

## Activité n° 1 : Vitesse d'évolution d'un système chimique

Lorsqu'un système chimique est le siège d'une transformation chimique suffisamment lente, il est possible de suivre l'évolution de sa composition par différentes méthodes physiques (selon la nature du système : spectrophotométrie, conductimétrie, mesure de pression) ou chimiques (titrage).

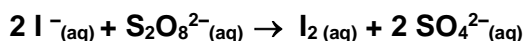
On propose de mettre en œuvre le suivi d'une transformation chimique pour caractériser l'évolution temporelle d'un système chimique puis de montrer comment modifier la vitesse d'évolution d'un système chimique.

**Comment évolue la composition d'un système chimique au cours du temps ? Quels facteurs permettent de modifier la vitesse d'évolution d'un système chimique ?**

On dispose :

- d'un spectrophotomètre, relié à l'interface d'acquisition *Foxy* ;
- d'une solution **S<sub>0</sub>** de diiode de concentration **C<sub>0</sub> = 2,0x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>**
- d'une solution **S<sub>1</sub>** d'iodure de potassium, K<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> + I<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, de concentration **C<sub>1</sub> = 1,0 mol.L<sup>-1</sup>** en ion I<sup>-</sup> ;
- d'une solution **S<sub>2</sub>** contenant l'ion peroxodisulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub>, à la concentration **C<sub>2</sub> = 1,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>**.

L'ion iodure I<sup>-</sup> réagit avec l'ion peroxodisulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> selon l'équation :



On verse dans un bécher propre **V<sub>1</sub> = 10,0 mL** de solution **S<sub>1</sub>** prélevés avec une pipette jaugée puis on y ajoute **V<sub>2</sub> = 2,00 mL** de solution **S<sub>2</sub>**.

La transformation chimique qui a lieu se manifeste par **l'apparition progressive d'une coloration jaune** due à la formation **de I<sub>2</sub>, qui est la seule espèce colorée du mélange**. On propose donc de **suivre l'évolution du système chimique au cours du temps par spectrophotométrie**.

## Document 1 : Couple oxydant/réducteur

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **gagner (capter) un ou plusieurs électrons**.

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder (perdre) un ou plusieurs électrons**

Un oxydant **Ox** et un réducteur **Red** forment un couple oxydant/réducteur noté **Ox / Red** lorsqu'ils sont liés par une demi-équation électronique de la forme : **a Ox + n e<sup>-</sup> = b Red** (avec a, b et n entiers).

## Données :

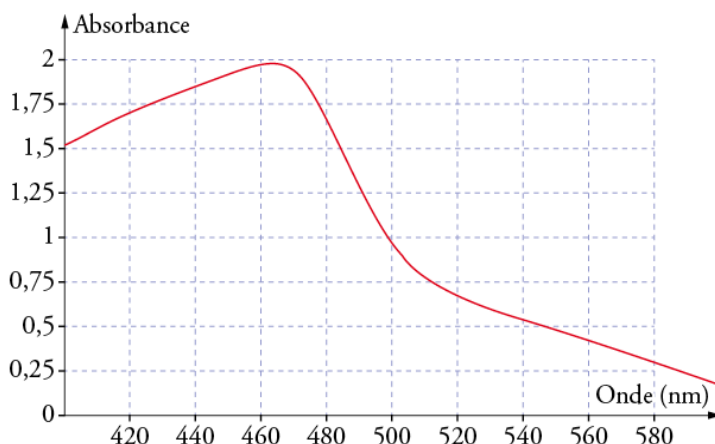
## ① Loi de Beer-Lambert

A une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance  $A_\lambda$  d'une solution ne contenant qu'une seule espèce absorbante X est proportionnelle à sa **concentration molaire** :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times \ell \times [X]$$

Où  $\varepsilon_\lambda$  est le coefficient d'absorption molaire de X à la longueur d'onde  $\lambda$ , en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

et  $\ell$  = 1,00 cm est la largeur de la cuve.

② Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de I<sub>2</sub>

**a)** La réaction étudiée est une réaction **d'oxydoréduction**. A partir du **document 1 (au verso)**, identifier les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu et en déduire lequel des réactifs est un oxydant.

b) On suppose que la réaction est totale. Construire le tableau d'avancement pour le système étudié et déterminer le **réactif limitant**, l'**avancement maximal** et la **composition du système dans l'état final**.

Equation de réaction		$2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$			
Etat	Avancement	$n(\text{I}^-)$	$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$	$n(\text{I}_2)$	$n(\text{SO}_4^{2-})$
initial	$x = 0$				
intermédiaire	$0 < x$				
Final $x_{\text{max}} =$					

c) Quelle relation existe-t-il entre l'absorbance du mélange étudié, mesurée par un spectrophotomètre et sa composition chimique ? Sur quelle longueur d'onde faut-il régler le colorimètre pour suivre l'évolution temporelle de ce système chimique de manière optimale ?

d) On enregistre l'absorbance du mélange réactionnel au cours du temps et on affiche la courbe  $A = f(t)$ . Comment savoir si l'état final du système chimique est atteint ? Est-il possible de le savoir par observation directe (« à l'œil nu ») du mélange ?

e) On dispose également d'une solution-étalon de  $\text{I}_2$  de concentration  $C_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans l'hypothèse d'une réaction totale, quelle serait la valeur de la concentration en quantité de matière  $[\text{I}_2]_f$  dans l'état final ? Comment vérifier cette hypothèse à l'aide de la solution-étalon de diiode et du spectrophotomètre ?

## 1.1. Mesures

♦ Mettre en œuvre le protocole décrit ci-dessous.

### Protocole expérimental

❶ Connecter l'interface d'acquisition *Foxy* et cliquer sur l'icône *Généraliste*.

❷ Régler le colorimètre sur 470 nm puis choisir le mode Absorbance et réaliser l'étalonnage (« mesure du blanc ») au moyen de la solution  $\text{S}_1$  (qui est parfois légèrement jaune).

❸ Paramétrer le logiciel pour réaliser des mesures d'absorbance toutes les 10 secondes pendant 10 minutes sur le voie 1 (calibre 5V).

**La tension électrique  $U$  mesurée par l'interface d'acquisition en sortie du colorimètre a une valeur égale à celle de l'absorbance  $A_\lambda$  de la solution.**

❹ Introduire dans un bécher propre et sec  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution  $\text{S}_1$  prélevés avec une pipette jaugée puis ajouter  $V_2 = 2,00 \text{ mL}$  de solution  $\text{S}_2$  et **déclencher l'acquisition** ( $t = 0$ ). Homogénéiser rapidement ce mélange au moyen d'un agitateur en verre puis en verser quelques mL dans une cuve propre et la placer dans le colorimètre.

♦ Réaliser un nouvel étalonnage du colorimètre avec de l'eau distillée et mesurer l'absorbance à 470 nm de la solution  $S_0$  de  $I_2$ . Noter sa valeur ci-contre.

Pour  $C_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $I_2$ ,

$A_{470\text{nm}}(S_0) = \dots\dots\dots$

c)  $I_2$  étant la seule espèce colorée, rappeler la relation entre l'absorbance du mélange et sa composition chimique puis exploiter la mesure précédente et le tableur pour afficher la courbe représentant l'évolution temporelle de la concentration  $C$  du  $I_2$  dans le mélange.

d) Qu'est-ce qui montre que la transformation chimique est terminée ? La réaction étudiée est-elle totale ? Justifier.

e) Modélisez cette courbe avec une exponentielle (à partir de la date ou l'absorbance a été mesurée).

### 1.2. Temps de demi-réaction

a) Déterminer par une construction graphique claire le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la transformation étudiée.

b) La transformation chimique est-elle terminée après une durée égale à  $2 \times t_{1/2}$  ? Justifier la réponse à l'aide de la courbe.

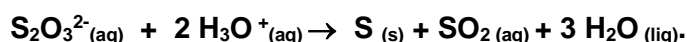
### 1.3. Vitesse volumique de formation du diiode

a) Décrire qualitativement l'évolution de la vitesse volumique de formation de  $I_2$  au cours du temps.

b) Exploiter le tableur pour afficher la courbe représentant l'évolution temporelle de la vitesse volumique de formation de  $I_2$ , à partir des valeurs de la courbe modélisée. Imprimer cette courbe.

## 2. COMMENT MODIFIER LA VITESSE D'EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE ?

La réaction chimique entre l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(\text{aq})$  et l'ion oxonium  $H_3O^+(\text{aq})$  d'équation :



se manifeste par la formation progressive de particules solides, qui opacifient le mélange.

On dispose :

- d'une solution  $S$  de thiosulfate de sodium de concentration  $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ion  $S_2O_3^{2-}$  ;
- d'une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  en ion  $H_3O^+$  ;
- de plusieurs béchers et diverses éprouvettes graduées, d'une plaque chauffante et d'un thermomètre.
- d'un chronomètre.

a) Compte tenu de la nature des réactifs et des produits, quelle méthode physique permettrait de suivre l'évolution de ce système chimique ? Justifier brièvement.

**Expérience A :**

- ① Placer une feuille blanche marquée d'une croix sous un bécher de 100 mL puis verser dans ce bécher  $V = 40$  mL de solution S et mesurer sa température  $\theta$ .
- ② Ajouter rapidement  $V_A = 10$  mL de solution  $S_A$  et déclencher simultanément le chronomètre.
- ③ Arrêter le chronomètre lorsque la croix n'est plus visible et noter la durée  $\Delta t$  dans le tableau suivant.

**Expérience B : (tables paires)** Recommencer l'expérience A avec le même bécher en versant initialement 20 mL de S et 20 mL d'eau distillée (au lieu de 40 mL de S).

**Expérience C : (tables impaires)** Recommencer l'expérience A avec le même bécher en faisant chauffer 40 mL de S avant d'ajouter  $S_A$ .

**Résultats :**

Expérience	V (mL)	$V_A$ (mL)	$V_{\text{eau}}$ (mL)	$\theta$ (°C)	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_i$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_i$	$\Delta t$ (s)
A	40	10	0				
B	20	10	20				
C	40	10	0				

b) Calculer les concentrations molaires initiales des réactifs  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans les mélanges A et B.

**Donnée :** Dans les trois expériences,  $\Delta t$  est la durée nécessaire pour former dans le mélange liquide de **même hauteur h** une **même quantité de soufre n(S)** suffisante pour masquer la croix.

c) Que montre la comparaison des expériences A et B à propos de l'influence de la concentration d'un réactif sur la vitesse (moyenne) d'évolution du système chimique ?

d) Que montre la comparaison des expériences A et C à propos de l'influence de la température sur la vitesse (moyenne) d'évolution du système chimique ?

Un **facteur cinétique** se définit comme un paramètre ayant une influence sur l'évolution temporelle d'un système chimique.

e) Quels facteurs cinétiques ont été mis en évidence dans les expériences précédentes ?