

Étude cinétique en TP d'investigation

La décoloration du cristal violet

Résumé La démarche d'investigation, au cours de laquelle l'étudiant est amené à prendre des initiatives, lui permet de s'initier à une véritable démarche de recherche scientifique pour résoudre un problème posé. Cet article propose un TP d'investigation, qui a pour but de déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse de la réaction de décoloration du cristal violet en présence de soude. L'article explique le déroulement de cette activité d'investigation réalisée en deuxième année de CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles).

Mots-clés Enseignement, travaux pratiques, démarche d'investigation, cinétique, spectrophotométrie.

Abstract Kinetic study in lab investigation

An investigative approach, in which a student is asked to take initiative, allows him to learn a real scientific research approach to solve a problem. This paper presents the course of a lab investigation conducted in the second year of CPGE (« classe préparatoire aux grandes écoles »). This labwork aimed to determine the partial orders and the kinetic constant of purple crystal decoloration by sodium hydroxide.

Keywords Teaching, lab work, investigative approach, kinetic study, spectrophotometry.

Des TP d'investigation permettent aux étudiants de faire preuve d'initiative pour concevoir des méthodes de résolution, formuler et vérifier des hypothèses, observer des phénomènes expérimentaux et mettre au point des protocoles. Quelques exemples de travaux pratiques (TP) répondent à ces objectifs [1-2 et réf. citées].

Cet article propose un TP d'investigation dont le but est de déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse de la réaction de décoloration d'une solution de cristal violet en présence d'hydroxyde de sodium. Cette séance de 2 h, réalisée par des élèves de 2^e année de CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles), peut aussi être proposée à des étudiants de première année de CPGE ou de niveau comparable (L1 ou L2).

Déroulement de la séance

Détermination de l'ordre partiel par rapport au cristal violet

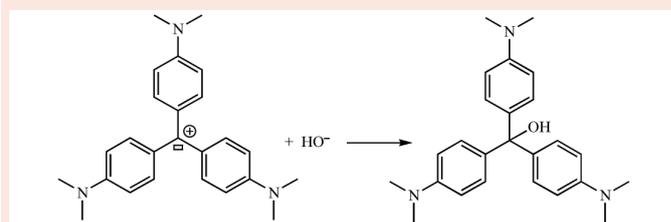
Le temps de prendre connaissance du sujet proposé (voir encadré 1), les groupes de quatre étudiants proposent un protocole expérimental basé sur la méthode de dégénérescence de l'ordre. Pour observer un ordre apparent α par rapport au cristal violet, les étudiants choisissent tous des volumes de solutions de soude et de cristal violet permettant un large excès d'ion hydroxyde.

Un groupe a réalisé quelques tests qualitatifs sur de petites quantités pour observer la rapidité de la réaction de décoloration, afin de pouvoir déterminer des volumes de solution à prélever adaptés à la durée de la séance. Ces étudiants remarquent qu'en mélangeant 1 mL de soude à 1 mol L⁻¹ et 1 mL de solution de cristal violet, la décoloration est trop rapide (quelques dizaines de secondes à 20 °C). Au contraire, un mélange équimolaire de soude à 0,01 mol L⁻¹ et de solution de cristal violet conduit à une décoloration trop lente (plus d'une demi-heure). Les étudiants optent alors pour une concentration initiale en soude intermédiaire, de l'ordre de 0,1 mol L⁻¹. Ce choix est validé par un dernier test qualitatif : l'addition de deux gouttes de soude à 1 mol L⁻¹ (soit environ

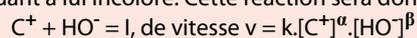
Encadré 1 - Énoncé proposé aux élèves

Cinétique de la décoloration du cristal violet

Le cristal violet (C₂₅H₃₀N₃⁺ Cl⁻, M = 407,5 g mol⁻¹) est un colorant utilisé pour le diagnostic lors d'examen bactériologiques. Il se décoloré en présence de soude selon la réaction suivante :



Le carbocation initial, noté C⁺ par la suite, est violet. L'alcool obtenu, noté I, est quant à lui incolore. Cette réaction sera donc notée :



On cherche à déterminer les ordres partiels α et β par rapport à C⁺ et HO⁻ respectivement. On dispose pour cela d'une solution de chlorure du cristal violet à 6,0 mg L⁻¹ (1,5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹), de soude à 0,010 mol L⁻¹ et de soude à 1,0 mol L⁻¹.

Tout le matériel présent au laboratoire du lycée est également disponible (liste non exhaustive : millivoltmètre, conductimètre, pH-mètre, spectrophotomètre, diverses électrodes, cellule de conductimétrie, tubes à essais, burette de 25 mL, fioles jaugées de 50 et 100 mL, pipettes jaugées de 1, 5, 10 et 20 mL, pipette graduée de 10 mL, erlenmeyers de 50 et 100 mL, béchers de 50 et 100 mL, verres à pied, entonnoirs, pipettes Pasteur, cuves pour spectrophotométrie, barreaux aimantés, agitateurs magnétiques, thermomètre, chronomètre, etc.).

1) Proposer une méthode précise (quantité des réactifs à introduire, puis méthode détaillée pour le suivi de la réaction) pour vérifier que l'ordre partiel vaut 1 par rapport à C⁺.

Appeler le professeur avant d'effectuer les manipulations.

2) Proposer ensuite une méthode précise pour déterminer l'ordre partiel par rapport à HO⁻ et estimer la constante de vitesse k de la réaction.

Appeler le professeur avant d'effectuer les manipulations.

3) Exploiter les résultats : déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse k de la réaction.

0,1 mL) à 1 mL de solution de cristal violet conduit à une décoloration totale au bout de quelques minutes.

Une majorité des groupes propose ensuite d'utiliser la pH-métrie ou la conductimétrie comme méthode de suivi, méthodes cependant incompatibles avec la très faible variation de la concentration en HO^- dans les conditions envisagées. La coloration du cristal violet, seule espèce colorée impliquée dans la réaction, incite finalement les étudiants à opter pour un suivi par spectrophotométrie. La réalisation du spectre d'absorption du cristal violet leur permet de préciser la longueur d'onde de travail ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$).

Ordre partiel α : manipulation et résultat

Une fois le premier protocole expérimental validé par le professeur, les étudiants de chaque groupe se partagent la suite du travail : manipulation à réaliser et élaboration du protocole permettant de déterminer l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde. Certains groupes s'aperçoivent à ce stade qu'ils ont choisi des conditions initiales inadaptées à la durée de la séance : la décoloration est parfois trop rapide, parfois trop lente. Après réflexion et discussion complémentaire avec le professeur, ils proposent une amélioration de leur protocole en changeant la concentration initiale de soude dans le mélange. L'encadré 2 donne trois exemples de protocoles envisagés et améliorés par les élèves pour la détermination de l'ordre partiel α par rapport au cristal violet. Les figures 1 et 2 représentent les courbes expérimentales $A = f(t)$ (absorbance en fonction du temps) obtenues pour ces trois protocoles.

Encadré 2

Quelques protocoles proposés par les étudiants

Proposition de protocole n° 1

Dans un bécher de 50 mL, introduire $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution de cristal violet à $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ prélevé à la pipette jaugée. Additionner, sous agitation, $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ de NaOH à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (prélevé à la pipette jaugée) et enclencher en même temps le chronomètre (ou démarrer l'acquisition des mesures dans le cas d'un spectrophomètre commandé par ordinateur). Après homogénéisation rapide, introduire à l'aide d'une pipette Pasteur le mélange réactionnel résultant dans la cuve de spectrophotométrie et relever l'absorbance (à 590 nm) toutes les minutes pendant 30 minutes environ.

Proposition de protocole n° 2

Procéder de la même manière que le protocole n° 1, mais avec $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de cristal violet à $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ et $V_2 = 1,0 \text{ mL}$ de NaOH à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Relever l'absorbance (à 590 nm) toutes les 5 ou 10 secondes pendant 3 à 5 minutes environ.

Proposition de protocole n° 3

À l'aide d'une pipette graduée, introduire environ $3,0 \text{ mL}$ de solution de cristal violet à $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ dans la cuve de spectrophotométrie. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter environ 4 gouttes de NaOH à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (compter le nombre exact de gouttes) et enclencher en même temps le chronomètre. Homogénéiser la solution à l'aide d'une autre pipette Pasteur, pour éviter d'ajouter des traces supplémentaires de soude. Relever l'absorbance à 590 nm toutes les 10 secondes pendant 3 minutes.

Après le suivi cinétique (complément)

Verser les solutions usagées dans un grand bécher (ou un verre à pied) et ajouter quelques mL de NaOH à 1 mol L^{-1} pour neutraliser totalement le cristal violet.

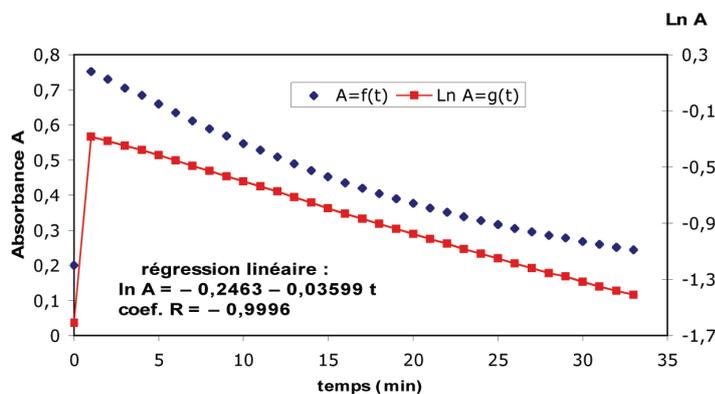


Figure 1 - Résultat expérimental $A = f(t)$ pour le protocole n°1 (cf. encadré 2) et tracé de $\ln A = g(t)$.

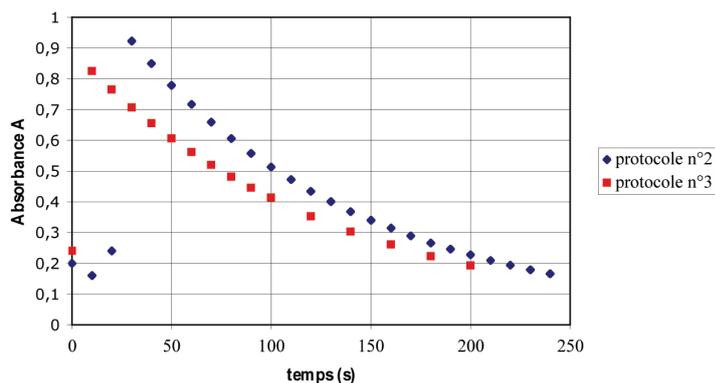


Figure 2 - Résultats expérimentaux $A = f(t)$ pour les protocoles n° 2 et 3 (cf. encadré 2).

Détermination de l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde

Dans un premier temps, la majorité des groupes propose d'utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre, en mettant cette fois-ci le cristal violet en large excès afin d'en déduire l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde. Cependant, la très faible concentration de la solution de cristal violet disponible ($1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) nécessite alors l'utilisation d'une solution de soude encore plus diluée, ce qui conduit *a priori* à un trop fort ralentissement de la réaction par rapport au premier protocole, pour laquelle la concentration initiale de soude est d'un ordre de grandeur supérieur à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. En effet, la vitesse de la réaction $v = k \cdot [\text{C}^+]^\alpha \cdot [\text{HO}^-]^\beta$ diminuerait alors, si $\beta > 0$, d'un facteur supérieur à 1000^β . Le même problème apparaît pour les groupes ayant proposé d'introduire les réactifs dans les proportions stœchiométriques afin de déterminer l'ordre global $\alpha + \beta$.

Quelques groupes choisissent judicieusement de rester en large excès d'ion hydroxyde, comme lors de la première manipulation, mais en modifiant la concentration initiale de soude. Comme la constante apparente k_{app} dépend de la concentration initiale en soude dans le mélange ($k_{\text{app}} = k \cdot [\text{HO}^-]_0^\beta$), le rapport des constantes apparentes entre deux expériences permet d'accéder à l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde, à condition que la température soit identique pour les deux expériences (condition à vérifier car la solution peut chauffer lors de l'acquisition dans le spectrophotomètre).

Résultats et exploitation

L'hypothèse d'ordre partiel $\alpha = 1$ est confirmée par le tracé de $\ln A = f(t)$ (quasi affine) et la constante apparente vaut environ $k_{\text{app}} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (opposée de la pente, cf. figure 1).

Tableau I - Conditions expérimentales et constantes cinétiques obtenues par les élèves.

Exp.	V _{cristal violet} (mL)	NaOH ajoutée	[C ⁺] ₀ (mol L ⁻¹)	[HO ⁻] ₀ (mol L ⁻¹)	T (°C)	k _{app} (s ⁻¹)	k = k _{app} /[HO ⁻] ₀ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
1	5,0	5,0 mL à 0,01 mol L ⁻¹	7,5 × 10 ⁻⁶	5,0 × 10 ⁻³	20 - 28	6,0 × 10 ⁻⁴	0,12
2	10,0	1,0 mL à 1 mol L ⁻¹	1,4 × 10 ⁻⁵	9,1 × 10 ⁻²	20 - 21,5	8,2 × 10 ⁻³	0,090
3	3,0	≈ 0,2 mL à 1 mol L ⁻¹	1,4 × 10 ⁻⁵	6,3 × 10 ⁻²	≈ 23	7,7 × 10 ⁻³	0,12
4	3,0	≈ 0,3 mL à 1 mol L ⁻¹	1,4 × 10 ⁻⁵	9,1 × 10 ⁻²	≈ 23	1,2 × 10 ⁻²	0,13
5	10,0	1,0 mL à 0,5 mol L ⁻¹	1,4 × 10 ⁻⁵	4,6 × 10 ⁻²	24 - 26	5,2 × 10 ⁻³	0,11
6	10,0	1,0 mL à 0,2 mol L ⁻¹	1,4 × 10 ⁻⁵	1,8 × 10 ⁻²	21 - 26	2,3 × 10 ⁻³	0,13

Le tableau I rassemble des exemples de volumes prélevés et de concentrations initiales choisis par différents groupes, ainsi que les valeurs des constantes apparentes mesurées.

En utilisant les résultats de deux manipulations pour des températures quasi-identiques, le rapport $\ln(k_{app\ 4}/k_{app\ 3})/\ln([HO^-]_4/[HO^-]_3)$ vaut $\beta = 1,1$, arrondi à la valeur entière $\beta = 1$. La constante cinétique k s'obtient alors à partir de la constante apparente : $k = k_{app}/[HO^-]_0 = 0,12\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ à 23 °C.

Le TP ainsi formulé permet d'inciter les étudiants à choisir des conditions expérimentales adaptées pour suivre la cinétique d'une réaction dans le temps imparti, de proposer des améliorations des protocoles envisagés après observation des premiers résultats expérimentaux, et enfin de déterminer les ordres partiels. Tous les groupes trouvent des ordres partiels $\alpha = 1$ et $\beta = 1$, ainsi qu'une constante cinétique k de l'ordre de $0,1\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ pour des températures comprises entre 20 et 28 °C.

Les auteurs remercient les élèves de PC du lycée Corneille de Rouen pour leur enthousiasme et le personnel du laboratoire pour sa disponibilité et son professionnalisme.

[1] Heinrich L., La synthèse de la dibenzalacétone : un exemple de TP d'investigation de chimie organique, *L'Act. Chim.*, **2012**, 367-368, p. 108, et *Le Bup*, **2013**, 107, p. 209.

[2] Heinrich L., Benaskar M., Titrages acido-basiques en TP d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2014**, 384, p. 38.

Laurent HEINRICH*, professeur de classes préparatoires, et **Mohammed BENASKAR**, technicien, au lycée Pierre Corneille de Rouen.

* heinrich.laurent@wanadoo.fr

