

Transformations de la matière

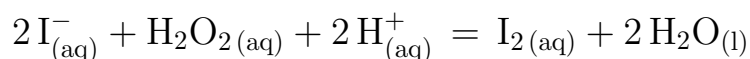
Chapitre 1

TP 18 – Étude d'une cinétique suivie par spectrophotométrie

Matériel (par groupe) : spectrophotomètre et cuves, chronomètre, iodure de potassium ($K_{(aq)}^+ + I_{(aq)}^-$, 0,25 mol/L) eau oxygénée ($H_2O_{2(aq)}$, 0,12 mol/L soit environ diluée à un volume), acide sulfurique ($2 H_{(aq)}^+ + SO_{4(aq)}^{2-}$, 1,0 mol/L), eau distillée, pipette jaugée 10 mL, pipette jaugée 2 mL, éprouvette graduée 20 mL, bécher 50 mL, lunettes.

Objectifs : Étudier la cinétique d'une réaction (ici par suivi de l'absorbance), confirmer son ordre. Manipuler en chimie.

On étudie la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) H_2O_2 :



La réaction est quasi-totale. La seule espèce colorée est le diiode I_2 , et ceci va permettre de suivre l'avancée de la réaction à l'aide d'un spectrophotomètre.

L'objectif est d'établir, par la méthode intégrale, si la cinétique est d'ordre 1 ou 2 en H_2O_2 .

Côté expérience

Le protocole est le suivant (à lire avant de débiter) :

- Dans un bécher de 50 mL, verser 8 mL d'eau distillée (une précision au mL près suffit), 10 mL d'iodure de potassium (pipette jaugée), et 10 mL d'acide sulfurique (avec le distributeur, attention c'est un acide concentré).

Attention : l'acide est concentré, garder les lunettes tout au long de la manipulation, même si vous ne manipulez pas.

À ce stade, le bécher contient les réactifs I^- et H^+ . L'ajout ultérieur de l'eau oxygénée (H_2O_2) fera donc démarrer la réaction. Donc on ne l'ajoute pas tout de suite.

- Préparer le spectrophotomètre avec la succession d'étapes suivantes (valable pour les nouvelles machines, pour les anciennes cf document papier) :
 - Sélectionner "longueur d'onde unique"
 - Abs / % sample
 - Prendre $\lambda = 520$ nm pour la longueur d'onde d'acquisition
 - Flèche à droite.
 - Remplir une cuve du spectrophotomètre avec la solution préparée dans le bécher, mettre la cuve dans la machine et appuyer sur "blanc".
 - Puis retirer la cuve et la vider.

Le spectrophotomètre est alors prêt. Il faudra dans la suite appuyer sur “lecture” pour chaque mesure.

Attention, de manière générale on place la cuve pour que la lumière traverse les faces non striées. Et on ne touche que les faces striées avec les doigts.

- Prélever 2 mL d'eau oxygénée (pipette jaugée). La verser dans le bécher. *Agiter légèrement pour homogénéiser* (avec la pointe de la pipette).

Attention : la réaction démarre, il s'agit de l'instant 0 : au même moment, lancer le chronomètre.

Puis assez rapidement, remplir une cuve avec la solution et la placer dans le spectrophotomètre.

- Relever la valeur de l'absorbance toutes les minutes pendant 20 minutes.

1 - Réaliser le protocole ci-dessus.

Côté théorie

2 - En supposant que la réaction admet un ordre, écrire la loi de vitesse. On notera p l'ordre partiel en eau oxygénée.

3 - Calculer les concentrations *initiales* de chacun des réactifs dans le bécher.

En déduire une conséquence sur la loi de vitesse écrite précédemment et la réécrire en faisant intervenir une constante de vitesse apparente k' . Comment s'appelle cette méthode de simplification de la loi de vitesse ?

4 - Compléter le tableau d'avancement en concentration ci-dessous (on notera x l'avancement volumique et c_0 la concentration initiale en H_2O_2 , les autres réactifs étant considérés en excès).

$2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
état initial
état intermédiaire
état final

La loi de vitesse s'écrit $v(t) = k'[\text{H}_2\text{O}_2]^p$, et on a aussi $v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ (nombre stœchiométrique de -1 pour H_2O_2), d'où l'équation différentielle $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k'[\text{H}_2\text{O}_2]^p$.

– Si $p = 1$, alors la solution est $[\text{H}_2\text{O}_2](t) = c_0 \exp\{-k't\}$.

Or le tableau d'avancement indique que $[\text{H}_2\text{O}_2](t) = c_0 - x(t)$, donc $[\text{I}_2](t) = x(t) = c_0(1 - \exp\{-k't\})$.

On rappelle que l'absorbance A est proportionnelle à la concentration en espèce colorée (loi de Beer-Lambert). On a donc :

$$\boxed{A(t) = \alpha(1 - \exp\{-k't\})}, \quad (1)$$

avec α la valeur vers laquelle tend $A(t)$ pour t grand (on l'évalue avec A au temps $t = 20$ min ; inutile de trop attendre car la solution chauffe dans le spectromètre, ce qui déplace son équilibre).

– Si $p = 2$, alors la solution est $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2](t)} = \frac{1}{c_0} + k't$.

On montre alors qu'on a cette fois (toujours avec α la valeur vers laquelle tend $A(t)$ pour t grand) :

$$\boxed{\frac{\alpha}{\alpha - A(t)} = 1 + c_0 k' t}. \quad (2)$$

Exploitation des données, confirmation de l'ordre

L'objectif est de voir si les données expérimentales (donc le relevé de l'absorbance $A(t)$ à différents instants) permettent de valider l'hypothèse d'un ordre 1 ou d'un ordre 2.

5 - Entrer vos données sous Capytale (code c34a-1383082). Tracer dans un premier temps A en fonction de t .

6 - Côté théorie, que faut-il tracer en fonction de quoi pour ramener la loi théorique (1) à une droite du type $y = ax + b$?

Le faire sur vos données. On évaluera la constante α par la valeur de l'absorbance pour votre temps le plus grand.

Remarque : il peut y avoir une ordonnée à l'origine non nulle en raison du blanc du spectromètre qui n'a pas été fait en présence de H_2O_2 , ce n'est pas important.

7 - Côté théorie, que faut-il tracer en fonction de quoi pour ramener la loi théorique (2) à une droite du type $y = ax + b$?

Le faire sur vos données.

8 - Enfin, conclure sur la meilleure des deux hypothèses : est-ce un ordre 1 ou un ordre 2 ?

En déduire la valeur de la constante de vitesse k' (attention à son unité).

Autre confirmation avec les temps de demi-réaction

Partie à traiter seulement si le temps le permet.

Un autre moyen de confirmation de l'ordre 1 est l'étude des temps de demi-réactions. Nous avons montré que dans le cas d'un ordre 1, $t_{1/2} = \ln 2 / (1 \times k')$ ne dépend pas de la concentration initiale. Pour une même expérience, cela veut dire que quel que soit l'instant t_0 de considéré, il faut toujours le même temps $t_{1/2}$ pour que la concentration en H_2O_2 passe de $[\text{H}_2\text{O}_2](t_0)$ à cette même valeur divisée par deux.

Ici nous mesurons l'absorbance $A(t)$, proportionnelle à la concentration du produit $[\text{I}_2]$. Cela signifie donc que quel que soit l'instant t_0 considéré, il faut toujours le même temps $t_{1/2}$ pour passer de $A(t_0)$ à $(A_\infty + A(t_0))/2$ où A_∞ est la valeur de $A(t)$ pour t infini.

9 - Ceci est-il le cas sur vos données? Si oui, en déduire une mesure de $t_{1/2}$ et donc de k' . Commenter.