

**Picard Matias**  
**Mussard Olivier**

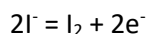
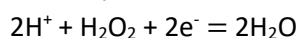
**TP : Suivi cinétique d'une transformation chimique par spectrophotométrie**

**I/ Réaction étudiée**

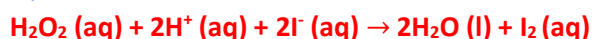
1/ La réaction entre l'iodure de potassium ( $I^- (aq)$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2 (aq)$ ) est une réaction dite lente qui dure donc plusieurs minutes. On est donc en mesure de suivre son évolution à l'œil nu ou avec un appareil de mesure classique.

2/ On écrit l'équation bilan de la réaction :  
couples redox mis en jeu :  $H_2O_2 (aq) / H_2O (l)$  et  $I_2 (aq) / I^- (aq)$ .

*Demi-équations :*



*Equation :*



3/ On cherche à montrer que le peroxyde d'hydrogène est limitant, on va donc calculer les quantités de matière initiales des deux réactif puis dresser un tableau d'avancement pour identifier le réactif limitant.

Calcul des quantités de matière initiales (on notera  $n_0(H_2O_2)$ ,  $n_0$ ) :

*Pour  $I^-$  :*

On introduit dans le tube à essai :  $V_{\text{iodure}} = 2,0 \text{ mL}$  avec  $C_{\text{iodure}} = 100 \text{ mmol.L}^{-1}$

Formule :  $n_0(I^-) = C_{\text{iodure}} * V_{\text{iodure}}$

Conversions :  $V_{\text{iodure}} = 2,0 \text{ mL} = 2,0 * 10^{-3} \text{ L}$      $C_{\text{iodure}} = 100 \text{ mmol.L}^{-1} = 1,00 * 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Application numérique :  $n_0(I^-) = 1,00 * 10^{-1} * 2,0 * 10^{-3} = 2,0 * 10^{-4} \text{ mol}$

*Pour  $H_2O_2$  :*

On introduit dans le tube à essai :  $V_{\text{peroxyde}} = 2,0 \text{ mL}$  avec  $C_{\text{peroxyde}} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$

Formule :  $n_0 = C_{\text{peroxyde}} * V_{\text{peroxyde}}$

Conversions :  $V_{\text{peroxyde}} = 2,0 \text{ mL} = 2,0 * 10^{-3} \text{ L}$      $C_{\text{peroxyde}} = 10 \text{ mmol.L}^{-1} = 1,0 * 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Application numérique :  $n_0 = 1,0 * 10^{-2} * 2,0 * 10^{-3} = 2,0 * 10^{-5} \text{ mol}$

Tableau d'avancement :

Equation chimique		$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{I}_2 (\text{aq})$				
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)				
Etat initial	0	$n_0 = 2,0 \cdot 10^{-5}$		$n_0(\text{I}^-) = 2,0 \cdot 10^{-4}$		0
Etat intermédiaire	x	$2,0 \cdot 10^{-5} - x$		$2,0 \cdot 10^{-4} - 2x$		x
Etat final	$x_{\text{max}}$	$2,0 \cdot 10^{-5} - x_{\text{max}}$		$2,0 \cdot 10^{-4} - 2x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}}$

On peut alors formuler deux hypothèses :

*Hypothèse 1 : Le Iodure de potassium est le réactif limitant*

Donc :  $2,0 \cdot 10^{-4} - 2x_{\text{max}} = 0$

Soit  $x_{\text{max}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

*Hypothèse 2 : Le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant*

Donc :  $2,0 \cdot 10^{-5} - x_{\text{max}} = 0$

Soit  $x_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

On a  $2,0 \cdot 10^{-5} < 1,0 \cdot 10^{-4}$   $x_{\text{max}}$  est donc égal à  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  on en déduit que l'Hypothèse 2 est vérifiée donc que le réactif limitant est le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$

On peut alors compléter notre tableau avec les valeurs finales :

Etat final (numérique)	$x_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-5} = 0$		$2,0 \cdot 10^{-4} - 2(2,0 \cdot 10^{-5}) = 1,6 \cdot 10^{-4}$		$2,0 \cdot 10^{-5}$
------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------------	--	----------------------------------------------------------------	--	---------------------

4/ Les ions hydrogènes sont bien des catalyseurs de la réaction. En effet leur présence au sein du mélange réactionnel va permettre une réaction plus rapide.

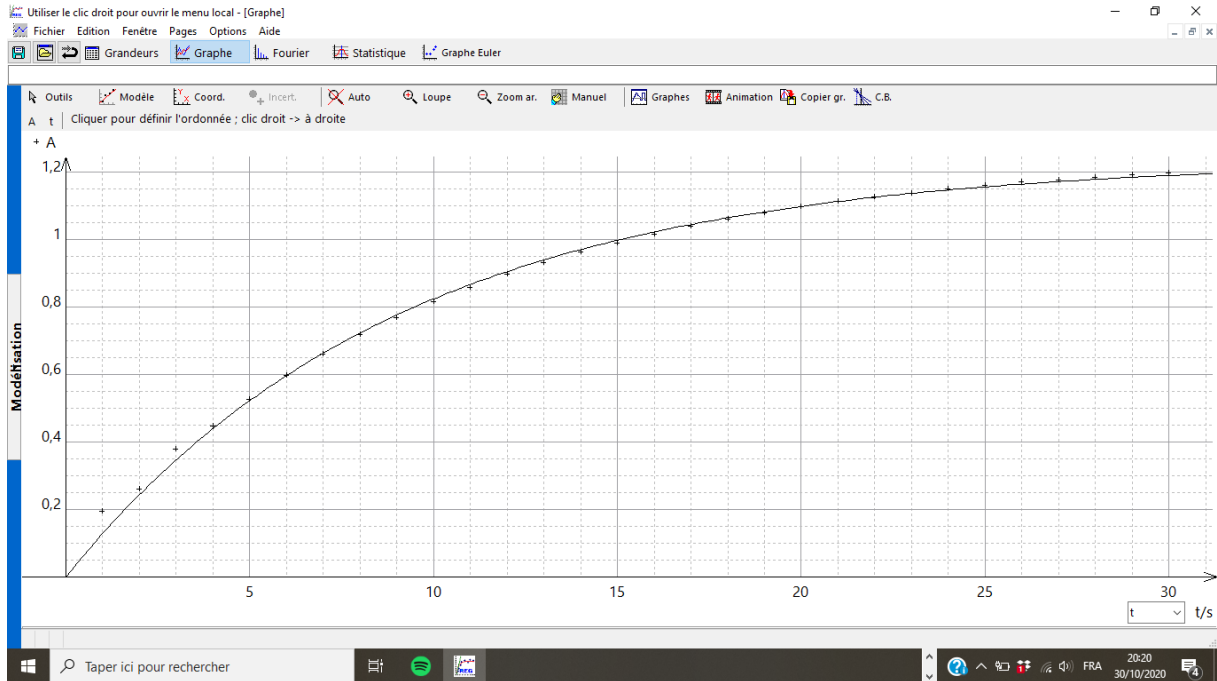
5/ Le diiode  $\text{I}_2$  produit de la réaction étant coloré (brun dans l'eau) il est donc responsable de la couleur de la solution obtenue.

6/ Le diiode est un des produits de la réaction. Durant la réaction on peut mesurer à plusieurs reprises l'absorbance A du diiode en solution, cette absorbance augmentera à mesure que la concentration en diiode dans la solution augmentera (c'est-à-dire au cours du temps) on pourra alors tracer une courbe exploitable. De cette manière on peut suivre l'évolution de la réaction par spectrophotométrie.

## II- Suivi de la réaction par spectrophotométrie

### Exploitation :

#### 1/ *Courbe obtenue avec le logiciel Regressi :*



2/ On détermine graphiquement la valeur de l'absorbance finale  $A_f$  :

$A_f = 1,198$

3/ Graphiquement la valeur  $t_f = 30$  min soit  $t_f = 1800$  s

4/ Après modélisation sur Regressi l'équation de courbe obtenue est :  $A = 1,20 * (1 - e^{-\frac{t}{8}})$

5/ La solution de diiode obtenue est de couleur orange, or la couleur complémentaire dont la longueur d'onde est absorbée se situe entre le bleu-roi et le cyan c'est-à-dire comprises entre des longueurs d'ondes de 475 et 500 nm ainsi le choix de  $\lambda_{\max} = 490$  nm pour les mesures est justifié.

6/ Dans cette question on va chercher à déterminer la concentration en quantité de matière de la solution de diiode obtenue

Rappel de la loi de Beer Lambert :  $A = \epsilon * I * C$

Avec  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

$l$  l'épaisseur de la cuve en cm

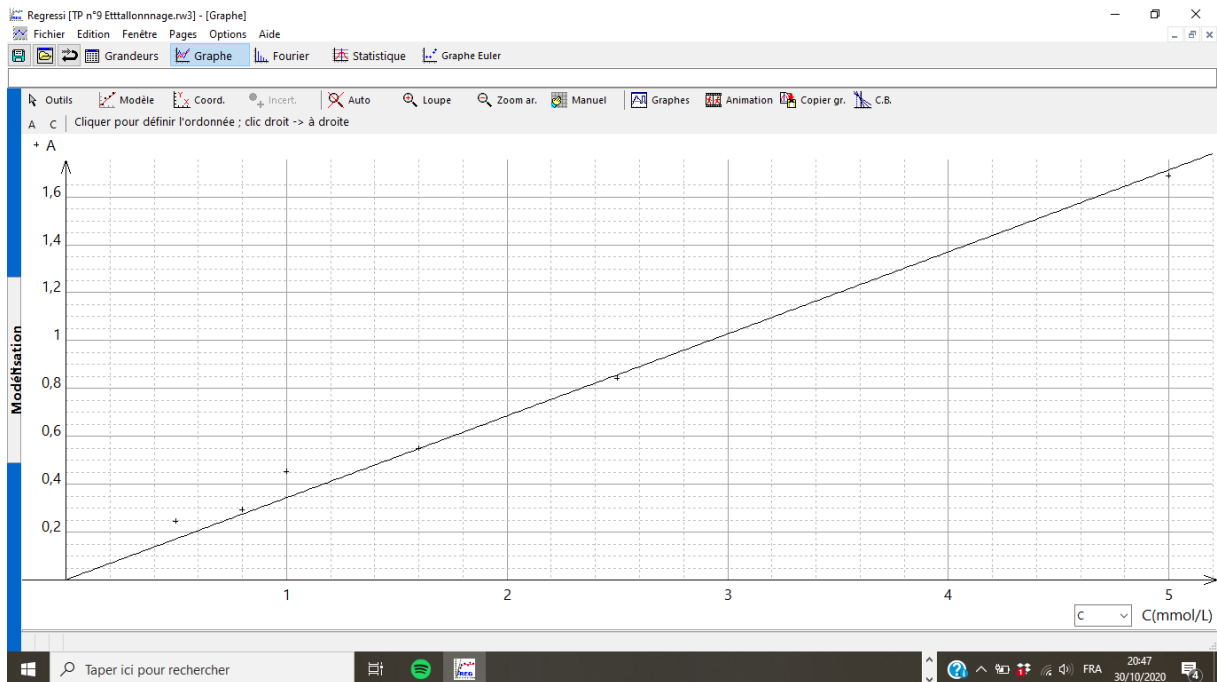
Et  $C$  la concentration de l'espèce chimique absorbant certaines longueurs d'ondes en  $mol \cdot L^{-1}$

On considère ici les valeurs de  $\epsilon$  et de  $l$  constantes ce qui permet de simplifier l'expression :

$$A = k * C$$

Avec  $k = \epsilon * l$

Pour identifier la concentration de notre solution de diiode on dispose d'une gamme de solutions de diiode de concentrations connues dont on mesure l'absorbance grâce au spectrophotomètre. Ces mesures permettent de *tracer une courbe  $A = f(C)$*  :



On obtient après modélisation une droite linéaire d'équation :  $A = 387 \cdot C$

On est maintenant en mesure de calculer la concentration de la solution de diiode obtenue C :

*Donnée* :  $A_f = 1,198$

*Formule* :  $A_f = 387 \cdot C$      $C = \frac{A_f}{387}$

*Application numérique* :  $C = 1,198 / 387 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Cette valeur est confirmée graphiquement ( $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

7/ Comme déterminé dans la question 3 de la partie 1, le réactif limitant est le peroxyde d'hydrogène, de plus on a établi dans notre tableau d'avancement que la valeur de la quantité de matière en diiode  $n_{I_2}$  à un état intermédiaire quelconque de la réaction dans la solution est égale à x

Ainsi  $n_{I_2} = x(t)$

Soit  $[I_2] \cdot V = x(t)$

Avec V le volume de la solution

On en déduit :  $[I_2] = \frac{x(t)}{V}$

8/ La quantité de matière  $n_0$  de peroxyde d'hydrogène à l'état initial a été établie dans la partie 1 :  
 $n_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Etant donné que le peroxyde d'hydrogène est limitant et que son coefficient stœchiométrique est égal à 1 :  $n_0 = x_{\max}$

Or comme montré dans le tableau d'avancement la quantité de matière finale en diiode dans la solution est égale à  $x_{\max}$

On a donc :  $[I_2]_{\max} \cdot V = x_{\max} = n_0$

Avec  $[I_2]_{\max}$  la concentration de diiode à l'état final

On en déduit :  $[I_2]_{\max} = \frac{n_0}{\nu}$

9/ On détermine graphiquement la valeur de  $t_{1/2}$  on peut utiliser pour ce faire directement la courbe qui présente l'Absorbance en fonction du temps puisque l'absorbance est proportionnelle à la concentration.

$t_{1/2} = 6 \text{ min}$  soit  $t_{1/2} = 360 \text{ s}$

10/ ...

11/ On constate que  **$360 < 1800$ , on a  $t_{1/2} < t_f$** , de plus on peut ajouter que  $t_f$  est  $1800/360 = 5$  fois supérieur à  $t_{1/2}$

Cela confirme ce que l'allure de la courbe obtenue suggère c'est-à-dire une diminution progressive de la vitesse de la réaction. En effet l'augmentation de l'absorbance de la solution est directement liée à l'augmentation de la concentration en diiode, cette dernière évolue plus ou moins rapidement selon la vitesse d'apparition du diiode. Au départ elle est soutenue puis elle diminue pour atteindre au bout de 30 min une vitesse quasi nulle si l'on observe le graphe obtenu. Ceci permet d'expliquer la grande supériorité de  $t_f$  par rapport à  $t_{1/2}$

12/ *Calcul de la vitesse d'apparition du diiode au cours de la réaction :*

La vitesse d'apparition d'un produit est égale au nombre dérivé de sa concentration à une date  $t$

Ainsi :  $v_{\text{produit}}(t) = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$

L'Absorbance étant proportionnelle à la concentration en diiode on peut utiliser l'équation de cette courbe pour calculer les vitesses d'apparitions (à condition que le résultat obtenu soit divisé par  $k$ )

$$A = 1,20 - 1,20e^{-\frac{t}{8}}$$

La dérivée de 1,20 est 0 et celle de  $1,20e^{-\frac{t}{8}}$  est  $-0,15e^{-\frac{t}{8}}$

On en déduit :  **$A' = 0,15e^{-\frac{t}{8}}$  et  $A' / 387 = v_{\text{produit}}(t)$**

*Calcul pour  $t = 10 \text{ min}$  soit  $600 \text{ s}$*

$$v_{\text{produit}}(600) = \frac{0,15e^{-\frac{600}{8}}}{387} = 1,0 * 10^{-36} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

*Calcul pour  $t = 20 \text{ min}$  soit  $1200 \text{ s}$*

$$v_{\text{produit}}(1200) = \frac{0,15e^{-\frac{1200}{8}}}{387} = 2,9 * 10^{-69} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

On remarque que la vitesse d'apparition du diiode au bout de 10 min est largement supérieure à celle au bout de 20 min ( $1,0 * 10^{-36} > 2,9 * 10^{-69}$ ). Ces résultats prouvent que la vitesse de la réaction diminue au cours du temps.