

## Suivi cinétique par spectrophotométrie

Premier TP de cinétique : étude de la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène.

## Matériel à disposition

## Matériel sur la paillasse

- ↪ Colorimètre et cuves ;
- ↪ Bêchers ;
- ↪ Éprouvette graduée de 20 mL ;
- ↪ Pipettes jaugées de 2, 5 et 10 mL ;
- ↪ Pipette graduée de 10 mL ;

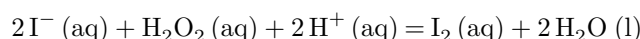
## Matériel au bureau

- ↪ Solution d'eau oxygénée à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ;
- ↪ Solution d'iodure de potassium (K<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>) à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> ;
- ↪ Solution d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup> ;
- ↪ Échelle de teintes de diode ;
- ↪ Agitateur en verre

## Documents

## Document 1 - Oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène

La réaction étudiée est l'oxydation des ions iodure I<sup>-</sup> par le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



Cette réaction est lente mais totale.

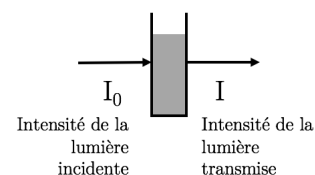
1/ On suppose que cette réaction admet un ordre. Quelle est alors l'expression de la vitesse volumique ?

## Document 2 - Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

La spectrophotométrie est une méthode de mesure physique permettant de mesurer l'absorbance d'une solution.

L'absorbance  $A$  est une grandeur sans dimension qui permet de comparer l'intensité de la lumière transmise par un échantillon coloré par rapport à l'intensité de la lumière incidente. Elle dépend de la longueur d'onde.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$



L'absorbance étant une grandeur additive, il est utile de travailler à une longueur d'onde où une seule espèce chimique absorbe.

Pour s'affranchir de l'absorbance de la cuve et de l'eau, on réalise d'abord une mesure avec de l'eau distillée (« faire le blanc »).

Les mesures d'absorbances s'effectuent à une longueur d'onde donnée, en général une longueur d'onde où l'absorbance de l'espèce chimique colorée étudiée est maximale (mesures plus précises) mais plus petite que 1 (au delà, le spectrophotomètre travaille hors domaine de linéarité).

## Document 3 - Loi de Beer-Lambert

Pour des concentrations faibles, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique colorée :

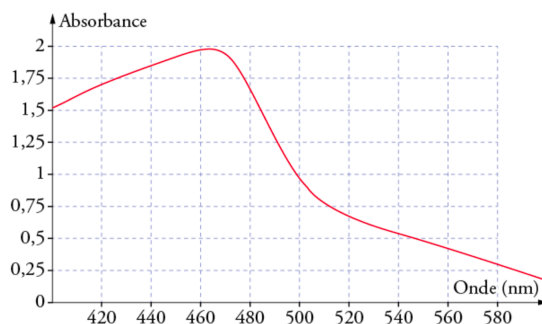
$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot c$$

où  $\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique colorée à la longueur d'onde de travail (mol<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.L),  $\ell$  la longueur de cuve (m) et  $c$  la concentration de l'espèce chimique colorée (mol.L<sup>-1</sup>).

## Document 4 - Le diiode

En solution aqueuse, les espèces chimiques  $I^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $H^+$  sont incolores, seul le diiode  $I_2$  colore la solution en jaune-orangé lorsqu'il est en présence de  $I^-$ .

On obtient le spectre suivant pour une solution de  $I_2$  de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



## Manipulation et exploitation

L'objectif de ce TP est double : déterminer l'ordre partiel par rapport à  $H_2O_2$  et vérifier la loi de Beer-Lambert.

### PROTOCOLE

- ▷ Régler le colorimètre sur  $\lambda = 528 \text{ nm}$ .
- ▷ Réaliser le « blanc » avec une cuve remplie d'eau distillée.
- ▷ Verser dans un bécher  $V_{eau} = 13 \text{ mL}$  d'eau distillée avec l'éprouvette graduée.
- ▷ Verser dans le même bécher  $V_I = 5,0 \text{ mL}$  de la solution d'iodure de potassium ( $K^+$ ,  $I^-$ ) mesuré avec la pipette jaugée.
- ▷ Ajouter  $V_{acide} = 10,0 \text{ mL}$  d'acide sulfurique avec la pipette jaugée.
- ▷ Introduire  $V_{H_2O_2} = 2,0 \text{ mL}$ . Agiter.
- ▷ Remplir **rapidement** une cuve avec le mélange réactionnel et la placer dans le colorimètre.
- ▷ Lancer l'acquisition de l'absorbance  $A$  en fonction du temps sur une durée d'une vingtaine de minutes pour que la valeur de l'absorbance se stabilise.

2/ Justifier le choix de la longueur d'onde de mesure pour le spectrophotomètre.

3/ Tracer sur Régressi l'absorbance en fonction du temps et déterminer graphiquement la valeur de  $t_{1/2}$ .

3/ Montrer, en comparant les quantités de matière des réactifs à l'instant initial dans le réacteur, qu'il est justifié de ne s'intéresser qu'à l'ordre partiel par rapport à  $H_2O_2$ .

4/ Montrer que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme suivante :

$$v(t) = k_{app} \left[ \frac{A_\infty - A(t)}{\varepsilon_\lambda \ell} \right]^p$$

5/ Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à  $H_2O_2$ .

6/ Montrer que si l'ordre partiel est 0, alors

$$A(t) = 2k_{app} \cdot \varepsilon \cdot \ell \cdot t$$

7/ Montrer que si l'ordre partiel est 1, alors

$$\ln \left( \frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty} \right) = -k_{app} t$$

Proposer une méthode permettant de confirmer l'ordre partiel.

8/ Réaliser cette méthode.

8/ En déduire la valeur de  $k_{app}$  et calculer  $t_{1/2}$ .

9/ Si le temps le permet : Proposer un protocole permettant de vérifier la loi de Beer-Lambert et de déterminer la valeur de  $\varepsilon_\lambda$ .