

Objectifs :

Suivre par spectrophotométrie l'évolution temporelle de la composition d'un système chimique pour en déduire les caractéristiques de la cinétique :

- ordres partiels,
- constante de vitesse.

Capacités mises en œuvre :

- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
- Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.

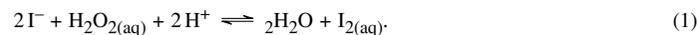
Matériel :

- béchers de 100 mL,
- une burette de 25 mL et une de 50 mL,
- une fiole jaugée de 50 mL,
- une pipette jaugée de 20 mL, et une de 2 mL,
- Spectrophotomètre, cuves et logiciel EasySpec, pipettes pasteur.
- script ExploitationDonnees (sur Capytale ou sur le réseau interne)
- solution d'eau oxygénée H_2O_2 à $c_{H_2O_2} = 0,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,
- solution d'iodure de potassium KI à $c_{KI} = 0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,
- solution d'iodure de potassium à $c'_{KI} = 0,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,
- solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $c_{H_2SO_4} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,

On observera soigneusement les règles de sécurité indiquées par les pictogrammes des produits :

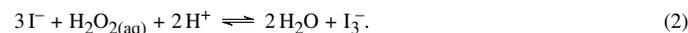
I Oxydation des ions iodure I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 **I.1 Réaction étudiée**

L'eau oxygénée est un bon oxydant : elle réagit avec les ions iodure pour former du diiode selon :



Les couples oxydant réducteur intervenant sont I_2/I^- H_2O_2/H_2O .

Le diode seul est cependant peu soluble dans l'eau et il réagit avec l'ion iodure pour former l'ion I_3^- , beaucoup plus soluble. La réaction observée est donc, si la solution contient suffisamment d'ions iodure :



Cette réaction se prête bien à une étude cinétique :

- elle est totale,
- elle est suffisamment lente pour qu'on puisse la suivre en temps réel,
- l'ion I_3^- formé est coloré, de couleur jaune-orangé.

I.2 Cinétique

Pour le pH choisi, la vitesse, notée v , de la réaction admet la loi suivante :

$$v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = -\frac{d[H_2O_{2(aq)}]}{dt} \approx k[I^-]^\alpha [H_2O_2]^\beta \quad (3)$$

Questions :

⚡ Dans la méthode d'isolement d'Ostwald (ou méthode de dégénérescence d'ordre) on utilise un grand excès d'ions I^- . Montrer qu'on peut alors écrire :

$$v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = -\frac{d[H_2O_{2(aq)}]}{dt} \approx k_{app} [H_2O_2]^\beta \quad (4)$$

avec k_{app} la constante de vitesse dite apparente, qui n'évolue pas au cours de la réaction.

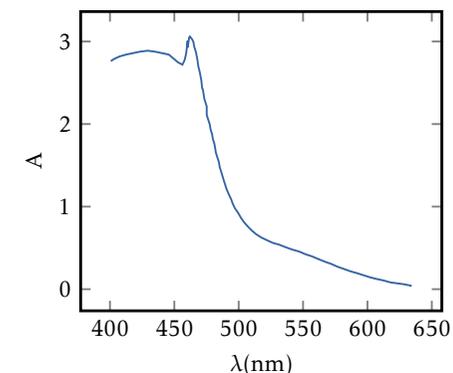
On cherche à déterminer l'ordre β , la constante k_{app} et si le temps le permet l'ordre α et la constante k . On utilise pour cela trois méthodes.

II Détermination de la loi de vitesse**II.1 Absorption de I_3^-**

La seule espèce colorée est l'ion I_3^- , dont le spectre est représenté ci-contre.

Questions :

Justifier qu'on propose de régler le spectrophotomètre sur $\lambda = 475 \text{ nm}$. Quel inconvénient présente cependant ce choix ?



II.2 Préparation

Manipulations :

Solutions d'eau oxygénée $S_{H_2O_2}$

On dispose d'une solution de H_2O_2 à la concentration $c_{H_2O_2}$ dont on introduit, à la burette graduée de 25 mL un volume V dans la fiole jaugée de 50 mL qu'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

expérience X	A	B	C	D	E	F
concentration $c_X (1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	4	5	6	7	8	10
volume $V_X (\text{mL})$						

Questions :

Déterminer les valeurs des volumes V_X à prélever pour obtenir les concentrations c_X demandées.

Solution d'iodure de potassium acidifiée S_{KI}

Manipulations :

- Introduire 20 mL de la solution de KI dans un bécher,
- Ajouter 28 mL de la solution de H_2SO_4 en utilisant la grande burette.

II.3 Préparation du spectrophotomètre

Chaque binôme réalisera une seule étude cinétique. On exploitera en groupe les résultats de toute la classe pour exploiter au maximum les mesures.

On réalisera une « mesure de référence globale » une seule fois, en début de séance.

Manipulations :

Préparer le spectrophotomètre pour un suivi cinétique avec les paramètres suivant :

- $\lambda = 475 \text{ nm}$,
- une mesure toutes les 10 s,
- un délai initial nul,
- une durée d'acquisition de $\Delta t = 45 \text{ min}$.

On réalisera une « mesure de référence particulière » avec une cuve contenant la solution S_{KI} .

II.4 Suivi spectrophotométrique de la cinétique

Ces manipulations seront effectuées rapidement mais sans précipitation.

- prélever précisément 2,00 mL de la solution $S_{H_2O_2}$ et les ajouter dans la solution S_{KI} , agiter **très soigneusement**
- remplir la cuve de mesure de cette solution avec une pipette Pasteur et démarrer immédiatement l'acquisition par le spectrophotomètre,

- relever la valeur de l'absorbance au début de la réaction (notée A_{X0}) à l'issue de la durée $\Delta t = 45 \text{ min}$ puis au bout d'un temps très long, en fin de séance (notée $A_{X\infty}$).

Questions :



1. Déterminer les concentrations initiales dans la cuve en Γ , H_2SO_4 et $H_2O_{2(aq)}$. Proposer un tableau d'avancement de la réaction tenant compte des éventuels grands excès.
2. Déterminer la composition finale du système.
3. Montrer que l'absorbance du système au cours de la réaction peut s'écrire :

$$A_X = A_{X0} + (A_{X\infty} - A_{X0})\tau, \quad (5)$$

avec $\tau = x_v / x_{v \max}$ le taux d'avancement de la réaction. En déduire l'expression de $\frac{dA}{dt}$ en fonction de la vitesse volumique de réaction, notée v , du coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$ de I_3^- et de la longueur de la cuve ℓ .

4. Vérifier que si la loi de vitesse observée est d'ordre β , on a :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{k[I^-]^\alpha}{(\epsilon \ell)^{(\beta-1)}} (A_{X\infty} - A_X)^\beta. \quad (6)$$

III Exploitation des mesures

III.1 Méthode de la vitesse initiale

Dans cette méthode, on étudie l'évolution de l'absorbance à l'instant initial pour les différentes valeurs de la concentration initiale en $H_2O_{2(aq)}$. On note $\left(\frac{dA_X}{dt}\right)_0$ la vitesse initiale d'évolution de l'absorbance, v_0 la vitesse volumique initiale de réaction et $[H_2O_2]_0$ la concentration initiale en $H_2O_{2(aq)}$.

Questions :



- Montrer que le tracé de $\ln\left(\frac{dA_X}{dt}\right)_0$ en fonction de $\ln(A_{X\infty} - A_X)$ permet de déterminer la valeur de la constante β .
- Comment peut-on déterminer la valeur de la constante k_{app} avec la courbe précédente. Cette détermination sera-t-elle précise ?

Exploitation :

- Mesurer la valeur de $\ln\left(\frac{dA_X}{dt}\right)_0$ et la rentrer dans la feuille de calcul commune.
- Estimer par extrapolation la valeur de $A_{X\infty}$ et rentrer dans la feuille de calcul commune la valeur de $A_{X\infty} - A_{X0}$. On pourra préciser cette valeur à la fin de l'acquisition.

III.2 Méthode intégrale

Cette méthode permet de déterminer la constante de vitesse *quand on connaît déjà l'ordre de la réaction*.

Questions :



- Résoudre l'équation différentielle (4) dans le cas $\beta = 1$.
- En déduire que la courbe représentative de :

$$\ln\left(\frac{A_{X\infty} - A_X(t)}{A_{X\infty} - A_{X0}}\right) \quad (7)$$

en fonction du temps (toujours pour $\beta = 1$) est une droite. Quelle est sa pente ?

- Montrer également que l'absorbance évolue selon :

$$A_X(t) = a + b(1 - e^{-ct}), \quad (8)$$

avec a, b, c des constantes dont on donnera les expressions.

Exploitation :

Au bout des 45 min d'acquisition, relever les valeurs de A_{X0} et $A_{X\infty}$. Tracer la courbe représentative de l'expression (7) en fonction du temps.

- vérifier l'ordre β déterminé par la méthode des vitesses initiales,
- déterminer la valeur de la constante de vitesse k_{app} .

III.3 Méthode du temps de $\frac{1}{2}$ réaction

Questions :



Résoudre l'équation (4) pour $\beta = 0$, pour $\beta = 1$ et pour $\beta = 2$.

On définit le « temps de $\frac{1}{2}$ réaction » comme la durée pour laquelle le taux de réaction vaut $\frac{1}{2}$. Déterminer son expression en fonction entre autres de $[H_2O_2]_0$ pour les trois valeurs de β précédentes.

Exploitation :

Relever le temps de $\frac{1}{2}$ réaction et le rentrer dans la feuille de calcul commune. Comment vérifier avec ces mesures la valeur de β ?

III.4 Détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions Γ^-

On dispose d'une deuxième solution d'iodure de potassium KI de concentration $c'_{KI} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Proposer un protocole pour déterminer (de manière assez imprécise) l'ordre partiel par rapport aux ions Γ^- ainsi que la valeur de la constante de vitesse k .

Logiciels

Spectrophotomètre

Le logiciel est SAFAS SP2000V7

On utilisera la notice du logiciel SAFAS, à disposition sur la paillasse. On utilisera ses fonctionnalités de calcul sur les points expérimentaux ainsi que d'ajustement numérique.

Cinétique On choisit le mode Fichier->Cinétique. On pourra utiliser l'option Blanc au premier point qui permet de normaliser l'absorbance par l'absorbance initiale. On préférera cependant l'option Préliminaire qui réalise un blanc avant le démarrage de la cinétique et qui seule, permet d'avoir les véritables valeurs de l'absorbance. On réalisera, pour chaque étude, le blanc avec la solution de KI acidifiée, avant l'introduction de l'eau oxygénée.

Ajustement On utilise le menu Calculs->Régression pour réaliser les ajustements par les nombreuses fonctions qu'il propose.

Calculs On peut également utiliser Calculs->Combinaisons de courbes pour tracer $\ln(A/A_0)$ en fonction du temps et en réaliser une régression linéaire.

ExploitationDonnees

Les Combinaisons de courbes ne permettent pas de changer la grandeur représentée en abscisse. Pour tracer $\ln(k_{app})$ en fonction de $\ln(c)$, on utilisera le notebook ExploitationDonnees dans lequel on rentrera manuellement les valeurs utilisées.