

CATALYSE MICELLAIRE

Buts du TP : - Etude de la cinétique de la réaction du cristal violet avec l'ion hydroxyde par spectrophotométrie d'absorption

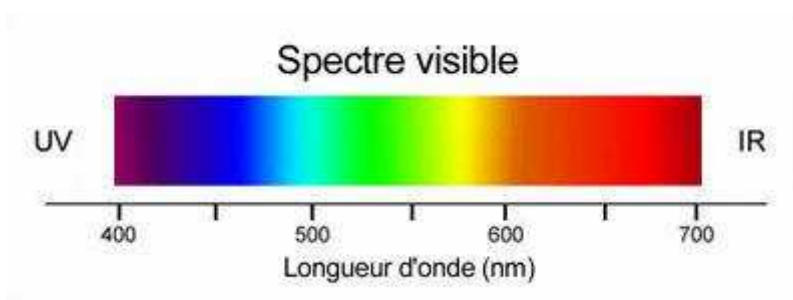
- Comparaison de divers tensioactifs catalyseurs suivant leur influence sur la vitesse de la réaction

- Accélération de la réaction par catalyse micellaire par le CTAB, un tensioactif anionique

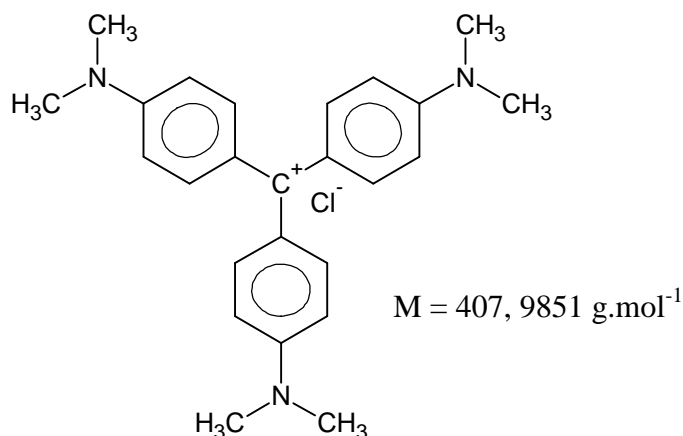
1 – Spectroscopie d'absorption du cristal violet :

1.1. Absorption de la lumière visible :

L'intérêt du composé étudié est son absorption dans le visible qui lui permet, d'une part, de servir d'indicateur coloré d'acidité, ayant lui-même un caractère acido-basique et, d'autre part, de diminuer l'intensité d'un faisceau lumineux incident proportionnellement à sa concentration.



En effet, son caractère acido-basique s'exprime par un changement de couleur. A pH supérieur à 2, il prend sa couleur violette et prédomine sous la forme déprotonée suivante :



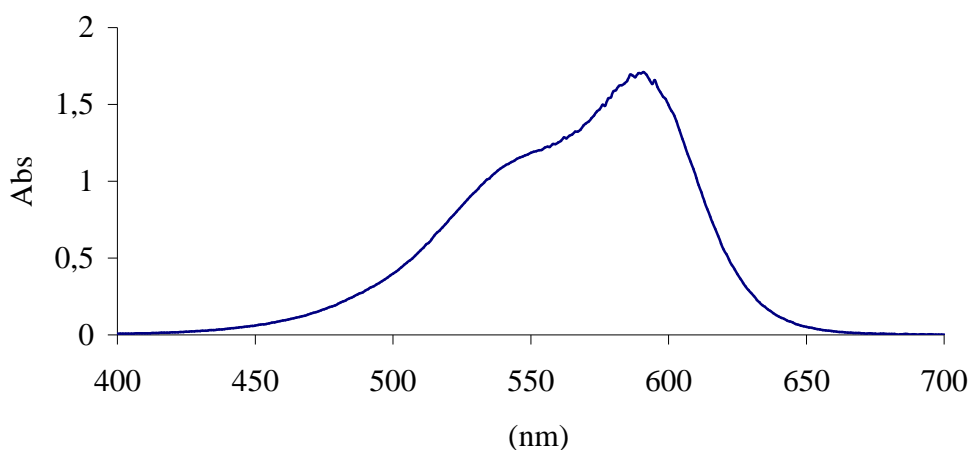
Des protons supplémentaires dans la solution et le cristal change de couleur. Un atome d'azote, donneur de doublet électronique (base de Lewis), peut alors partager un doublet avec un proton pour donner la couleur verte au cristal ; le partage de deux doublets au niveau de deux azote rend l'indicateur coloré jaune.

Pour l'étude, le cristal est utilisé uniquement sous sa forme déprotonnée violette. Ainsi le pH peut être maintenu élevé ($\text{pH} > 7$) et la réaction avec l'hydroxyde $V^+ + OH^- \rightarrow VOH$ peut engendrer un changement de couleur net, du violet à l'incolore.

L'absorption dans le visible permet aussi au composé violet de se rendre visible sur un spectre d'absorption. Il est donc détectable et même quantifiable grâce à un spectrophotomètre. On utilisera donc cette technique d'analyse pour suivre l'évolution de la réaction du cristal au cours du temps. Avant de faire cette étude, on commence par se concentrer sur cette absorption dans le visible, le comportement de la solution violette est mis en question.

Tout d'abord, quelle est la longueur d'onde à laquelle le composé va manifester le plus sa présence en absorbant ? Une solution de concentration $c = 6 \text{ mg.L}^{-1}$, un balayage d'un grand nombre de longueurs d'onde de 400 à 700 nm et le spectre d'absorption $A = f(\lambda)$ nous révèle la longueur d'onde d'absorbance maximum qui permettra de faire des mesures d'absorbance optimales en ce qui concerne la sensibilité.

Absorbance du cristal violet en fonction de la longueur d'onde incidente



On trouve : $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$

1.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert :

Ensuite, cette absorption suit-elle la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance A à la concentration c par un coefficient de proportionnalité unique ? On prépare alors une série d'étalons de différentes concentrations comme suit :

Concentration en violet	Volume de la fiole jaugée	Volume de prélèvement (pipette)
$c/2 = 3 \text{ mg/L}$	$(50 \pm 0,10) \text{ mL}$	$(25 \pm 0,03) \text{ mL}$
$c/4 = 1,5 \text{ mg/L}$	$(100 \pm 0,10) \text{ mL}$	$(20 \pm 0,02) \text{ mL}$
$c/8 = 0,75 \text{ mg/L}$	$(200 \pm 0,15) \text{ mL}$	$(25 \pm 0,03) \text{ mL}$
$c/10 = 0,6 \text{ mg/L}$	$(50 \pm 0,10) \text{ mL}$	$(5 \pm 0,02) \text{ mL}$

On peut remarquer qu'une des solutions a été mal préparée (peut-être une erreur sur la calculatrice) : la solution à $c/4$ est en réalité à $c/5$ c'est à dire 1,2 mg/L

Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon(\lambda).l.c$

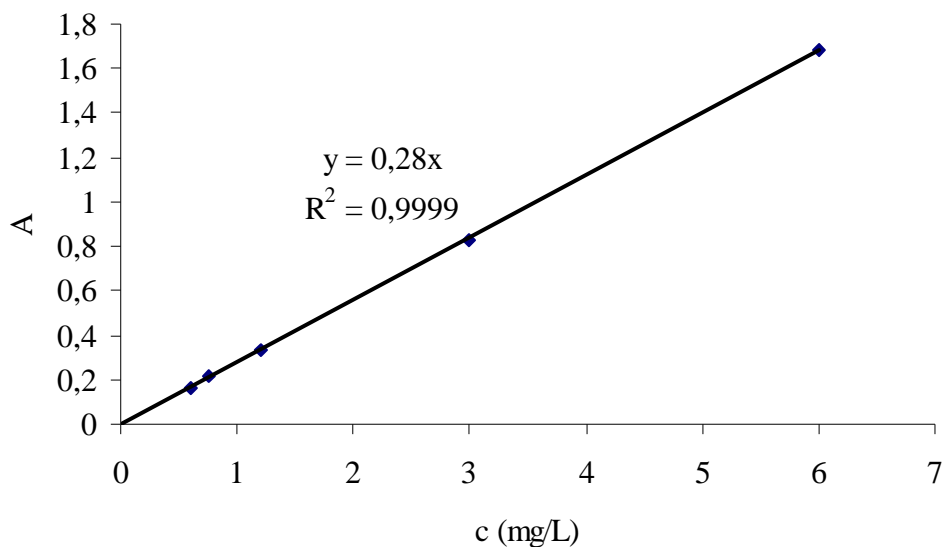
$\epsilon(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire du composé

l : longueur du trajet optique du faisceau dans le milieu absorbant exprimée par la largeur de la cuve en polystyrène (non absorbante à cette longueur d'onde) qui est de 1 cm

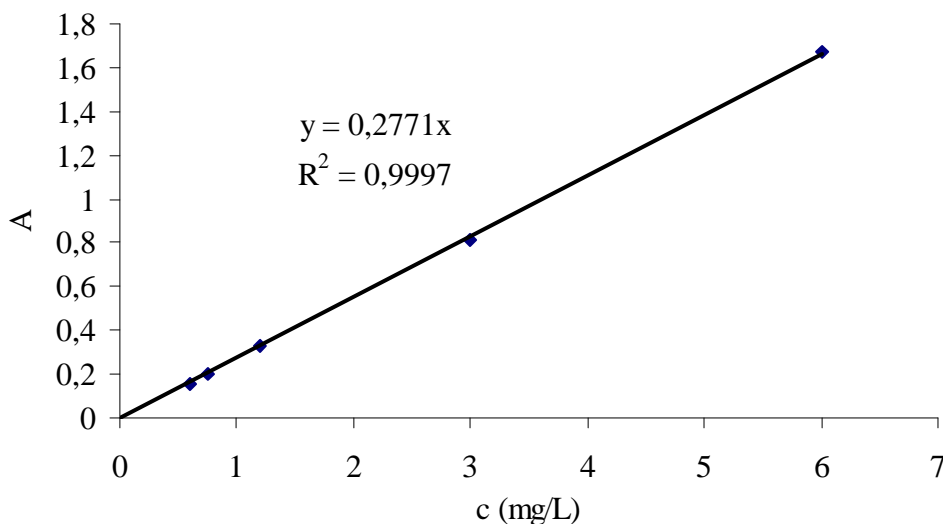
	Concentration (mg.L ⁻¹)	Absorbance 1 ^{er} essai	Absorbance 2 ^{ème} essai
Std 1	0,6	0,1604	0,1563
Std 2	0,75	0,214	0,2052
Std 3	1,2	0,3369	0,3263
Std 4	3	0,8302	0,8169
Std 5	6	1,6852	1,6722

Sauf cas de contamination des solutions, on suppose que l'absorbance est nulle en l'absence de cristal violet ($c = 0$) puisque le zéro a été fait au préalable

Droite d'étalonnage (1^o essai)



Droite d'étalonnage (2^o essai)



- Pour le premier essai, on a une pente de : $\varepsilon_{1m}(\lambda).l = 0,2800$
 Avec $l = 1 \text{ cm}$: $\varepsilon_{1m}(\lambda) = 0,2800 \text{ L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
 On souhaite obtenir un coefficient par unité molaire :
 $\varepsilon_1(\lambda) = \varepsilon_{1m}(\lambda) \times M(\text{cristal}) = 0,28003.10^3 \times 407,9851$
 $\underline{\varepsilon_1(\lambda) = 114,247.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}}$

- Pour le deuxième essai, on obtient de la même façon :
 $\varepsilon_2(\lambda) = 0,27708.10^3 \times 407,9851$
 $\underline{\varepsilon_2(\lambda) = 113,044.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}}$

1.3. Détermination du coefficient d'absorption moyen :

Pour accorder les deux valeurs mesurées, il faut prendre en compte les incertitudes qui accompagnent le tracé de la droite d'absorbance en fonction de la concentration.

On peut effectivement constater que la corrélation de la droite dépend de la préparation des solutions et de la mesure d'absorbance comme la loi de Beer-Lambert peut le démontrer :

$$A = \varepsilon(\lambda).l.c \quad \text{d'où : } \varepsilon(\lambda) = \frac{A}{l.c}$$

$$\Rightarrow \ln \varepsilon(\lambda) = \ln A - \ln c - \ln l$$

$$\Rightarrow d[\ln \varepsilon(\lambda)] = d(\ln A) - d(\ln c) - d(\ln l)$$

$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = \frac{dA}{A} - \frac{dc}{c} - \frac{dl}{l}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta l}{l} \quad \text{car on ne considère que la contribution positive pour}$$

déterminer une erreur maximale

$$\text{On néglige l'incertitude sur la longueur de la cuve : } \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta c}{c}$$

On prend une erreur sur la valeur mesurée de l'absorbance de 1 % et une erreur sur la concentration des solutions proportionnelle aux incertitudes sur la préparation des solutions.

Etant donné que la matière est conservée lors des dilutions : $n_{\text{initiale}} = n_{\text{finale}}$ d'où :

$$c = \frac{c_{\text{initiale}} \times V_{\text{pipette}}}{V_{\text{fiolle}}} \quad \Rightarrow \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta V_{\text{pipette}}}{V_{\text{pipette}}} + \frac{\Delta V_{\text{fiolle}}}{V_{\text{fiolle}}} + \frac{\Delta c_{\text{initiale}}}{c_{\text{initiale}}}$$

On néglige l'incertitude sur la concentration de la solution-mère car elle est relativement concentrée et, afin de ne prendre en compte que les plus fortes incertitudes, on choisit logiquement la solution à $c/10$ pour effectuer le calcul :

$$\frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta V_{\text{pipette}5}}{V_{\text{pipette}5}} + \frac{\Delta V_{\text{fiolle}50}}{V_{\text{fiolle}50}} = \frac{1}{100} + \frac{0,02}{5} + \frac{0,10}{50} = 0,016 \equiv 1,6 \%$$

On obtient : $\Delta\varepsilon_1(\lambda) = 0,016 \times 114,25.10^3$

$$\Delta\varepsilon_1(\lambda) = 1828 \quad \text{et : } \Delta\varepsilon_2(\lambda) = 1809$$

$$\begin{aligned} \text{D'où : } 114000-2000 < \varepsilon_1(\lambda) < 114000+2000 & \Rightarrow 112000 < \varepsilon_1(\lambda) < 116000 \\ 113000-2000 < \varepsilon_2(\lambda) < 113000+2000 & \Rightarrow 111000 < \varepsilon_2(\lambda) < 115000 \end{aligned}$$

Les deux domaines d'incertitudes se recouvrent entre 112000 et 115000 donc la valeur du coefficient d'absorption molaire du composé violet à 490 nm que l'on utilisera pour les calculs de concentrations sera :

$$\underline{\varepsilon(\lambda) = (113500 \pm 1500) \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}}$$

2 – Etude cinétique du violet cristallisé en milieu basique :

La réaction du cristal violet avec des hydroxydes est de la forme : $V^+ + OH^- \rightarrow VOH$

Etant donné que le produit est incolore donc n'absorbe pas la lumière visible, la réaction peut être suivie par spectroscopie visible à la longueur d'onde d'absorbance maximum de V^+ : $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$.

Théoriquement, l'évolution au cours du temps de la réaction est proportionnelle à la concentration en cristal violet à une constante de vitesse près et à un ordre partiel de vitesse n_V près ; la mesure de l'absorbance doit donc nous permettre de connaître l'évolution de la réaction au cours du temps. La concentration d'hydroxyde est aussi proportionnelle à la vitesse de la réaction à la constante de vitesse près, et à son ordre partiel de vitesse propre n_{OH} :

$$\begin{aligned} v_R &= -\frac{d[V^+]}{dt} = -\frac{d([V^+]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \\ v_R &= k \cdot ([V^+]_0 - x)^{n_V} \cdot ([OH^-]_0 - x)^{n_{OH}} \end{aligned}$$

2.1. Détermination de l'ordre partiel par rapport au cristal violet :

Afin de calculer les ordres partiels par rapport aux réactifs, on utilise la technique de la dégénérescence de l'ordre de la réaction, c'est à dire que l'on va agir sur la réaction pour que un des ordres partiels puisse s'effacer devant l'ordre partiel de l'autre réactif.

Pour cela, les concentrations des réactifs sont choisies de telle sorte à ce que la réaction n'agisse que sur une seule concentration, de préférence celle que l'on mesure. On va donc imposer : $[OH^-]_0 \gg [V^+]_0$, ce qui permet : $[OH^-]_0 \gg x$, et, comme souhaité :

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot ([V^+]_0 - x)^{n_V} \cdot [OH^-]_0^{n_{OH}}$$

$$\text{D'où : } \frac{dx}{([V^+]_0 - x)^{n_V}} = k' \cdot dt \quad \text{en posant : } k' = k \cdot [OH^-]_0^{n_{OH}}$$

On intègre pour obtenir $[V^+]$ exprimée en fonction du temps : $\int_0^x \frac{dx}{([V^+]_0 - x)^{n_V}} = k' \cdot \int_0^t dt$

Deux cas peuvent se présenter :

$$\bullet \quad n_V = 1 : -[\ln([V^+]_0 - x)]_0^x = k' \cdot t \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[V^+]_0}{[V^+]_0 - x}\right) = k' \cdot t$$

En posant $[V^+]_0 - x = [V^+]$:

$$t = \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{[V^+]_0}{[V^+]} \right)$$

• $n_V \neq 1$: $\frac{1}{n_V - 1} \left[\frac{1}{[V^+]_0 - x} \right]_0^x = k' t \Rightarrow \frac{1}{n_V - 1} \left(\frac{1}{[V^+]^{n_V - 1}} - \frac{1}{[V^+]_0^{n_V - 1}} \right) = k' t$

D'où :

$$t = \frac{1}{k' \cdot (n_V - 1)} \left(\frac{1}{[V^+]^{n_V - 1}} - \frac{1}{[V^+]_0^{n_V - 1}} \right)$$

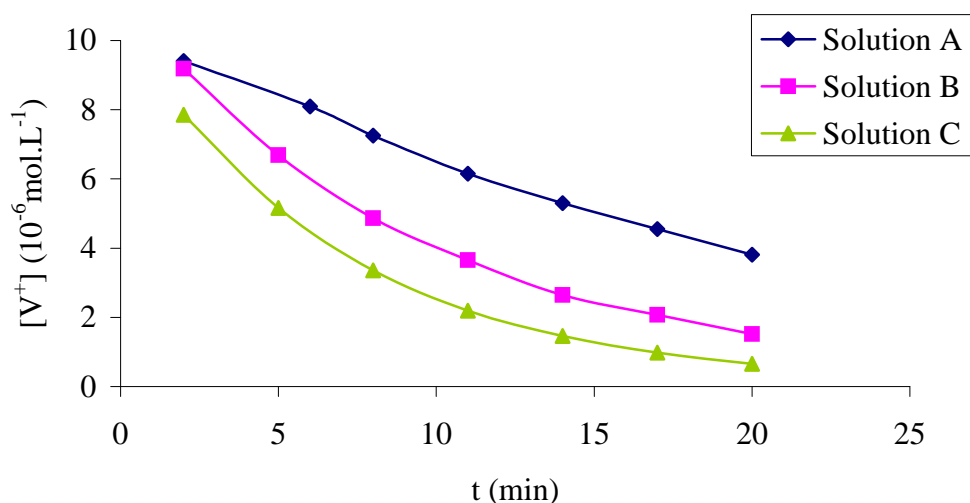
Connaissant la théorie cinétique qui régit la réaction dans le cas d'une dégénérescence de l'ordre de la réaction, on peut commencer par faire la jonction entre la concentration en cristal et l'instant de la réaction. Pour cela, on impose une concentration en hydroxyde largement supérieure à la concentration en cristal violet :

	Cristal ($30 \text{ mg.L}^{-1} \Leftrightarrow 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)		Eau distillée	NaOH ($0,1 \text{ M}$)	
Solutions	Volume (mL)	$[V^+]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Volume (mL)	Volume (mL)	$[\text{OH}^-]_0 \text{ (M)}$
A	20	$1,47 \cdot 10^{-5}$	75	5	0,005
B	20	$1,47 \cdot 10^{-5}$	70	10	0,010
C	20	$1,47 \cdot 10^{-5}$	65	15	0,015

Après mise en solution des deux réactifs, le milieu réactionnel est, le plus rapidement possible, introduit dans une cellule de mesure d'absorbance. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, l'absorbance est ainsi mesurée et convertie en concentration en cristal violet grâce au coefficient d'absorbance déterminé précédemment $\epsilon(\lambda) = 113500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Temps (min)	2	6	8	11	14	17	20
A (Sol A)	1,068	0,918	0,823	0,698	0,602	0,516	0,433
$[V^+]_A \text{ (} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}\text{)}$	9,41	8,09	7,25	6,15	5,30	4,55	3,81
Temps (min)	2	5	8	11	14	17	20
A (Sol B)	1,043	0,759	0,553	0,414	0,301	0,235	0,173
$[V^+]_B \text{ (} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}\text{)}$	9,19	6,69	4,87	3,65	2,65	2,07	1,52
Temps (min)	2	5	8	11	14	17	20
A (Sol C)	0,891	0,586	0,381	0,249	0,166	0,111	0,075
$[V^+]_C \text{ (} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}\text{)}$	7,85	5,16	3,36	2,19	1,46	0,978	0,661

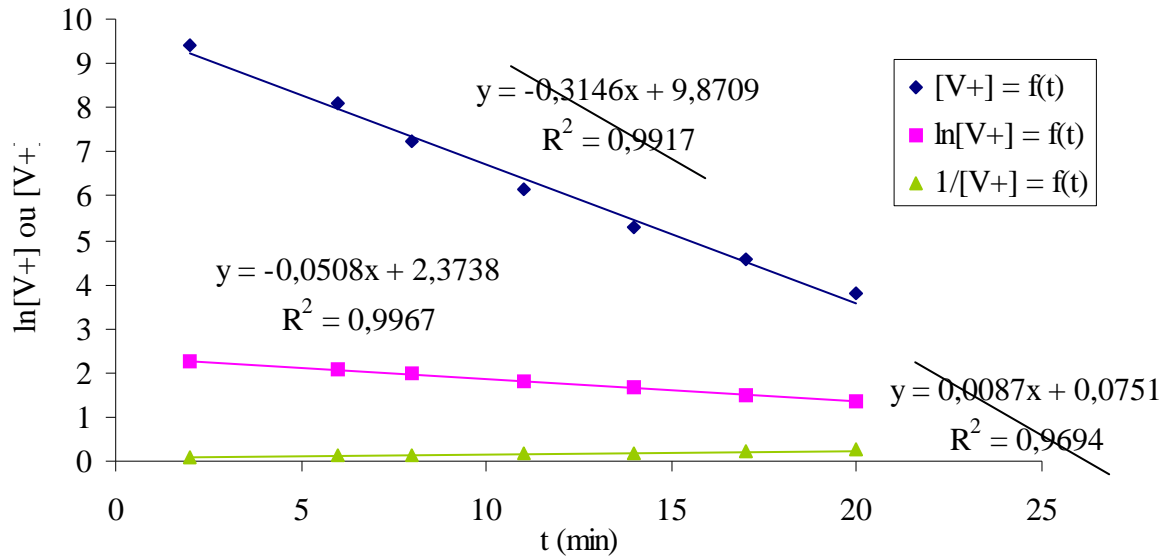
Evolution de la réaction au cours du temps



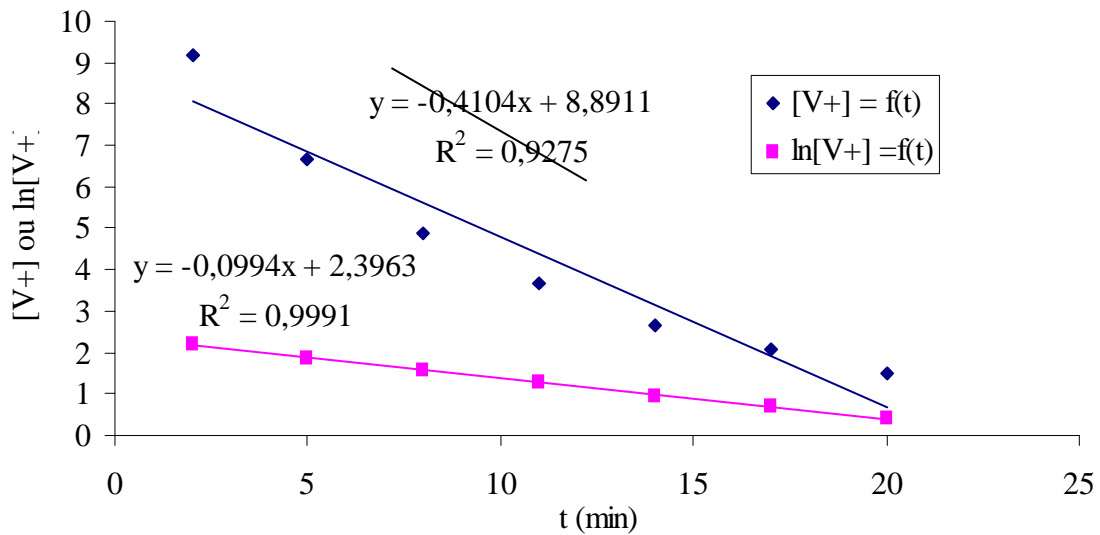
Les résultats ainsi présentés ne nous permettent pas de conclure sur les ordres partiels de la réaction.

On teste donc les relations possibles entre la concentration en cristal et le temps. L'objectif est d'obtenir une combinaison linéaire permettant de conclure sur l'ordre par rapport au cristal violet :

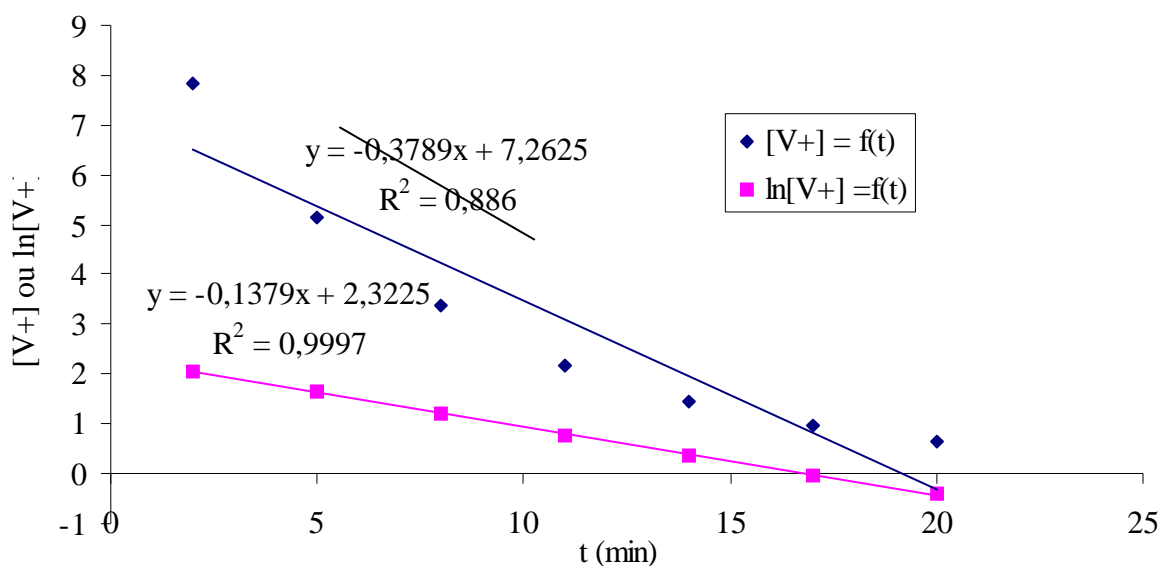
Différentes relations linéaires possibles pour la solution A



Différentes linéarisations possibles pour la solution B



Différentes relations linéaires possibles pour la solution C



En comparant les coefficients de corrélation des courbes, on constate que la corrélation est maximale en traçant la droite $\ln[V^+] = f(t)$. Ce type de comportement d'un réactif amène à lui attribuer un ordre partiel de 1 : $n_V = 1$.

L'ordre, dans la loi cinétique d'une réaction, est un nombre entier ; il ne peut donc prendre que des valeurs exactes. Des incertitudes sur la pente de la représentation linéaire pourraient être déterminées mais elles nécessiteraient beaucoup de calculs en partant de cas fastidieux et aboutiraient, dans la logique, à obtenir un domaine d'incertitudes comprenant une exactitude du comportement linéaire de $\ln[V^+] = f(t)$.

2.2. Détermination de l'ordre partiel par rapport à l'hydroxyde :

$n_V = 1$, ce qui correspond à la relation cinétique : $\ln[V^+] = \ln[V^+]_0 - k't$

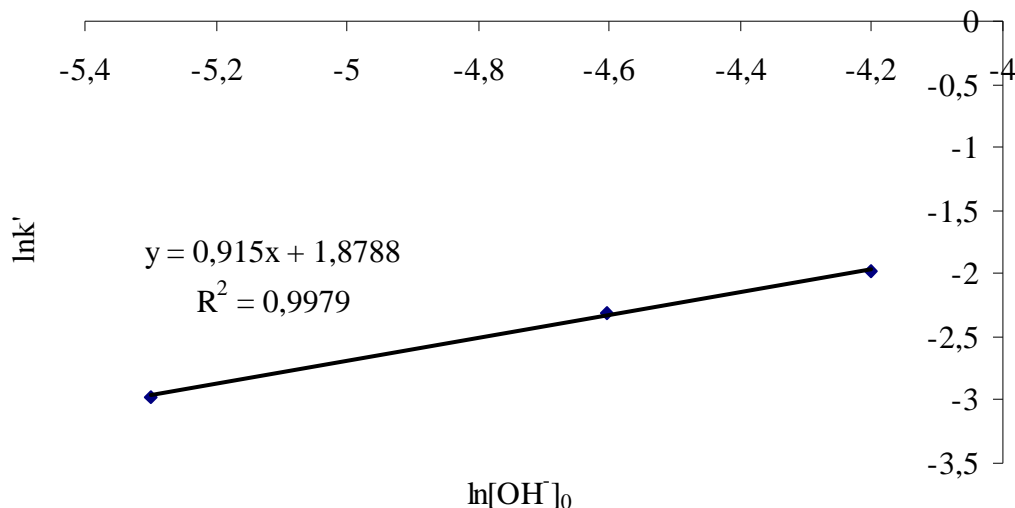
L'ordre de la réaction est dégénéré en raison de la non-intervention de l'ordre partiel par rapport à l'hydroxyde dans la relation cinétique. En effet, cet ordre est compris dans le terme constant k' par la relation : $k' = k \cdot [OH^-]_0^{n_{OH}}$

D'où : $\ln k' = n_{OH} \times \ln[OH^-]_0 + \ln k$

On a donc une relation linéaire entre $[OH^-]_0$ et k' qui peut être extraite des droites $t = f(\ln[V^+])$ par leur pente : $-k'$

	$k' \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\ln k'$	$[OH^-]_0$	$\ln[OH^-]_0$
A	0,050847	-2,9789	0,005	-5,298
B	0,099439	-2,3082	0,010	-4,605
C	0,137898	-1,9812	0,015	-4,200

Proportionnalité entre la constante de vitesse de réaction k' et la concentration en hydroxyde



On obtient ainsi : $n_{\text{OH}} = 0,9150 \equiv 1$ et $k = 1,8788 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} = 0,03131 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Comme l'autre ordre, l'erreur sur la valeur de l'ordre partiel par rapport à l'hydroxyde serait fastidieux et ne nous est pas d'une extrême nécessité ; nous nous contenterons de noter les incertitudes sur les constantes du graphique, calculées par Excel sur les bases de la corrélation linéaire :

$$\Delta n_{\text{OH}} = 0,0422 \quad \text{et} : \quad \Delta k = 0,199 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\text{d'où} : \quad n_{\text{OH}} = (0,92 \pm 0,05) \quad \text{et} : \quad k = (0,031 \pm 0,004) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

L'ordre globale de la réaction est de deux, par conjugaison des ordres partiels des réactifs.

3 – Catalyse micellaire de la réaction :

La réaction est limitée par sa vitesse. On fait donc appel à un catalyseur, espèce qui est capable de modifier la vitesse de la réaction thermodynamiquement possible de façon inhibitrice ou accélératrice, sans modifier les variables thermodynamiques (rendement identique en sa présence ou en son absence), et en se régénérant à la fin de la réaction (absent du bilan global de la réaction).

Il existe de multiples catalyseurs mais chaque catalyseur a une action sur certaines réactions seulement. Il est donc nécessaire de choisir un catalyseur spécifique à la réaction considérée. Le choix du catalyseur se fait durant une étude qualitative de comparaison d'activité catalytique de composés de natures différentes. Cependant, pour notre TP, on suppose que les tensioactifs et plus particulièrement le CTAB ont une activité sur la réaction

du cristal violet et on étudiera donc la catalyse micellaire par le CTAB. Tout d'abord, un petit explicatif de ce que l'on entend par tensioactif.

3.1. Tensioactif :

Un tensioactif est défini comme un composé dont la combinaison queue apolaire hydrocarbonée, tête polaire donne un caractère double hydrophobe, hydrophile. Dans une solution, à l'équilibre, il est présent à la surface de la couche limite, la tête dans l'eau et la queue hors de l'eau. Il peut ainsi recouvrir la surface de la couche limite de la solution proportionnellement à sa concentration molaire dans la solution. Cela provoque une diminution de la tension de vapeur de la solution qui permet à des bulles de se former sous les tensioactifs.

Si l'on augmente la concentration du tensioactif au seuil de la concentration micellaire critique, il n'a plus la possibilité de loger sa queue hors de la solution aqueuse, la surface de la solution étant saturée par lui-même. Toutes les molécules de tensioactif se regroupent alors autour de leur propre queues en s'agrégeant dans des micelles, sorte de fleurs aux pétales polaires et au bourgeon apolaire. Des micelles se forment ainsi dans toute la solution et donnent des propriétés particulières au mélange alors micro-hétérogène telles que l'absorption de la lumière ou l'adsorption de composés hydrophobes à la surface des micelles.

Cette dernière propriété est utilisée pour la catalyse de certaines réactions comme celle étudiée dans ce TP ; cette catalyse nécessite, en effet, un caractère apolaire sur au moins un des réactifs, donné par les cycles aromatiques pour le cristal violet.

3.2. Expérience qualitative :

On effectue donc une expérience qualitative succincte du catalyseur à l'intérieur de tubes à essai ; 5 tubes sont remplis à volumes égaux d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol.L⁻¹ et de cristal violet à 10^{-5} mol.L⁻¹ et on prépare aussi 5 autres tubes témoins dans lesquels l'hydroxyde est remplacé par de l'eau distillée. Les solutions d'hydroxyde et de cristal violet ont été préparées auparavant dans des fioles de 250 mL à partir de CV $5 \cdot 10^{-4}$ M et de NaOH 0,1 M.

A chaque tube, on ajoute quelques spatules de solides de natures différentes. Après agitation, le milieu est assez homogène pour que la réaction s'y produise et l'hydroxyde introduit alors lance la réaction. On observe au fur et à mesure du temps une disparition progressive de la couleur violette indiquant le déroulement de la réaction. On note le temps que mettent chaque tube à perdre leur couleur. Le tableau suivant montre l'état de chaque tube à essai :

Tube n°	1	2	3	4	5
Solide	Φ	SDS	CTAB	SDS+NaCl	CTAB+NaCl
Durée de décoloration	80 min	++ de 106 min	11 min 30 s	+ de 106 min	23 min 50 s

SDS : Dodécylsulfate de sodium C₁₂H₂₅SO₄⁻Na⁺ (tensioactif anionique)

CTAB: Bromure de hexadécyltriméthylammonium C₁₆H₃₃N(CH₃)₃⁺Br⁻ (tensioactif cationique)

On remarque que le CTAB est manifestement un promoteur de la réaction car il augmente la vitesse de réaction, tandis que le SDS est un inhibiteur car il diminue la vitesse.

Ce peut être dû à l'affinité ionique entre l'anion hydroxyde et la partie ionique du tensioactif ; un tensioactif anionique tel que le SDS repousserait le réactif anionique tandis qu'un tensioactif cationique attirerait le réactif anionique.

Le sel a un effet sur la vitesse de la réaction mais il ne catalyse pas la réaction ; il a un effet sur l'accélération de la catalyse, en agissant peut-être sur la solubilité du tensioactif ionique : le sel augmente la force ionique I de la solution donc diminue le coefficient d'activité γ de la partie ionique du tensioactif, ce qui a pour effet d'augmenter la solubilité s de la partie ionique du tensioactif et donc de diminuer la surface spécifique d'absorption du tensioactif. On rappelle la signification de la constante de solubilité d'un composé ionique : $K_S = \gamma_+ \cdot \gamma_- \cdot s_+ \cdot s_-$.

3.3. Expérience quantitative :

Dans cette partie, nous allons rechercher les influences de la concentration en CTAB sur cette accélération et nous tenterons d'attribuer une loi cinétique à cette réaction catalysée.

Tout d'abord, nous préparons six solutions de cristal violet contenant chacune du CTAB à des concentrations différentes. L'hydroxyde de sodium est ensuite ajouté pour démarrer la réaction.

On prépare donc : - une solution de NaOH à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (10 mL de NaOH à 0,1 M dans une fiole de 500 mL)

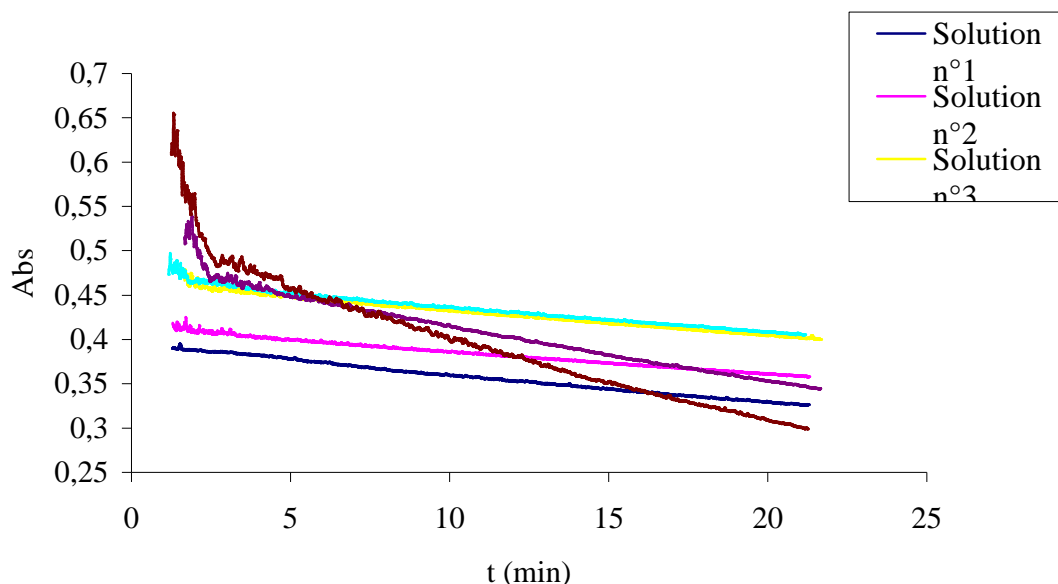
- six solutions de cristal violet à $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (1 mL de cristal violet à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans des fioles de 50 mL) contenant du CTAB à différentes concentrations

Solution n°	1	2	3	4	5	6
Masse (mg)	0	14,0	18,4	36,6	91,4	182,5
[CTAB] (mg.L^{-1})	0	0,70	0,92	1,83	4,57	9,125

Les six solutions agitées sont versées, l'une après l'autre, dans un erlenmeyer de 250 mL. 50 mL d'hydroxyde de sodium à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ préparé précédemment sont ajoutés à la solution de tensioactif puis le mélange est agité pour permettre à la réaction de s'amorcer et pour mettre en contact réactifs et catalyseur.

Le milieu réactionnel est versé dans une cuve en plastique afin de suivre l'évolution de la réaction par spectrophotométrie d'absorption du rayonnement visible du cristal violet.

Spectrophotométrie au cours du temps

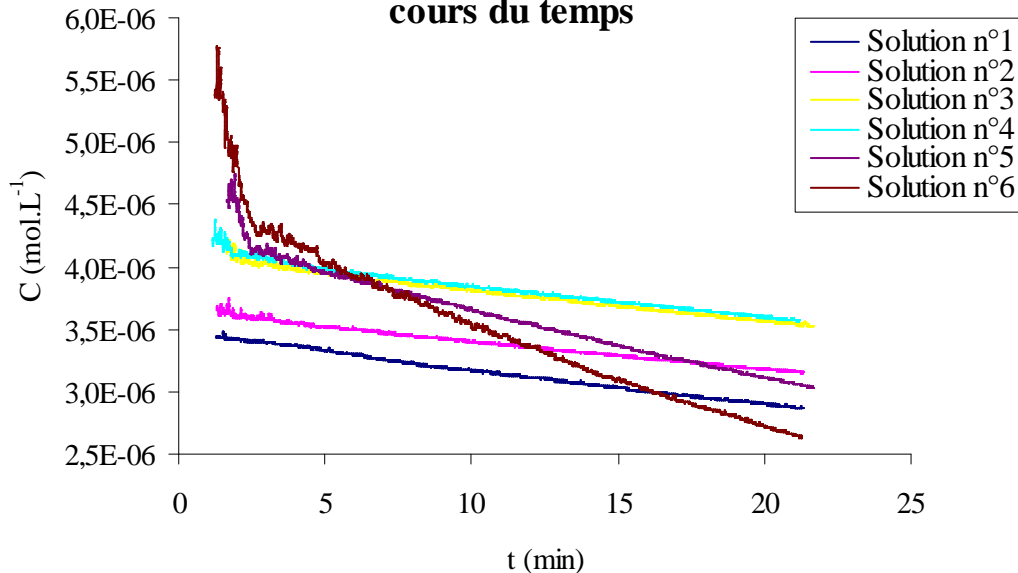


$$A = \varepsilon(\lambda).l.[\text{CTAB}]$$

$$\text{D'où : } [\text{CTAB}] = A / \varepsilon(\lambda).l$$

$$\text{avec } \varepsilon(\lambda) = 113500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Evolution de la concentration en cristal violet au cours du temps



Au moment du mélangeage, on observe une forte diminution de la concentration en cristal violet à cause de la facilitation de la rencontre entre les réactifs. La diminution est atténuée par la présence de tensioactif ; le tensioactif empêche peut-être la rencontre entre les deux réactifs en rencontrant lui-même le cristal violet.

Dès lors que la diffusion forcée ou plus simplement l'agitation est stoppée, la réaction trouve son équilibre cinétique et la vitesse de réaction devient constante ; nous avons donc relevé les vitesses de réaction dans la seconde partie de la courbe. Cette partie est linéaire en raison de l'absence de la dégénérescence de l'ordre par rapport à l'hydroxyde contrairement au début du TP :

Solution n°	1	2	3	4	5	6
[CTAB] (mg.L ⁻¹)	0	0,70	0,92	1,83	4,57	9,125
Coef.Dir. (10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	-2,8867	-2,3144	-2,5781	-2,8103	-5,5462	-8,5824
Coefficient de corrélation r ²	0,9964	0,9964	0,9957	0,9967	0,9981	0,9953
Vitesse $-\frac{d[V^+]}{dt}$ (10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	4,811	3,857	4,297	4,244	9,345	14,304
$\Delta(\text{coef.dir.})$ (10 ⁻¹¹ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	1,6	1,3	1,6	1,4	2,4	6,0
$\Delta\left(-\frac{d[V^+]}{dt}\right)$ (10 ⁻¹³ mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	2,7	2,2	2,6	2,4	4,0	1,0

$$v = -\frac{d[V^+]}{dt}$$

L'incertitude sur les vitesses est calculée grâce à la fonction « droitereg » sur Excel et montre une erreur sur les vitesses très minimales par rapport à la valeur des vitesses (0,1%).

On observe une augmentation de la vitesse de la réaction avec la concentration en CTAB à partir de concentrations en CTAB comprises entre 1,83 et 4,57 mg.L⁻¹. Le CTAB sous forme micellaire est donc vraiment un catalyseur accélérateur pour cette réaction.

Cette vitesse est fonction de la constante de vitesse de la réaction, on peut donc établir une loi cinétique exprimant la concentration en cristal au cours du temps :

$$v_R = \frac{dx}{dt} = k \cdot ([V^+]_0 - x)^{n_v} \cdot ([OH^-]_0 - x)^{n_{oh}}$$

L'ordre de la réaction reste identique après l'ajout du catalyseur, seule la constante de vitesse est modifiée.

$$\Rightarrow \frac{dx}{([V^+]_0 - x)([OH^-]_0 - x)} = k \cdot dt$$

$$\text{or : } \frac{1}{([V^+]_0 - x)([OH^-]_0 - x)} = \frac{1}{[OH^-]_0 - [V^+]_0} \cdot \left(\frac{1}{[V^+]_0 - x} - \frac{1}{[OH^-]_0 - x} \right)$$

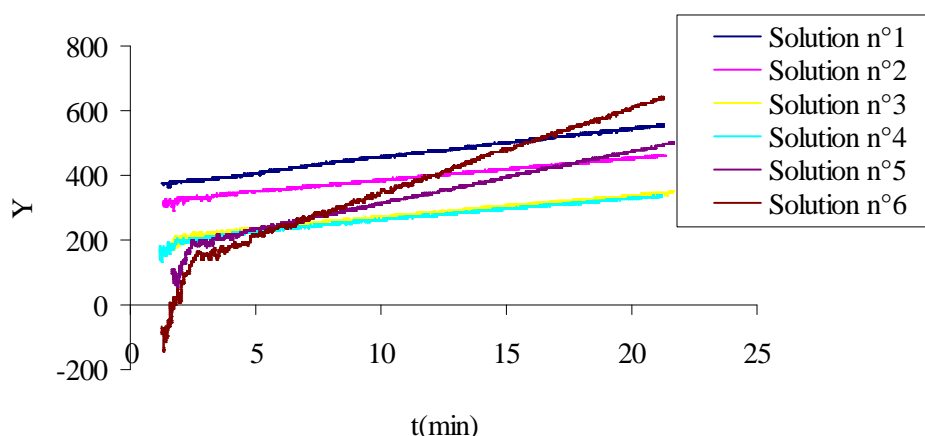
$$\text{D'où : } \frac{1}{[OH^-]_0 - [V^+]_0} \cdot \left(\int_0^x \frac{dx}{[V^+]_0 - x} - \int_0^x \frac{dx}{[OH^-]_0 - x} \right) = k \cdot \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[OH^-]_0 - [V^+]_0} \cdot \left(\ln \frac{[V^+]_0}{[V^+]_0 - x} + \ln \frac{[OH^-]_0 - x}{[OH^-]_0} \right) = k \cdot t$$

$$\Rightarrow \left[[OH^-]_0 - [V^+]_0 \right] \ln \left(\frac{[OH^-]_0 \cdot ([V^+]_0 - x)}{[V^+]_0 \cdot ([OH^-]_0 - x)} \right) = k \cdot t = Y$$

Connaissant [V⁺] à l'instant t, cette relation permet de tracer une courbe g(x) = Y = f(t) afin de vérifier l'exactitude de la loi cinétique utilisée et pour calculer la constante de vitesse k de la réaction.

Evolution de Y avec le temps



Solution n°	1	2	3	4	5	6
[CTAB] (mg.L ⁻¹)	0	0,70	0,92	1,83	4,57	9,125
Coef.Dir.(mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	9,2114	6,8762	6,8560	6,7276	16,1116	26,3875
Coefficient de corrélation r ²	0,9982	0,9977	0,9972	0,9977	0,9995	0,9990
Constante de vitesse k(mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,1535	0,1146	0,1143	0,1121	0,2685	0,4398
Δ(coef.dir.) (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0036	0,0031	0,0034	0,0032	0,0035	0,0085
Δ k (10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	6,0	5,1	5,7	5,3	5,8	14

L'incertitude sur les constantes de vitesse est calculée grâce à la fonction « droitereg » sur Excel et montre une erreur sur les constantes très minimales par rapport à la valeur des constantes (0,2%).

Le coefficient de corrélation élevé pour la droite $Y = f(t)$ vérifie la loi cinétique utilisée avec ou sans catalyseur. La loi cinétique d'une réaction catalysée par un tensioactif est donc du même type que celle d'une réaction en phase homogène.

On constate, de plus, que la constante de vitesse subit l'influence de la concentration en CTAB de la même manière que la vitesse de la réaction.

3.4. Exploitation :

Le mécanisme de la catalyse de cette réaction est tiré de la théorie de Rideal-Eley sur la catalyse hétérogène :

- après diffusion dans la solution, le cristal violet s'adsorbe sur la phase micellaire, ce composé étant de la même apolarité que la partie hydrocarbonée du CTAB
- ainsi fixé, il subit la rencontre avec l'hydroxyde mis en solution ; cette rencontre débouche sur une réaction si les chocs énergétiques sont assez nombreux au cours de la rencontre pour atteindre l'énergie d'activation de la réaction
- le produit se forme à la surface du catalyseur micellaire et, soit il se détache de la surface pour se diffuser dans la solution, soit il reste adsorbé à la surface du catalyseur, entraînant une diminution de la surface spécifique du catalyseur (le nombre de sites d'adsorption pour le cristal réactif diminue au profit de sites adsorbant le produit)

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood considère l'adsorption des deux réactifs sur la surface du catalyseur. Ce mécanisme est moins probable étant donné que l'on peut supposer que l'adsorption sur une micelle se fait plus facilement entre composés de même polarité ; l'hydroxyde est alors trop polaire pour se fixer sur le catalyseur.

On peut supposer que la concentration micellaire critique correspond à un changement de la vitesse de la réaction puisque la catalyse, inductrice d'une modification de la vitesse de la réaction, est provoquée par l'adsorption sur des micelles. Il serait donc possible de déterminer cette concentration en ciblant le changement de vitesse de la réaction lors d'expériences successives. On peut d'ores et déjà encadrer la CMC en CTAB par $1,83 \text{ mg.L}^{-1}$ et $4,57 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pour finir, les tensioactifs sont de deux types. Ils peuvent être ioniques comme le SDS ou le CTAB ou non ioniques mais comportant des groupements fonctionnels avec des hétéroatomes de type N et O.

Conclusion

Dans ce TP, nous avons constaté qu'il est possible de suivre une réaction grâce à une caractéristique physique d'un réactif. En effet, la spectrophotométrie d'absorption, non seulement donne des informations sur l'état énergétique des molécules, mais permet aussi une quantification d'un composé à sa longueur d'onde d'absorption.

Grâce à ces informations de nature cinétique, nous avons abouti à des informations sur la loi cinétique de la réaction qui découle de l'ordre 2 de la réaction : l'ordre par rapport à chaque réactif est de 1.

De plus, nous avons vu qu'il est possible d'accélérer la vitesse de la réaction jusqu'à trois fois sa valeur sans catalyseur grâce à un type de catalyseur singulier en phase liquide. Il faut néanmoins se placer dans le domaine de concentrations supérieures à la CMC.