

**Objectifs :**

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

- ordres partiels,
- constante de vitesse.

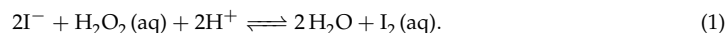
**Matériel :**

- 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.
- logiciel *QtPlot*,
- solution d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- solution d'iodure de potassium KI à  $c_{\text{KI}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- solution d'iodure de potassium à  $c'_{\text{KI}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

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

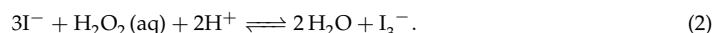
**I Oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$** **I.1 Réaction étudiée**

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



Les couples oxydant réducteur intervenant sont  $\text{I}_2/\text{I}^-$   $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

Le diiode seul est cependant peu soluble dans l'eau et il réagit avec l'ion iodure pour former l'ion  $\text{I}_3^-$ , 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  $\text{I}_3^-$  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 :

$$v = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt} \simeq k[\text{I}^-]^\alpha [\text{H}_2\text{O}_2]^\beta. \quad (3)$$

**Questions :**

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

$$v = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt} \simeq k_{\text{app}}[\text{H}_2\text{O}_2]^\beta, \quad (4)$$

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

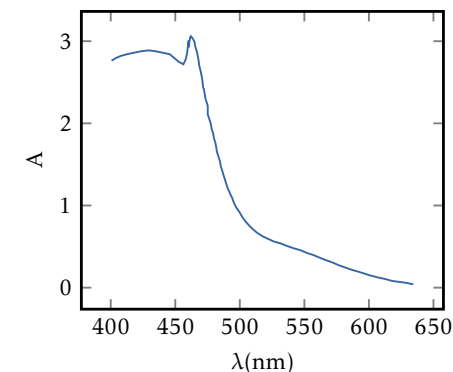
On cherche à déterminer l'ordre  $\beta$ , la constante  $k_{\text{app}}$  et si le temps le permet l'ordre  $\alpha$  et la constante  $k$ . On utilise pour cela trois méthodes.

**II Détermination de la loi de vitesse****II.1 Absorption de  $\text{I}_3^-$** 

La seule espèce colorée est l'ion  $\text{I}_3^-$ , 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  $\text{S}_{\text{H}_2\text{O}_2}$** 

On dispose d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la concentration  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  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  $I^-$ ,  $H_2SO_4$  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  $\varepsilon(\lambda)$  de  $I_3^-$  et de la longueur de la cuve  $\ell$ .

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

$$\frac{d\tau}{dt} = k c_X^{\beta-1} \tau^\beta \quad \text{et} \quad \frac{dA}{dt} = k c_X^{\beta-1} (A_{X\infty} - A_X)^\beta. \quad (6)$$

**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  $\ln\left(\left(\frac{dA_X}{dt}\right)_0\right)$  en fonction de  $\ln(A_{X\infty} - A_X)$  permet de déterminer la valeur de la constante  $\beta$ .
- 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  $\ln\left(\left(\frac{dA_X}{dt}\right)_0\right)$  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  $\beta$  déterminé par la méthode des vitesses initiales,
- déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k_{app}$ .

### III.3 Méthode du temps de $1/2$ réaction

#### Questions :

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

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

#### Exploitation :

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

### III.4 Détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions $I^-$

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  $I^-$  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 soude diluée avant introduction de la phénolphthaléine.

**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.

**Exportation** On pourra également exporter les données Fichier->exporter dans un fichier texte qu'on importera dans QtiPlot pour utiliser toutes les capacités de calcul de celui-ci.

### Qtiplot

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 QtiPlot dans lequel on rentrera manuellement les valeurs utilisées.