

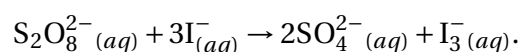
TP15 : Suivi cinétique d'une réaction catalysée

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES TRAVAILLÉES :

- ▷ Mesurer un volume, une absorbance.
- ▷ Déterminer une concentration par spectrophotométrie UV-Visible.
- ▷ Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
- ▷ Mettre en oeuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
- ▷ Déterminer l'influence d'une concentration sur la vitesse d'une réaction chimique.
- ▷ Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.

MATÉRIEL : pipette jaugée (25 mL × 1), pipettes graduées (1 mL × 2), propipette, erlenmeyer (100 mL × 1), béchers (50 mL × 3), solution de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ à 0,10 mol·L⁻¹, solution de iodure de potassium KI à 0,10 mol·L⁻¹, sel de Mohr à 0,10 mol·L⁻¹, spectrophotomètre UV-visible, ordinateur avec logiciel Logger Pro, dispositif d'agitation.

La transformation étudiée, supposée totale, est celle associée à l'action des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sur les ions iodure I^- en excès, modélisée par la **réaction d'oxydo-réduction** d'équation :



La quantité de matière d'ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ introduite initialement est notée n_1 . Celle en ions iodure I^- est notée n_2 . Le volume total de la solution est noté V .

Les ions triiode I_3^- en solution aqueuse donnent à la solution une couleur variant du jaune au brun.

PROBLÉMATIQUE :

Quelle est la loi de vitesse associée à la réaction étudiée ?

1 Aspects théoriques

1.1 Spectrophotométrie

▷ L'**absorbance** A est une grandeur sans unité qui permet d'évaluer la capacité d'une solution à absorber un rayonnement.

Une solution diluée, contenant des espèces chimiques colorantes (car absorbantes) X_i de concentration en quantité de matière $[X_i]$ et de coefficient d'extinction molaire ϵ_i , placée dans une cuve d'épaisseur l , vérifie la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = \sum_i \epsilon_i l [X_i].$$

▷ Un **spectrophotomètre UV-visible** est un appareil mesurant l'absorbance A d'un échantillon de solution placé dans la cuve, à une longueur d'onde λ donnée dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet proche.

Généralement, il est constitué d'une source lumineuse, d'un système optique (réseau + fente), d'un porte-cuvettes et d'un détecteur lumineux. La longueur d'onde λ choisie pour l'étude est souvent égale à la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce chimique étudiée, dans le but d'augmenter la sensibilité de la mesure et

de diminuer l'incertitude relative sur l'absorbance. Dans l'eau distillée, à 20°C et pour une longueur d'onde $\lambda = 470 \text{ nm}$, le coefficient d'extinction molaire $\epsilon(\text{I}_3^-)$ est approximativement égal à $400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Mesurer l'absorbance A d'une solution dans l'UV et/ou le visible pour suivre l'évolution temporelle de l'avancement d'une transformation chimique peut être judicieux lorsque le mélange réactionnel contient une espèce chimique colorante (ou plusieurs).

Q1. Justifier pourquoi il est pertinent de régler le spectrophotomètre à une longueur d'onde de travail $\lambda = 470 \text{ nm}$, comme le suggère l'énoncé. Vous vous appuyerez sur des données expérimentales et sur l'étoile chromatique fournie en annexe.

Q2. Établir le tableau d'avancement de la réaction. Cette transformation est totale. En déduire la relation entre la concentration finale des ions triiodure et celle des ions peroxodisulfate à l'état initial, notées $[\text{I}_3^-]_\infty$ et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$.

Q3. Ici, la seule espèce chimique colorante est constituée des ions triiodure I_3^- . Comment s'écrit alors la loi de Beer-Lambert à un instant t quelconque ? Et lorsque $t \rightarrow +\infty$ (l'absorbance atteint alors la valeur A_∞) ?

Q4. En déduire que l'**avancement volumique** de la réaction, $x(t) = \frac{\xi(t)}{V}$, a pour expression $x(t) = \frac{A(t)}{A_\infty} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$.

1.2 Vitesse volumique de réaction

La transformation est supposée se dérouler dans un réacteur fermé (aucun échange de matière avec le milieu extérieur), de température constante, de volume V constant et parfaitement agité. La **vitesse volumique de la réaction** à l'instant t est notée $v(t)$.

Q5. Donner l'expression de $v(t)$ en fonction de la concentration en ions peroxodisulfate $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$.

Q6. Cette réaction admet un ordre global n et une constante de vitesse k . Exprimer la **loi de vitesse**, en introduisant des ordres partiels et la relation qui existe entre ces derniers.

Q7. En se plaçant avec un excès d'ions iodure I^- , l'étude cinétique revient à effectuer une **dégénérescence de l'ordre**. Par rapport à quelle espèce chimique ? Quel ordre partiel peut alors, a priori, être déterminé expérimentalement ? Réécrire la loi de vitesse en définissant une **constante de vitesse apparente** k_{app} .

L'**ordre partiel** par rapport aux ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est supposé égal à 1.

Q8. Montrer que la concentration des ions peroxodisulfate évolue selon la loi :

$$\ln\left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}\right) = -k_{app}t.$$

Q9. Montrer que $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t) = \left(1 - \frac{A(t)}{A_\infty}\right) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$. En déduire que le tracé expérimental de $\ln\left(1 - \frac{A(t)}{A_\infty}\right) = f(t)$ permet de valider (ou non) l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1, et de déterminer expérimentalement k_{app} si l'hypothèse est vérifiée.

2 Aspects expérimentaux

2.1 Protocole 1 - Préparation du spectrophotomètre

- **Faire le blanc** (ajuster le zéro d'absorbance) du spectrophotomètre à $\lambda = 470$ nm avec une cuve remplie d'eau distillée. Attention à bien tenir la cuve et bien la placer dans le spectrophotomètre : une flèche indique le sens de parcours du faisceau lumineux, ce qui permet de positionner les faces claires de la cuve du bon côté : la lumière ne doit pas passer par les stries.
- Vider la cuve et la mettre à sécher. En prendre une autre.
- Dans l'onglet "expérience" du logiciel Logger Pro, puis "paramètre des mesures", régler la durée de l'expérience à 25 min, avec 20 mesures prises par minute, soit une mesure toutes les 3 secondes.

2.2 Protocole 2 - Suivi cinétique de la transformation chimique par mesure d'absorbance

- Dans un erlenmeyer, introduire (avec une pipette + propipette) 50 mL de la solution d'iodure de potassium KI à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 1,0 mL de sel de Mohr.
- Introduire un barreau aimanté dans la solution, puis placer l'erlenmeyer sur un agitateur magnétique. Régler l'agitation de façon à ce qu'elle se fasse de façon vigoureuse.
- À un instant pris comme l'instant initial $t = 0$, introduire rapidement (avec une pipette + propipette) 0,5 mL de la solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'erlenmeyer.
- Avec une pipette Pasteur, remplir rapidement une cuve aux 3/4 environ avec cette solution.
- Lancer l'évolution temporelle de l'absorbance $A(t)$ de la solution. Au bout d'un certain temps, l'absorbance de la solution ne varie plus, on considère qu'elle a atteint la valeur A_∞ .
- Copier le tableau de mesures dans un logiciel de traitement des données (Excel) et en faire une première sauvegarde.

Q10. Le sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est un solide ionique. Il est ajouté en petite quantité dans le mélange réactionnel mais n'apparaît pas dans l'équation de réaction. Quel peut bien être son rôle ?

Q11. À l'aide des résultats expérimentaux, tracer $\ln\left(1 - \frac{A(t)}{A_\infty}\right) = f(t)$ sur Excel. Est-ce une droite ? Y-a-t-il une portion de la courbe qui semble être raisonnablement modélisable par une droite ? Quel est l'ordre partiel par rapport aux ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pendant les deux premières minutes de l'expérience ? Pour faire une régression linéaire sur Excel : clic droit sur les données expérimentales puis « ajouter une courbe de tendance » puis « linéaire » puis « afficher l'équation sur le graphique ».

Q12. Proposer une estimation numérique de la constante de vitesse apparente k_{app} . L'exprimer en min^{-1} . Est-il possible de déterminer alors la constante de vitesse k ?

Q13. Proposer un protocole expérimental pour déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions iodure I^- . Si cet ordre partiel vaut 1, est-il maintenant possible de déterminer k ? Si oui, faire l'application numérique (on ne fera pas l'expérience).

Annexe - Espèce chimique et couleur

L'étoile chromatique ci-dessous sert à prévoir la couleur d'une solution contenant une unique espèce chimique colorante.

Lorsqu'une espèce chimique en solution aqueuse, éclairée sous lumière blanche, absorbe une partie du rayonnement incident, la solution se colore. La couleur observée est la **couleur complémentaire** de celle maximalement absorbée, elle se situe à l'opposé sur l'étoile chromatique.

