

PARTIE 3 : Réactions chimiques et milieux biologiques

TP 16

La chimie du suivi cinétique

Quelle grandeur permet de comparer la vitesse de différentes réactions lentes ?

- OBJECTIFS :**
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une transformation chimique par spectrophotométrie.
 - Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer un temps de demi-réaction.

CONTEXTE DU SUJET :

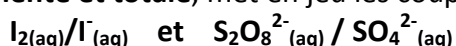
On veut suivre l'évolution temporelle de la réaction entre une solution de peroxydisulfate de sodium et une solution d'iodure de potassium et déterminer son temps caractéristique.

Le mélange réactionnel est composé de 10 mL de solution de peroxydisulfate de sodium de concentration en ion peroxydisulfate $[S_2O_8^{2-}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de 10 mL de solution d'iodure de potassium de concentration en ion iodure $[I^-] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Information 1 : Oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate

On considère la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate en solution aqueuse.

Cette réaction **lente et totale**, met en jeu les couples oxydant/réducteur suivants :



L'équation chimique de la réaction associée s'écrit : $2 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = 2 SO_4^{2-}_{(aq)} + I_{2(aq)}$

Le diiode I_2 formé est la seule espèce colorée présente. Le diiode en solution aqueuse, aussi appelée eau iodée, a une couleur jaune voire brune si la solution est très concentrée.

Information 2 : Absorbance d'une solution et Loi de Beer-Lambert

ABSORBANCE :

On caractérise "le pouvoir d'absorption" d'une solution colorée, pour une longueur d'onde λ fixée, par une grandeur appelée absorbance. L'absorbance, notée A , mesure la capacité d'une espèce chimique colorée à absorber une radiation de longueur d'onde λ .

L'absorbance A est une grandeur **sans dimension** dont la valeur est généralement comprise entre 0 et 2,5.

Une radiation de longueur d'onde λ , non absorbée, a une absorbance nulle : $A = 0$

Plus une radiation est absorbée plus la valeur de l'absorbance est grande.

LOI DE BEER-LAMBERT :

Soit une radiation monochromatique de longueur d'onde, λ , traversant un échantillon d'épaisseur ℓ , l'absorbance vérifie la **loi de Beer-Lambert** soit :

$$A = \epsilon \times \ell \times C \quad \text{où : } \rightarrow A : \text{absorbance (sans unité),}$$

- $\rightarrow \epsilon$: le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,
- $\rightarrow \ell$: la largeur de cuve en cm,
- $\rightarrow c$: la concentration de la solution en mol/L.

Remarque : l'absorbance A dépend de la longueur d'onde car le coefficient d'absorption molaire ϵ dépend de la longueur d'onde.

Information 3 : Produits et matériel à disposition

- une solution de peroxydisulfate de sodium de concentration en ion peroxydisulfate $[S_2O_8^{2-}] = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$;
- une solution d'iodure de potassium de concentration en ion iodure $[I^-] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$;
- des solutions de diiode de concentration en diiode : $[I_2] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$; $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$;
- un spectrophotomètre et son mode d'emploi ;
- un ordinateur avec le logiciel Régressi et son mode d'emploi ;
- le matériel usuel de laboratoire...

Information 4 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de diiode.



Information 5 : Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction vaut la moitié de sa valeur finale.

Le temps de demi-réaction est défini par la relation littérale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

Information 6 : Tableau d'avancement de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate en solution aqueuse.

Équation chimique		$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2 I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2 SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)}$			
État du système	Avancement	quantités de matière			
État initial	$x = 0$	n_0	n_1	0	0
En cours de transformation	x	$n_0 - x$	$n_1 - 2x$	$2x$	x
État final	X_f	$n_0 - x_f$	$n_1 - 2x_f$	$2x_f$	x_f

TRAVAIL À EFFECTUER :

S'APPROPRIER : 🕒 10 min conseillées

1. À partir des couples d'oxydo-réduction, vérifiez l'exactitude de l'équation de la réaction des ions iodure par les ions peroxydisulfate.

2. Pouvez-vous prévoir comment va évoluer la couleur de la solution au cours de la réaction ?

3. Quel temps caractéristique, particulier au suivi cinétique, permet de comparer la vitesse de différentes réactions lentes ? De quelle autre grandeur doit-on disposer pour le déterminer ?

ANALYSER : 🕒 20 min conseillées

Vous allez élaborer un protocole permettant de suivre l'évolution de la quantité de matière de diiode formée au cours du temps. Pour vous aider, répondez aux questions suivantes :

4. À l'aide du matériel proposé, de quelle grandeur peut-on suivre l'évolution en fonction du temps ?

5. Quelle relation existe-t-il entre cette grandeur et la quantité de matière en espèce colorée ?

6. Vous ne connaissez pas les coefficients d'absorption molaire du diiode. Quel est l'intérêt de disposer de plusieurs solutions de diiode de concentration parfaitement connue ? À quelle longueur d'onde va-t-on déterminer le coefficient d'absorption molaire du diiode ?

7. Quels sont les réglages préliminaires à faire pour effectuer une mesure d'absorbance ?

8. Quand peut-on considérer que la réaction est achevée ?

9. Élaborez un protocole en deux étapes permettant de suivre l'évolution de la quantité de matière de diiode formé en fonction du temps.

Première étape :

Deuxième étape :

APPEL N°1



**Appeler le professeur pour lui présenter le protocole expérimental
ou en cas de difficulté**

RÉALISER : 🕒 45 min conseillées

Mettre en œuvre le protocole rédigé précédemment. Consigner vos résultats sous forme de tableaux de mesure et de graphiques :

Détermination du coefficient d'extinction molaire du diode :

longueur d'onde de travail $\lambda =$:

C (mol/L)					
A					

Courbe tracée et modélisation graphique :

Coefficient d'absorption molaire déterminé : $\epsilon =$ L.mol⁻¹.cm⁻¹

Suivi cinétique :

t (s)	
A	
[I ₂] (mol/L)	
x (mol)	

t (s)	
A	
[I ₂] (mol/L)	
x (mol)	

t (s)	
A	
[I ₂] (mol/L)	
x (mol)	

Allure de la courbe d'évolution en fonction du temps :

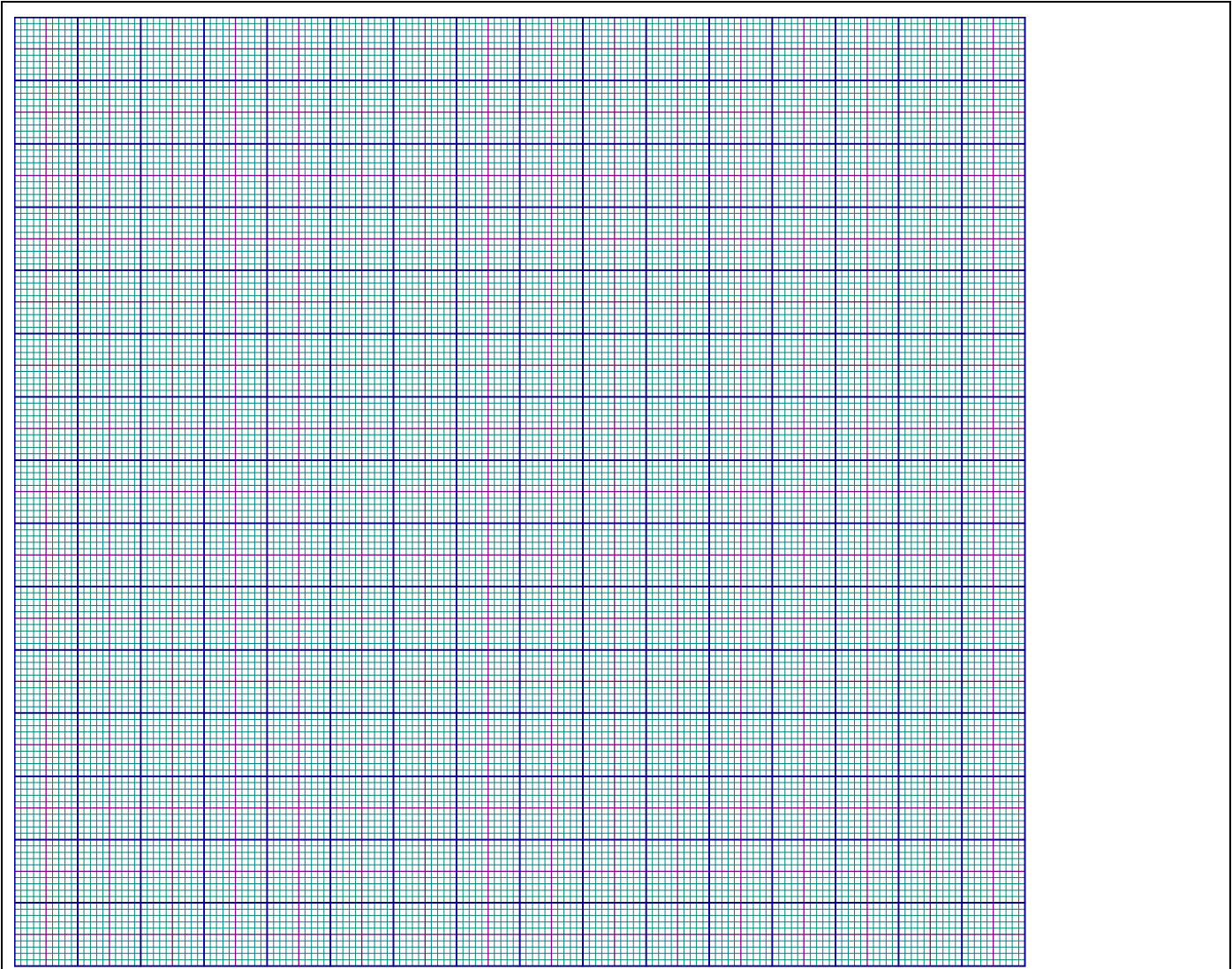
APPEL N°2



**Appeler le professeur pour lui présenter vos résultats
ou en cas de difficulté**

VALIDER : 🕒 15 min conseillées

10. Déterminez graphiquement le temps de demi-réaction de la réaction étudiée. Expliquez votre démarche par une construction graphique.



11. Peut-on considérer que la transformation est terminée au bout d'une durée Δt égale à environ $2 t_{1/2}$? Au bout de combien de temps est-elle terminée ? Est-elle totale ?

APPEL N°3	Appeler le professeur pour lui présenter votre méthode de détermination ou en cas de difficulté
------------------	--

POUR S'ÉVALUER...

S'App / Ana	coefficient 2	A												B																							
Réaliser	coefficient 3	A				B				C				D				A				B				C				D							
Communiquer	coefficient 1	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Note		20	19	18	17	18	17	16	15	14	13	12	11	12	11	10	10	18	18	16	16	16	16	15	14	13	12	11	10	11	10	9	8				

S'App / Ana	coefficient 2	C												D																							
Réaliser	coefficient 3	A				B				C				D				A				B				C				D							
Communiquer	coefficient 1	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Note		16	15	14	13	14	13	12	11	10	10	8	8	8	8	6	6	15	14	13	12	13	12	11	10	9	8	7	6	7	6	5	5				