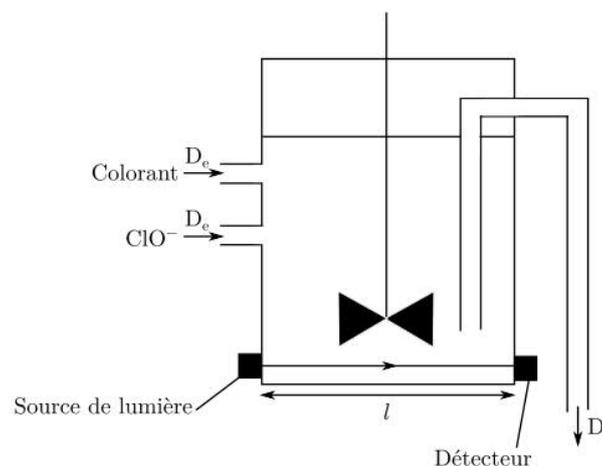


DOCUMENT 1 – Mode opératoire de détermination de la cinétique de décoloration d'un colorant alimentaire par l'eau de Javel.

La détermination de la cinétique de la réaction est effectuée dans un réacteur ouvert parfaitement agité. Elle est basée sur la mesure de l'absorbance à l'état stationnaire de la solution contenue dans le réacteur. Le mode opératoire suivi est le suivant :

- Le réacteur est préalablement rempli d'eau distillée afin d'effectuer le blanc d'absorbance.
- Une fois que l'eau a été drainée en dehors du réacteur, exactement 300 mL de la solution de colorant, à la concentration d'entrée c_e , est introduite dans le réacteur. L'agitation magnétique est mise en route et exactement 300 mL d'une solution d'eau de Javel est introduite. L'absorbance initiale A_0 est mesurée après mélange. L'acquisition temporelle de l'absorbance de la solution est lancée lorsque l'ajout est terminé.
- Les deux pompes sont ensuite allumées pour alimenter en colorant, à la concentration c_e , et en eau de Javel de manière continue. Les débits en eau de Javel et en colorant sont réglés de telle manière à être égaux et sont ajustables jusqu'à un débit de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- La sortie est ensuite ouverte. Elle est constituée d'un siphon de hauteur fixe réglable. Le liquide s'écoule sous l'effet de la gravité et un tube de sortie situé à une hauteur plus élevée résulte en un volume de réacteur plus élevé. Le volume est alors déterminé en mesurant la profondeur du liquide atteinte en régime permanent. On peut ainsi faire varier le temps de passage dans le réacteur en modifiant la hauteur du tube de sortie. Il est également possible de faire varier le temps de passage en modifiant le débit d'alimentation en réactif.

Le dispositif est représenté sur le schéma suivant.



En régime permanent, le débit volumique de sortie est égal au débit volumique d'entrée total des deux réactifs :

$$D_s = D_e + D_e = 2D_e$$

Dans l'expérience menée ici, trois conditions opératoires ont été testées avec des volumes et des débits différents comme indiqué dans le tableau (2).

L'absorbance dans la solution dans le réacteur évolue jusqu'à atteindre une valeur fixe en régime permanent. La valeur de l'absorbance atteinte en régime permanent sera notée A_{perm} . L'évolution de l'absorbance au cours du temps obtenue est donnée sur la figure (4) dans le cas des trois expériences décrites dans le tableau (2).

22. Définir le temps de passage τ dans le réacteur en fonction du volume du réacteur V et du débit volumique total dans le réacteur D_s .

Expérience	(a)	(b)	(c)
Volume du réacteur V (mL)	600	350	350
Débit volumique total D_s ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	78,4	78,4	27,4

TABLEAU 2 – Conditions opératoires adoptées pour les trois expérience en réacteur ouvert.

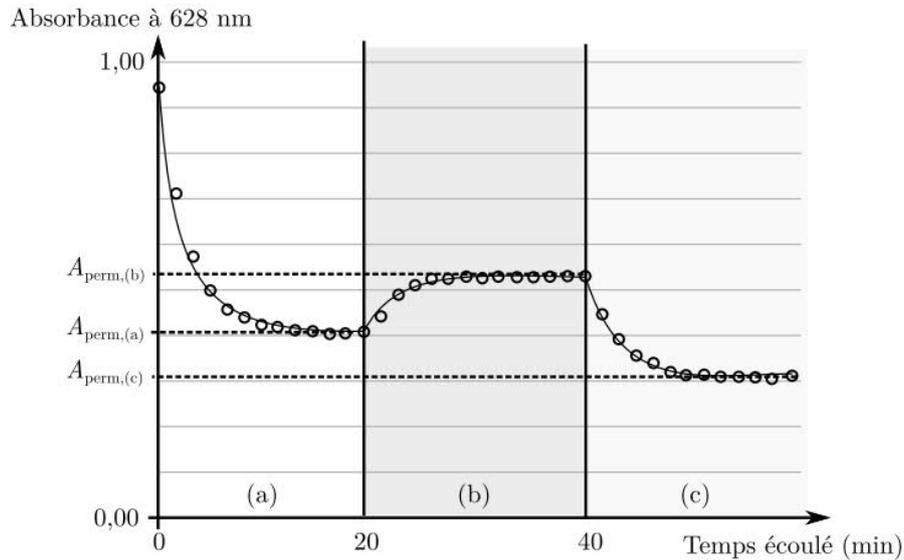


FIGURE 4 – Évolution de l'absorbance pour trois essais consécutifs. La concentration en colorant est de $12 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la concentration en hypochlorite est de $20 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les lignes verticales indiquent les changements de conditions opératoires.

23. En effectuant un bilan dans le réacteur en régime permanent, montrer que la vitesse volumique de réaction de décoloration, notée v , peut s'exprimer en fonction de la concentration en colorant en entrée c_e et de la concentration en sortie du réacteur en régime permanent $c_{s,\text{perm}}$ ainsi que du temps de passage dans le réacteur τ selon la relation :

$$v = \frac{c_e - 2c_{s,\text{perm}}}{2\tau}$$

24. À l'aide du mode opératoire décrit dans le document 1, exprimer la concentration d'entrée c_e en fonction de l'absorbance de la solution à $t = 0$ notée A_0 , de la largeur du réacteur l et du coefficient d'absorption molaire ϵ du colorant. Exprimer de même la concentration de sortie du réacteur c_s en fonction de l'absorbance de la solution dans le réacteur, notée A .
25. Exprimer alors la vitesse volumique de réaction v en fonction de l'absorbance initiale A_0 , de l'absorbance en régime permanent A_{perm} de la solution dans le réacteur et du temps de passage dans le réacteur τ .
26. Justifier que la concentration en hypochlorite peut être supposée constante et égale à la moitié de celle en entrée.

La loi cinétique peut alors s'écrire comme :

$$v = k[\text{colorant}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta = k_{\text{app}}[\text{colorant}]^\alpha$$

où α est l'ordre partiel par rapport au colorant et β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite.

27. Montrer en utilisant l'équation obtenue à la question (25) que si l'ordre partiel par rapport au colorant est nul, l'absorbance en régime permanent A_{perm} vérifie l'équation (3).

$$A_{\text{perm}} = A_0 - k'\tau \tag{3}$$

où on exprimera k' en fonction de k_{app} .

28. Montrer, en utilisant l'équation obtenue à la question (25), que si la réaction est d'ordre un par rapport au colorant, l'absorbance en régime permanent vérifie l'équation (4).

$$\frac{A_0}{A_{\text{perm}}} = 1 + k_{\text{app}}\tau \tag{4}$$

Les tracés de $A_0 - A_{\text{perm}}$ et de $\frac{A_0}{A_{\text{perm}}} - 1$ en fonction du temps de passage τ pour les trois expériences décrites dans le tableau (2) sont données respectivement sur la figure (5) et sur la figure (6), ainsi que les équations de la régression linéaire du type $y = ax$.

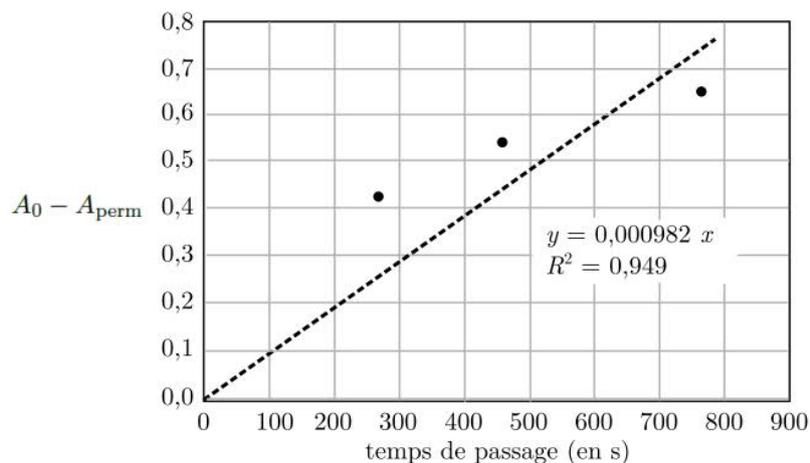


FIGURE 5 – Évolution de $A_0 - A_{\text{perm}}$ pour les trois expériences en fonction du temps de passage.

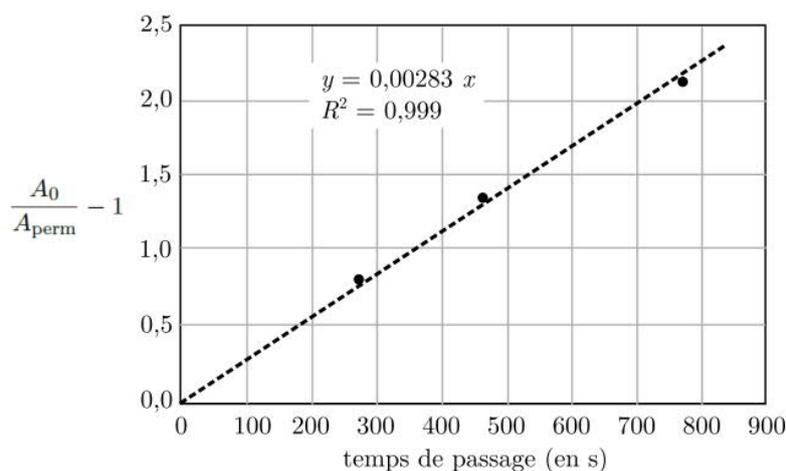


FIGURE 6 – Évolution de $\frac{A_0}{A_{\text{perm}}} - 1$ pour les trois expériences en fonction du temps de passage.

29. En déduire l'ordre partiel par rapport au colorant et déterminer la constante cinétique apparente k_{app} de la réaction de décoloration.
30. Proposer un protocole reposant sur la détermination de plusieurs constantes cinétiques apparentes k_{app} permettant de vérifier que l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite est de un.