs sont corrélées. On peut donc en première approximation valider l'ordre 1.

Cependant les points ne sont pas forcément aléatoirement répartis autour de la droite. Il semble y avoir une ordonnée à l'origine. Cela peut être dû au temps de réponse du spectrophotomètre lorsque l'absorbance varie fortement, de l'approximation de la dérivée, l'incertitude sur la calcul de la dérivée pour les faibles valeurs (on pourrait ne garder que les grandes valeurs…), la température qui n'est pas constante dans le spectrophotomètre, elle augment car « ça chauffe » ...

La modélisation par une fonction affine donne bien des points aléatoirement répartis autour de la droite. La cinétique d'ordre 1 peut être validée. La valeur de $k = 0{,}0152\ \mathrm{s}^{-1}$.

Avec une méthode Monté Carlo l'incertitude type $u(k) = 0{,}0002\ \mathrm{s}^{-1}$. En relatif $\frac{u(k)}{k} = 1{,}3\%$.

La précision du Spectrovio est annoncée inférieure à 1% pour $A = 1$. On a donc pris une distribution rectangulaire de demi largeur 0,01 pour toutes les valeurs d'absorbance.



8. Déterminer le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

Le temps de demi réaction est le temps au bout duquel la concentration initiale de E133 est divisée par 2 donc lorsque l'absorbance initiale est divisée par 2. Ici $t_{1/2} \approx 40$ s. Attention il manque la valeur de l'absorbance initiale. Mesure non faite.

III. Pour aller plus loin

9. Effectuer une dilution par 2 ou 2,5 de l'eau de javel et refaire l'expérience, il faudra prendre une durée d'acquisition de 10 minutes.

La réaction est plus lente.

10. Déterminer de nouveau le temps de demi réaction $t_{1/2}$(dilué).

Le temps de demi réaction ne change pas pour une cinétique d'ordre 1.

11. Conclure

La concentration des réactifs est un facteur cinétique.

IV. Pour aller encore plus loin (CPGE)

La méthode précédente pour déterminer l'ordre de la réaction s'appelle la méthode différentielle (celle du programme) on peut aussi utiliser une méthode intégrale.

12. La résolution de l'équation différentielle (1) donne la solution suivante :

$$A(t) = A_0 e^{-kt}$$

Avec A_0 absorbance à $t = 0$. Cette solution peut se réécrire sous la forme :

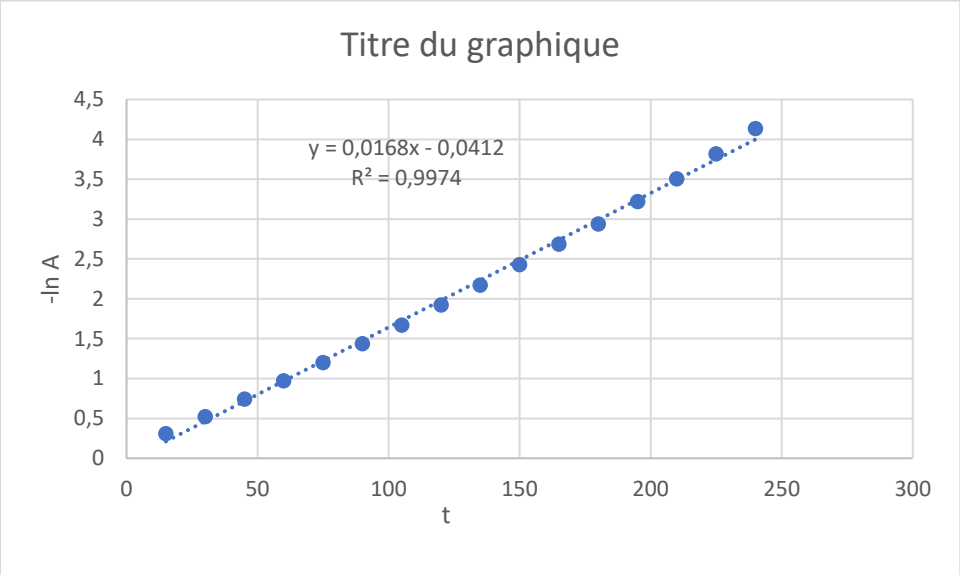
$$-\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = kt$$

Que peut-on tracer comme représentation graphique pour vérifier si la réaction est d'ordre 1 ?

On pourrait tracer $-\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right)$ en fonction du temps t.

Ci-dessous on a tracé $-\ln(A) = f(t)$ puisque la mesure de A_0 n'a pas été faite. La modélisation est donc faite par une fonction affine. L'ordonnée à l'origine $\ln(A_0)$ permet ainsi de remonter à $A_0 = 0{,}96$ ce qui semble cohérent.

L'aspect aléatoire autour de la droite est aussi discutable, les mêmes arguments sont avancés ici.



13. Mettre en œuvre la méthode intégrale et en déduire une valeur de k_{int} qu'il faudra comparer à la valeur obtenue avec la méthode différentielle.

Ici $k_{int} = 0{,}017\ \mathrm{s}^{-1}$

Références

[1] Sordalab. [En ligne]. Available: https://www.sordalab.be/RESSOURCES/documents/FR/GOYASPEC_-_TP3.pdf.

[2] F. Minéraux. [En ligne]. Available: https://www.france-mineraux.fr/nutrition/additifs-alimentaires/e133-bleu-brillant-fcf/.

[3] Wikipédia. [En ligne]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_de_Javel.