

Mode opératoire



a) Préparation de la solution d'érythrosine B

Introduire 15,0 mg (17 μmol) d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.² Diluer cette solution mère par un facteur 20 (5,0 mL de solution mère dans 95 mL d'eau distillée). Cette solution fille de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ sera notée S_1 par la suite. Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille S_1 entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

b) Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale^{3,4}

Prélever 2,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (dilution par un facteur 50). Prélever 10,0 mL de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL. Ajouter environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 15 % en masse⁵ et 5,0 mL d'acide éthanoïque à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéiser la solution puis procéder au dosage par une solution de thiosulfate de sodium à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite.

c) Suivi cinétique

Dans des béchers de 50 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4
$V_{\text{hypochlorite}} \text{ (mL)}$	3,0	5,0	8,0	10,0
$V_{\text{eau distillée}} \text{ (mL)}$	17,0	15,0	12,0	10,0

Verser la solution 1 dans un bécher de 50 mL puis ajouter rapidement 10,0 mL de la solution d'érythrosine B et mesurer. Déclencher le chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'érythrosine B et mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution puis suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 minutes).⁶ La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'onde fixée, correspondant au maximum d'absorption de l'érythrosine B (*déterminée dans la partie a*). Faire de même pour les trois autres solutions.

- 2 Cette solution a un fort pouvoir colorant : mettre des gants et manipuler proprement.
- 3 Les solutions d'hypochlorite de sodium sont conservées dans des récipients opaques pour éviter leur photodissociation induite par les rayons UV.
- 4 Cachau-Herrellat D., *Des expériences de la famille Réd-Ox*, De Boeck Université, 2010 ; pp. 391-394.
- 5 La concentration de cette solution n'a pas besoin d'être précise. Les ions iodure doivent juste être en excès.
- 6 Avec certains logiciels d'acquisition, il est possible de mesurer automatiquement l'absorbance d'une solution à intervalles de temps réguliers (mode « suivi cinétique »).

Remarque : Cette réaction de décoloration par de l'hypochlorite de sodium peut également être réalisée en remplaçant l'érythrosine B par du bleu brillant FCF (colorant alimentaire E133).⁷

Résultats expérimentaux

Le spectre UV-visible de la solution S_1 d'érythrosine B représenté sur la figure 1 ci-dessous présente un maximum d'absorption à 530 nm et un épaulement vers 490 nm.

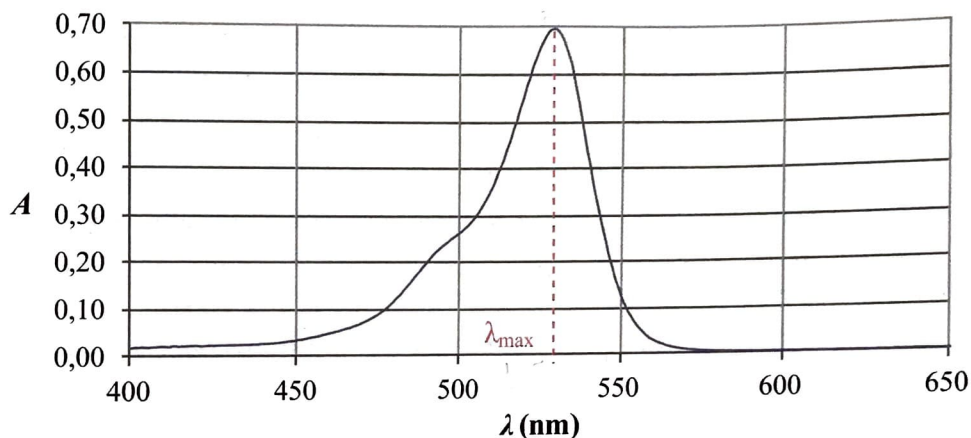


Figure 1 – Spectre UV-visible de l'érythrosine B dans l'eau

Lors du dosage de la solution d'hypochlorite, la décoloration a été observée pour un volume de thiosulfate de sodium de 15,8 mL.

Pour les solutions de 1 à 4 l'absorbance a été mesurée régulièrement toutes les 20 secondes. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

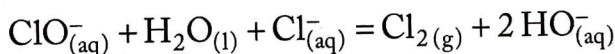
t_1 (s)	A_1	t_2 (s)	A_2	t_3 (s)	A_3	t_4 (s)	A_4
14	0,222	11,5	0,228	12	0,217	13,4	0,222
34	0,215	31,5	0,216	32	0,190	33,4	0,203
54	0,207	51,5	0,204	52	0,166	53,4	0,182
74	0,198	71,5	0,192	72	0,142	73,4	0,164
94	0,189	91,5	0,180	92	0,122	93,4	0,148
114	0,180	111,5	0,169	112	0,105	113,4	0,130
134	0,171	131,5	0,158	132	0,091	133,4	0,116
154	0,164	151,5	0,148	152	0,077	153,4	0,104
174	0,158	171,5	0,138	172	0,067	173,4	0,093

⁷ Arce J., Betancourt R., Rivera Y., Pijem J. *J. Chem. Educ.* 1998, 75 ; pp. 1142–1143.

t_1 (s)	A_1	t_2 (s)	A_2	t_3 (s)	A_3	t_4 (s)	A_4
194	0,152	191,5	0,129	192	0,058	193,4	0,083
214	0,146	211,5	0,120	212	0,049	213,4	0,074
234	0,140	231,5	0,112	232	0,042	233,4	0,066
254	0,134	251,5	0,105	252	0,036	253,4	0,060
274	0,128	271,5	0,098	272	0,032	273,4	0,053
294	0,123	291,5	0,092	292	0,028	293,4	0,047
314	0,117	311,5	0,085	312	0,024	313,4	0,042
334	0,111	331,5	0,079	332	0,021	333,4	0,037
354	0,106	351,5	0,074	352	0,019	353,4	0,033
374	0,101	371,5	0,069	372	0,017	373,4	0,030
394	0,097	391,5	0,064	392	0,015	393,4	0,027

Tableau 1 – Évolution de l'absorbance des solutions de 1 à 4 au cours du temps⁸

Remarque : À partir d'un certain temps, on remarque que l'absorbance augmente et que les solutions deviennent légèrement jaunes. Cela est dû à la rétrodismutation partielle des ions hypochlorite partiellement dissous en solution.

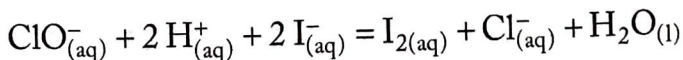


Interprétation

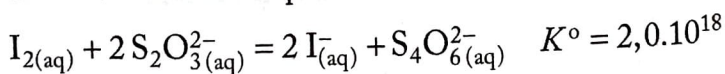
a) Titrage des ions hypochlorite

La solution d'hypochlorite de sodium est titrée selon la méthode de Bunsen consistant à faire réagir les ions hypochlorite ClO^- sur des ions iode I^- en milieu acide puis en titrant le diiode ainsi formé.

En présence d'iodure de potassium, les ions hypochlorite réagissent pour former du diiode et des ions chlorure selon :



Le titrage du diiode se fait ensuite par une solution de thiosulfate de sodium :



⁸ Les valeurs des temps t_i sont les valeurs corrigées (temps entre l'ajout de l'érythrosine B et la mesure de l'absorbance pris en compte).

À l'équivalence, il n'y a plus de diiode dans le bécher (disparition de la coloration jaune brun caractéristique⁹) et :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{consommé}} = 2 n_{\text{I}_2, \text{formé}}$$

Or, la réaction d'oxydoréduction entre les ions hypochlorite et les ions iode est quantitative. On a alors :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{consommé}} = 2 n_{\text{I}_2, \text{formé}} = 2 n_{\text{ClO}^-}$$

Soit, en notant V_{eq} le volume équivalent et V_0 le volume initial,

$$c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{eq}} = 2 c_{\text{ClO}^-} V_0$$

Ainsi en tenant compte du facteur de dilution initial, la concentration en ions hypochlorite dans la solution de départ, $c_{\text{ClO}^-}, \text{com}$ vaut :

$$c_{\text{ClO}^-}, \text{com} = 50 \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{eq}}}{2 V_0}$$

Application numérique

$$c_{\text{ClO}^-} = 1,98 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration de la solution commerciale en hypochlorite de sodium est de $1,98 \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui correspond bien à l'intervalle de concentration indiqué sur le flacon (10–15 % correspond à environ $1,4 - 2,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

b) Suivi cinétique

Lors de l'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium à la solution d'érythrosine B, il se produit une réaction d'addition nucléophile 1,6 de l'hypochlorite sur l'érythrosine B pour former l'énolate correspondant (voir Figure 2 ci-dessous).

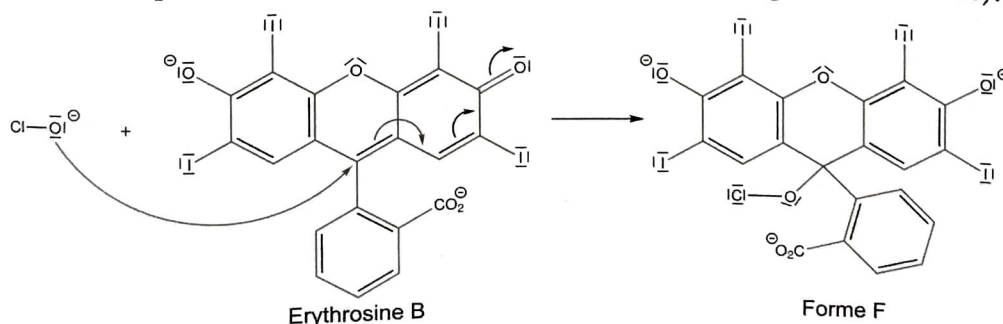


Figure 2 – Réaction des ions hypochlorite sur l'érythrosine B

⁹ On peut utiliser de l'empois d'amidon ou du thiodène pour mieux visualiser l'équivalence.

$$\epsilon^{528\text{nm}} = 8,2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Manipulation 7 Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

De plus, dans les solutions de 1 à 4, la concentration en ions hypochlorite est très supérieure à celle de l'érythrosine B. On considère alors que la concentration en ions hypochlorite c_{ClO^-} reste globalement constante au cours de l'étude cinétique : il s'agit de la méthode de dégénérescence de l'ordre (ou méthode d'Ostwald).

La loi de vitesse se réécrit :

$$v = k_{\text{app}} (c_{\text{érythrosine}})^{\alpha}$$

avec $k_{\text{app}} = k (c_{\text{ClO}^-})^{\beta}$ la constante de vitesse apparente

Afin de déterminer l'ordre partiel α , il faut faire une hypothèse sur cet ordre et la vérifier expérimentalement. Dans le tableau 2 ci-dessous sont rassemblés les cas où $\alpha = 0, 1$ ou 2 , avec $k'_{\text{app}} = (\epsilon l)^{1-\alpha} \times k_{\text{app}}$.

ordre partiel α	relation
0	$A = A_0 - k'_{\text{app}} \cdot t$
1	$\ln(A) = -k'_{\text{app}} \cdot t + \ln(A_0)$
2	$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k'_{\text{app}} \cdot t$

Tableau 2 – Évolution de l'absorbance en fonction de l'ordre partiel

Démonstration

La vitesse volumique de réaction, pour un réacteur fermé parfaitement agité, se définit comme :

$$v = - \frac{dc_{\text{érythrosine}}}{dt}$$

En utilisant l'expression issue de la dégénérescence de l'ordre, on en déduit que :

$$\frac{dc_{\text{érythrosine}}}{(c_{\text{érythrosine}})^{\alpha}} = k_{\text{app}} dt$$

Or, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c_{\text{érythrosine}}$$

D'où,

$$\frac{dA}{A^\alpha} = k'_{\text{app}} dt$$

avec $k'_{\text{app}} = (\epsilon l)^{1-\alpha} \cdot k_{\text{app}}$

En intégrant l'équation, on retrouve les résultats du tableau 2 p. 137.

En traçant $\ln(A)$ en fonction de t , on s'aperçoit que $\ln(A)$ est une fonction affine du temps (voir Figure 4 ci-dessous).¹¹

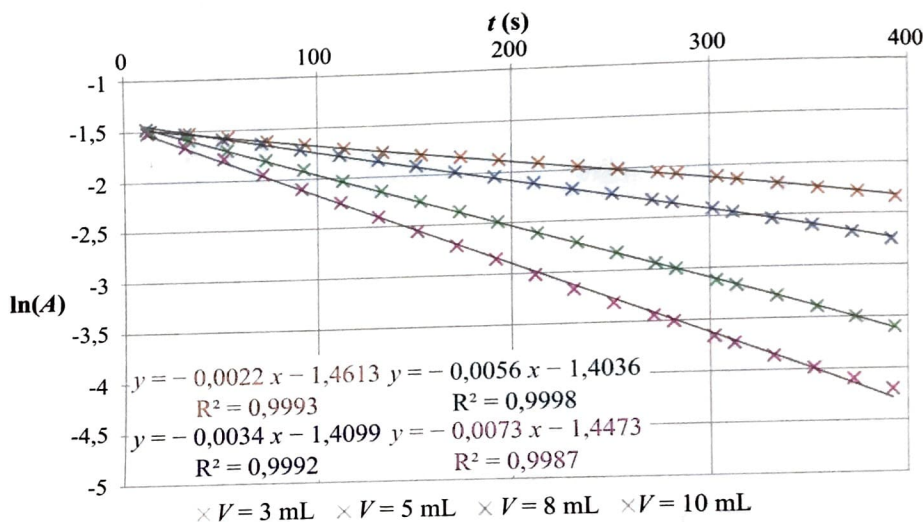


Figure 4 – Évolution du logarithme népérien de l'absorbance en fonction du temps

On en conclut donc que l'ordre partiel α par rapport à l'érythrosine B est égal à 1. De plus, à partir des équations des droites de régression linéaire, on peut en déduire les valeurs de $k_{\text{app}} = k'_{\text{app}}$ (coefficients directeurs des droites de régression).

Solution	1	2	3	4
c_{ClO^-} (mol.L ⁻¹)	0,0792	0,132	0,211	0,264
k_{app} (s ⁻¹)	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$5,61 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3 – Valeur de k_{app} pour les solutions de 1 à 4

¹¹ En traçant $A = f(t)$ et $A = f(1/t)$, l'évolution n'est pas linéaire. On vérifie donc que l'ordre partiel α n'est pas égal à 0 ou 2.

En traçant $k_{app} = f(c_{ClO^-})$ (voir Figure 5 ci-dessous) on remarque que k_{app} évolue linéairement avec la concentration en ions hypochlorite ClO^- .

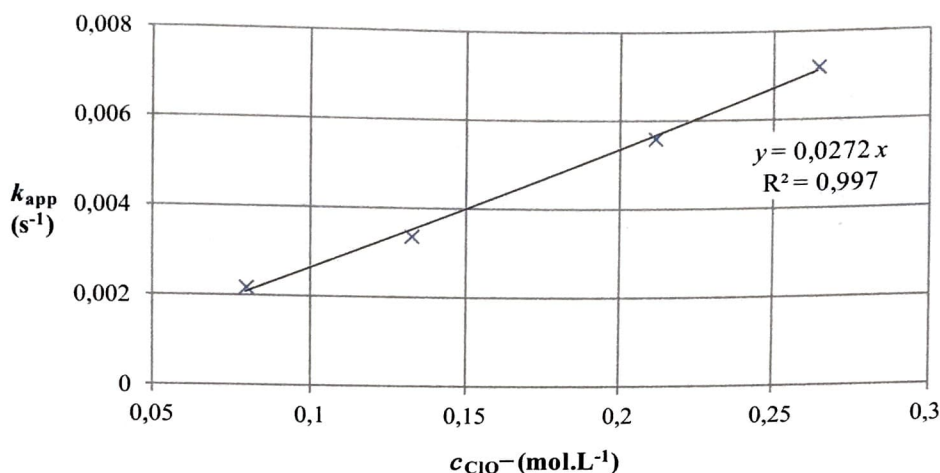


Figure 5 – Évolution de la constante cinétique apparente avec la concentration en ClO^-

Par conséquent, on en conclut que l'ordre partiel β par rapport aux ions hypochlorite est égal à 1. De plus, le coefficient directeur de la droite de régression linéaire permet d'accéder à la constante de vitesse k de la réaction.

$$k = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Finalement l'ordre global de la réaction ($\alpha + \beta$) est égal à 2, ce qui correspond bien à un mécanisme réactionnel bimoléculaire décrit dans la figure 2 p. 135.

Compléments culturels

L'érythrosine B est un colorant (E127) utilisé dans l'agroalimentaire et dans le domaine pharmaceutique.¹² C'est un colorant de la famille des azoïques qui peut être synthétisé par iodation de la fluoroscéine.

Il existe un grand nombre de colorants ; en voici quelques familles :

- ◆ les colorants azoïques présentant une double liaison $N=N$ comme le rouge cochenille (E120) ou l'azorubine (E122) ;
- ◆ les caroténoïdes comme le β -carotène ou la zéaxanthine ;

¹² L'érythrosine B est un composé apparenté à l'éosine : tous les atomes de brome ont été remplacés par des atomes d'iode.