

Nom:..... Prénom:..... Classe:..... Date:

Suivi de la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie

✔ Objectifs	👤 Classe
<input type="checkbox"/> Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. Temps de demi-réaction. Loi de vitesse d'ordre 1. <input type="checkbox"/> À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction. <input type="checkbox"/> Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1. <input type="checkbox"/> <i>Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.</i>	Terminale Spé
	🕒 Durée
	2 h

✂ Sur la paillasse

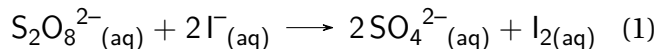
- Un feutre de tableau noir,
- 4 béchers de 50 mL,
- 2 béchers de 100 mL,
- Une pipette de 5,0 mL,
- Une pipette graduée de 5,0 mL,
- Une propipette,
- Un flacon de 25 mL contenant une solution de iodure de potassium notée S_1 de concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 20 mL contenant une solution de peroxodisulfate de sodium notée S_2 de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Une pissette d'eau distillée,
- Un spectrophotomètre,
- Une cuve pour le spectrophotomètre,
- Un chronomètre,
- Un ordinateur connecté à internet et avec le logiciel *régressi*,
- Gants et lunettes.

L'objectif du TP est de mesurer la vitesse de la transformation chimique entre les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$ afin d'en déduire une loi¹.

1. Travail basé sur les documents du lycée Berthelot.

Document 1: Réaction entre les ions peroxydisulfate et iodure

Il est possible d'utiliser la spectrophotométrie UV-visible afin de suivre l'avancement d'une transformation chimique lorsque celle-ci met en jeu une ou plusieurs espèces chimiques colorées. L'équation de la réaction entre les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$ s'écrit :



Cette transformation chimique n'est pas instantanée. Cette transformation chimique est totale et s'accompagne d'une coloration orangée due à la formation de diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ qui est la seule espèce colorée.

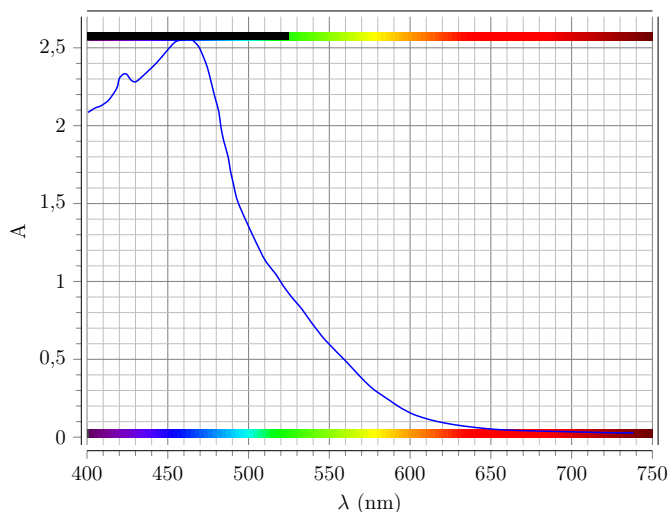


FIGURE 1 – Spectre d'absorption du diiode

Document 2: Protocole expérimental

⚠ Le protocole n'est pas à effectuer dans l'immédiat. Il faut d'abord répondre aux questions préliminaires.



- Prélever un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$) de concentration en quantité de matière $C_1 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis la verser dans un bécher A de 50 mL.
- Prélever un volume $V_2 = 1,0 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de sodium ($2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration en quantité de matière $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la placer dans un second bécher B de 50 mL.
- À l'aide la notice jointe et des consignes orales du professeur régler les paramètres du spectrophotomètre.
- Faire le blanc avec la solution de l'eau distillée.
- Valider et laisser la cuve de « blanc » en place.
- Après avoir versé très rapidement le contenu du bécher B dans le bécher A, puis transvasez le contenu de A dans B.
- Déclencher le chronomètre puis remplissez rapidement avec ce mélange une cuve du spectrophotomètre.
- Toujours rapidement introduire la nouvelle cuve dans le spectrophotomètre à la place de la cuve de « blanc ».
- Les mesures d'absorbance seront effectuées toutes les 15 s jusqu'à atteindre de faibles variations pour l'absorbance.

1 Étude théorique

1. Pourquoi la spectrophotométrie est-elle adaptée au suivi temporel de cette réaction ?

Solution: Le milieu réactionnel n'est composé que d'espèces incolores, à l'exception du diiode qui est un produit de la réaction, ce qui la rend orange au fur et à mesure que la réaction se déroule. Ainsi, en suivant l'absorbance de la solution, on peut en déduire la concentration en diiode au cours du temps.

2. Sur quelle longueur d'onde doit-on régler le spectrophotomètre ? Justifier.

Solution: On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde donnant le maximum d'absorbance pour le diiode soit 465 nm.

3. Calculer les quantités de matière initiales des réactifs dans votre mélange réactionnel de volume $V = 6,0\text{mL}$, puis les concentrations initiales, notées $[S_2O_8^{2-}]_0$ et $[I^-]_0$.

Solution: On calcule tout d'abord les quantités de matières introduites dans le milieu réactionnel :

- $n_0(I^-) = C_1 \times V_1 = 1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 5,0 \times 10^{-3}\text{L} = 5,0 \times 10^{-3}\text{mol}$;
- $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_2 \times V_2 = 1,0 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 1,0 \times 10^{-3}\text{L} = 1,0 \times 10^{-5}\text{mol}$.

Or, le volume total est de $V = 6,0\text{mL}$ donc les concentrations sont les suivantes :

- $[I^-]_0 = \frac{n_0(I^-)}{V} = \frac{5,0 \times 10^{-3}\text{mol}}{6,0 \times 10^{-3}\text{L}} = 8,3 \times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{n_0(S_2O_8^{2-})}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-5}\text{mol}}{6,0 \times 10^{-3}\text{L}} = 1,7 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous :

Équation de la réaction		$S_2O_8^{2-}(\text{aq}) +$	$2I^-(\text{aq}) \longrightarrow$	$2SO_4^{2-}(\text{aq}) +$	$I_2(\text{aq})$
	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial ($t = 0$)	0	$n_0(S_2O_8^{2-})$	$n_0(I^-)$	0	0
État intermédiaire (t)	x	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	$n_0(I^-) - 2x$	$2x$	x
État final ($t = t_f$)	x_{max}	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	$n_0(I^-) - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

5. Déterminer la valeur maximale de l'avancement x_{max} et identifier le réactif limitant.

Solution: Cherchons le réactif limitant :

- Soient les ions peroxodisulfate le réactif limitant, alors $n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max} = 0$ donc $x_{max} = n_0(S_2O_8^{2-}) = 1,0 \times 10^{-5}\text{mol}$;
- Soient les ions iodure le réactif limitant, alors $n_0(I^-) - 2x_{max} = 0$ donc $x_{max} = n_0(I^-)/2 = 5,0 \times 10^{-3}\text{mol}/2 = 2,5 \times 10^{-3}\text{mol}$.

Le réactif limitant est donc $S_2O_8^{2-}$ et l'avancement maximal est $x_{max} = 1,0 \times 10^{-5}\text{mol}$.

6. Vérifier que le réactif en excès est en large excès (il doit alors en rester plus de 90% dans l'état final).

Solution: Il reste à l'état final : $n_f(I^-) = n_0(I^-) - 2x_{max} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} - 2 \times 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} = 4,98 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
On calcule la proportion de ce qui reste : $\frac{4,98 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,996 = 99,6\%$.
Le réactif en excès est donc bien en large excès.

7. Calculer la valeur de la concentration finale théorique en diiode formé $[I_2]_f$.

Solution: À l'état final, $n_f(I_2) = x_{max} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$. La concentration correspondante est $[I_2]_f = \frac{n}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}}{6,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

8. Écrire la loi de Beer-Lambert, en fonction de la concentration en diiode, puis de l'avancement x et du volume V du mélange réactionnel.

Solution: La loi de Beer-Lambert est donnée par :

$$A = k \times C = k \times [I_2](t) = k \times \frac{n(I_2)(t)}{V} = k \times \frac{x}{V}$$

9. Montrer que la concentration en ions peroxodisulfate à une date t est donnée par la relation :

$$[S_2O_8^{2-}] = 1,7 \times 10^{-3} - \frac{A}{k} \quad (2)$$

Solution: D'après la relation précédente, on a :

$$A = k \times \frac{x}{V}$$

donc

$$\frac{A}{k} = \frac{x}{V}$$

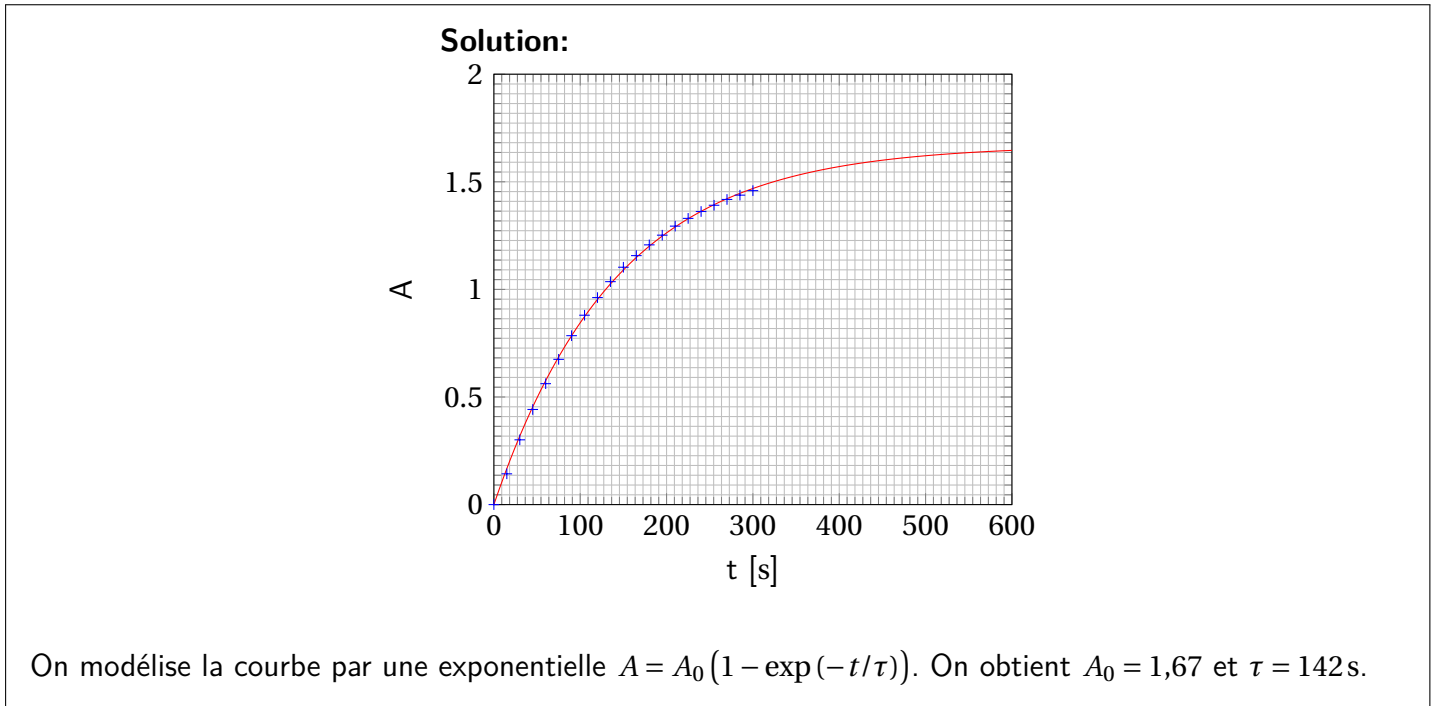
Or

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{V} = \frac{n_0(S_2O_8^{2-}) - x}{V} = [S_2O_8^{2-}]_0 - \frac{x}{V} = [S_2O_8^{2-}]_0 - \frac{A}{k} = 1,7 \times 10^{-3} - \frac{A}{k}$$

2 Étude expérimentale à l'aide d'un spectrophotomètre

10. Mettre en œuvre le protocole du document2.

11. Rentrer les valeurs dans *Regressi* et tracer la courbe $A = f(t)$. Modéliser la courbe obtenue avec une fonction correctement choisie.

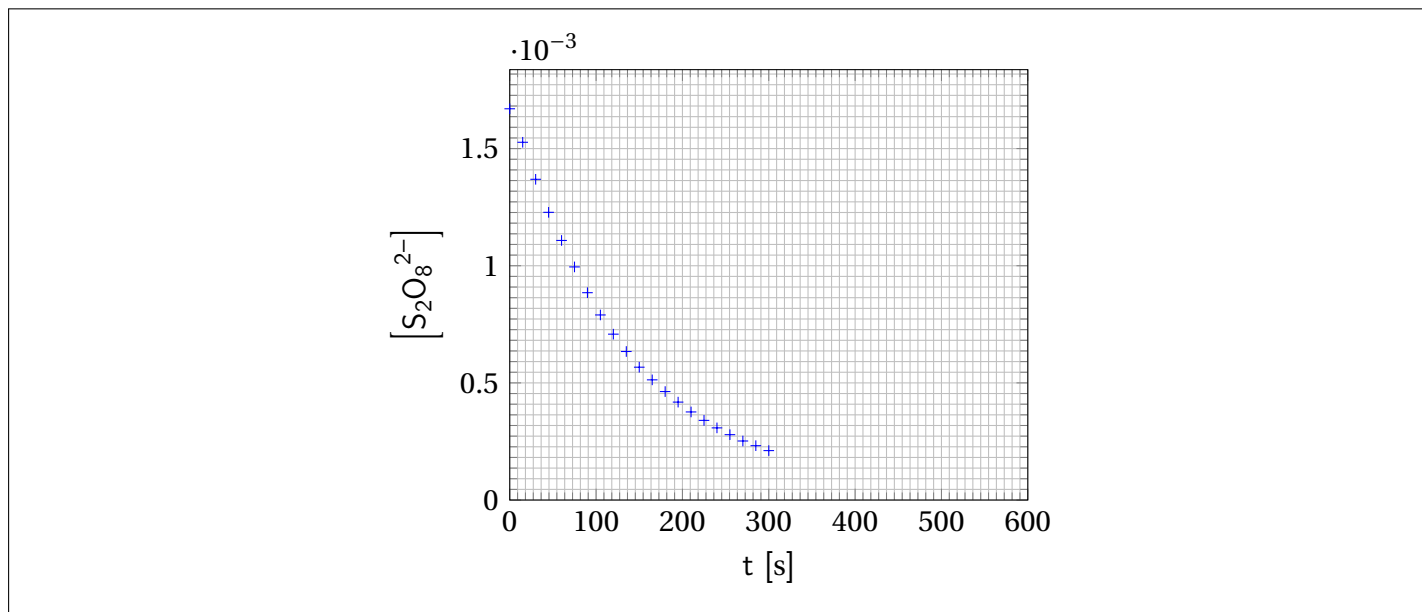


12. À l'aide de la valeur finale de l'absorbance et de la question 7, déterminer le coefficient k de la loi de Beer-Lambert.

Solution: On mesure une absorbance finale de 1,67. Or $[I_2]_f = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ alors $k = \frac{A}{C} = \frac{1,67}{1,7 \times 10^{-3}} \approx 1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. On mesure $k = 1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

13. À l'aide de la feuille de calcul, calculer la concentration en ions peroxodisulfate aux différentes dates, puis tracer la courbe donnant cette concentration au cours du temps : $[S_2O_8^-] = f(t)$.

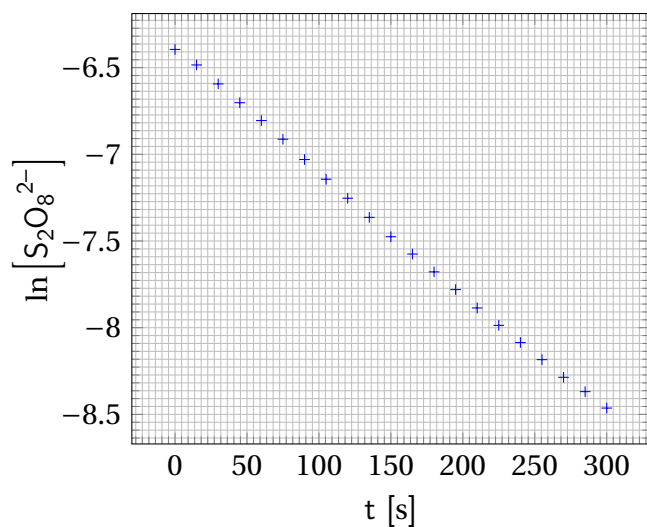
Solution:



14. Vérifier que cette courbe peut être modélisée par une fonction exponentielle décroissante. Expliquer votre démarche.

Solution: Pour vérifier qu'une courbe est une exponentielle décroissante, on peut :

- Modélisation exponentielle à l'ordinateur et vérification que la fonction est "proche" des points expérimentaux ;
- Vérifier, graphiquement ou numériquement par régression linéaire à la calculatrice, que $\ln([S_2O_8^{2-}](t))$ est une fonction affine du temps.



15. Calculer le temps de demi-réaction. Expliquer votre démarche.

Solution: On mesure l'absorbance maximale puis on trouve l'abscisse correspondant à $f(t) = A/2$. On obtient $t_{1/2} = 95$ s.


3 Exploitation des résultats à l'aide de Python

Le programme Python va nous permettre de :

- tracer de nouveau les courbes $A = f(t)$ et $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$;
- tracer la courbe $[I_2] = f(t)$;
- calculer la vitesse de formation du diiode ;
- calculer la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate ;
- voir comment évolue cette vitesse au cours du temps ;
- vérifier que cette vitesse est proportionnelle à la concentration en ions peroxydisulfate, ce qui définit alors en cinétique une réaction d'ordre 1 par rapport à ce réactif.



Utilisation du script

- Exporter les grandeurs absorbance et temps au format csv. Choisir le séparateur de colonne la virgule, puis nommer le fichier "TPcin.csv". Placer en première ligne :
t(s),A
Attention, le séparateur de décimale doit être un point.
- Aller sur la page *Bashton* contenant le script en cliquant sur le lien suivant : [Lien vers le script.](#)
- Importer le fichier de données à l'aide du bouton "Ouvrir un script, charger un module ou un fichier" 

16. Compléter les lignes 24, 39, 40 et 41 avec les données du problème et le résultat de la question 12.

24 `k=1000`

Listing 1 – Partie du code python permettant d'implémenter les données initiales.

```
41 c0S = 0.01 #concentration initiale dans le mélange réactionnel
42 V0S = 1E-3 # volume de solution en ions peroxydisulfate versé
43 V0I = 5E-3 # volume de solution en ions iodure versé
```

Listing 2 – Partie du code python permettant d'implémenter les données initiales.

17. Compléter la ligne 46 de façon à obtenir le tracé $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$. La recopier ci-dessous.

```
44 #Tracé de la courbe [S2O82-]=cS=f(t)
45 plt.subplot(2,3,3)
46 plt.plot(t,cS,"r+")
47 plt.xlabel("t(s)", fontsize = 9)
48 plt.ylabel("[S2O82-]u(mol.L-1)", fontsize = 9)
49 plt.title("[S2O82-]u=f(t)", fontsize = 10)
50 ax = plt.gca( )
51 ax.set_xlim(0.,) #définit les limites de l'axe des abscisses
52 ax.set_ylim(0.,) #définit les limites de l'axe des ordonnées
```

Listing 3 – Partie du code python permettant d'afficher le graphique

18. Compléter la ligne 59 de façon à calculer la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate, dont la concentration à une date $t[i]$ est notée $cS[i]$ dans le script. La recopier ci-dessous.

58 `Vd=[-(cS[i+1]-cS[i])/(t[i+1]-t[i])] for i in range(N-1)] #ligne à compléter`

Listing 4 – Partie du code python permettant de calculer la vitesse de disparition

19. Lancer le programme et observer la console Python. Le résultat de la régression linéaire (modélisation de la dernière courbe) apparaît avec le coefficient de corrélation.
20. Conclure.

Solution: On obtient les résultats suivant : la fonction affine donne $v = 6,6 \times 10^{-3} \times [S_2O_8^-]$ et un coefficient de corrélation de 0,989. Le coefficient de corrélation, proche de 1, confirme que la fonction est linéaire et donc que la vitesse de disparition des ions peroxydisulfates est proportionnelle à la concentration en ions peroxydisulfates.

4 Conclusion

21. Comment varie la concentration en réactif limitant lors d'une réaction de cinétique d'ordre 1 par rapport à lui ?

Solution: Lors d'une réaction de cinétique d'ordre 1, la concentration en réactif limitant obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[S_2O_8^-]}{dt} + k[S_2O_8^-] = 0 \quad (3)$$

22. Quel est le lien entre la vitesse de disparition du réactif limitant et sa concentration lors d'une réaction de cinétique d'ordre 1 par rapport à lui ? Conclure sur la réaction étudiée.

Solution: Dans lors d'une réaction de cinétique d'ordre 1, la vitesse de disparition d'un réactif est proportionnelle à la concentration du réactif. Ceci est vérifié dans la réaction étudiée et celle-ci est donc d'ordre 1.