

TP C3 : Spectrophotométrie : Dosage par étalonnage & Suivi Cinétique de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate.

Objectifs

Ce TP, en deux parties, aborde dans un premier temps le dosage par étalonnage d'une espèce colorée par spectrophotométrie, puis un exemple de suivi cinétique par spectrophotométrie. Les capacités suivantes devront être maîtrisées en fin de séance :

- ★ *Mesure d'absorbance.*
- ★ *Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques du composé ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage.*
- ★ *Mettre en oeuvre une méthode de suivi temporel. Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.*
- ★ *Prévention des risques chimiques : adopter une attitude adaptée au travail en laboratoire ; relever les indications sur le risque associé au prélèvement et au mélange des produits chimiques ; développer une attitude autonome dans la prévention des risques.*
- ★ *Impact environnemental : adapter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange en fonction de sa toxicité.*

⚠ Ne pas remplir les cuve de spectrophotomètre à plus de 2/3

I. Présentation du matériel

On utilisera aujourd'hui le matériel listé ci-dessous :

- ☐ une burette graduée de 25 mL,
- ☐ 2 fioles jaugées de 25 mL avec des bouchons,
- ☐ 5 béchers de 50 mL,
- ☐ 1 éprouvette graduée de 5 mL
- ☐ 1 pipette jaugée de 5 mL
- ☐ une éprouvette graduée de 25 mL
- ☐ une pissette d'eau distillée,
- ☐ un spectrophotomètre et 2 cuves,
- ☐ un agitateur magnétique muni de son barreau aimanté,
- ☐ un chronomètre,
- ☐ une solution de diiode I_2 à $c_{I_2} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'iodure de potassium KI à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ☐ une solution de peroxydisulfate de sodium ($S_2O_8^{2-}Na^+$) à $c_{per} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ☐ une solution d'iodure de potassium (KI) à $c_{KI} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les blancs
- ☐ une solution d'iodure de potassium à $c_{KI} = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fraîchement préparée.

Première partie

Dosage par étalonnage d'une solution à usage médical

La Bétadine[®] est un antiseptique dermatologique. Son principe actif est le diiode I_2 qui élimine les micro-organismes ou inactive les virus par son action oxydante. Le diiode est une espèce colorée, de couleur jaune. Le but de cette partie est de contrôler la qualité d'une solution de Bétadine[®], par une méthode de dosage par étalonnage.

Document 1 : Extrait d'une étiquette de solution de Bétadine[®]

Substance active : povidone iodée à 10% en masse

Excipients : glycérol, macrogoléther laurique, phosphate disodique dihydraté, acide citrique monohydraté, hydroxyde de sodium, eau purifiée.

Densité : $d = 1,01$

Masse molaire :

$M(\text{povidone iodée}) = 2362,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



Document 2 : Limite de détection - Limite de quantification

Lorsqu'on réalise une analyse, il peut être intéressant de connaître la plus petite valeur pour laquelle le signal relevé est différent du blanc. Cette caractéristique s'appelle « *Limite de Détection* » (notée L_D).

La limite de détection est donc la plus petite concentration pouvant être détectée mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

Le blanc est la valeur résiduelle mesurée en l'absence d'espèce chimique.

À partir de la limite de détection, on est donc sûr, de la présence de l'espèce analysée (analyte).

Ce n'est qu'à partir de la « *Limite de Quantification* » (notée L_Q) que l'on peut connaître la concentration de la substance avec une confiance acceptable.

La limite de quantification est la plus petite concentration pouvant être quantifiée avec une confiance acceptable dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

Document 3 : Données physico-chimique pour le diiode

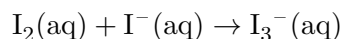
Limite de détection : $C_{L_D} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Limite de quantification : $C_{L_Q} = 3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Limite du domaine de linéarité : $C_{lin} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

II. Proposition de la gamme d'étalonnage

En présence d'ions iodures en solution aqueuse, le diiode s'associe avec ces ions pour former l'ion triiodure I_3^- (ce qui explique la grande solubilité du diiode dans les solutions d'ions iodures, alors qu'il est très peu soluble dans l'eau pure) selon la réaction :



C'est cet ion I_3^- qui est responsable de la couleur jaune de la solution.

On dispose d'une solution de diiode à $c_0 = 8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans KI à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. On note S_0 cette solution.

II.1. Tracé du spectre d'absorption de la solution de diiode

- ☞ Prélever 15 mL de KI à $0,5 \text{ mol/L}$ pour faire le blanc dans cette première partie.
- ☞ À l'aide de la notice du spectrophotomètre interfacé avec l'ordinateur (S250), réaliser le spectre de la solution (S_0) entre 335 nm et 400 nm (pas 2 nm), après avoir fait le blanc dans la même cuve¹ avec la solution d'iodure de potassium à $0,5 \text{ mol/L}$. **Avant toute mesure, penser à laver avec quelques gouttes la cuve avec la solution dont on veut mesurer l'absorbance.**
- ☞ Imprimer le spectre d'absorption.
- ☞ Choisir une longueur d'onde dans la gamme où l'absorption est maximale et expliquer ce choix : $\lambda =$.

On fera travailler le spectrophotomètre à cette longueur d'onde dans toute la suite du TP.

II.2. Dilutions et courbe d'étalonnage

⚡ Compte tenu de la verrerie disponible, et des documents d'introduction, justifier la gamme de cinq dilutions (S_0) à (S_4) appropriées pour réaliser la courbe d'étalonnage de l'absorbance d'une solution aqueuse de diiode dans KI en fonction de sa concentration.

⚡ Remplir les deux premières lignes du tableau suivant :

Solution	(S_0)	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)
$c(I_2)$ (en mol.L^{-1})	$8,0 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$
Facteur de dilution	-				
Volume versé (mL)	-				
Absorbance					

- ☞ Réaliser avec précision, en concertation avec 3 autres binômes, à l'aide d'une burette graduée contenant S_m , une des 4 solutions étalons².

1. Faites attention, les cuves peuvent avoir deux faces striées, prévues pour être manipulées, et deux faces planes traversées par le faisceau laser, et qui ne doivent donc pas être touchées avec les doigts.

2. Ne prélever que la quantité de I_2 dans KI nécessaire pour cette dilution et diluer avec de l'eau distillée

☞ Mesurer l'absorbance des solutions étalons, et compléter le tableau précédent. **Pour éviter de laver la cuve avec la solution dont on veut mesurer l'absorbance, on mesure l'absorbance par concentration croissante.**

⚡ Dédurre des mesures précédentes la valeur du coefficient d'extinction molaire du diiode dans KI à la longueur d'onde de travail.

II.3. Dosage par étalonnage d'une solution de concentration inconnue

☞ Prélever 5 mL de solution de bétadine diluée dans une solution de KI à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

⚡ Déterminer la concentration en diiode de la solution à partir de la courbe d'étalonnage. On reportera à la main la valeur de l'absorbance sur la courbe d'étalonnage.³

⚡ Sachant que la solution de bétadine est 2000 fois diluée par rapport à la solution commerciale, calculer la concentration en diiode dans la bétadine commerciale.

⚡ La polyvidone iodée est un « complexe » formé par l'association d'une molécule de polyvidone et d'une molécule de diiode. Calculer la quantité de matière de polyvidone iodée dans 100 mL de solution de bétadine puis déterminer la masse m_P de polyvidone iodée dans le flacon de bétadine.

⚡ Comparer cette valeur à l'indication sur la bouteille de bétadine.

Deuxième partie

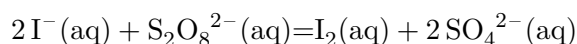
Suivi cinétique

III. Aspects théoriques

Lorsqu'on mélange une solution d'ions peroxodisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) avec une solution contenant des ions iodures, la solution initialement transparente se colore progressivement en jaune-orangé. Ce changement de couleur traduit la formation de diiode dans le milieu réactionnel. On en déduit que la réaction qui se déroule est une réaction d'oxydo-réduction :

- ★ les ions iodures I^- sont des réducteurs dans le couple redox (I_2/I^-), ils sont oxydés en diiode I_2 au cours de la réaction,
- ★ les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est un oxydant dans le couple redox ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$), elle est réduite en ions sulfates au cours de la réaction.

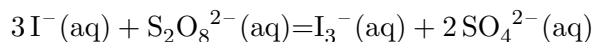
Si on ne tient compte que des deux couples redox, la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate en solution aqueuse s'écrit :



Comme on l'a vu précédemment, en présence d'ions iodures en solution aqueuse, le diiode s'associe avec ces ions pour former l'ion triiodure I_3^-

3. la fonctionnalité Beer Lambert du spectrophotomètre n'est pas pratique à utiliser.

La réaction d'oxydation des ions iodures peut donc s'écrire :



La comparaison des potentiels standards des deux couples redox (I_2/I^{-}) et ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$) permet d'affirmer que la réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfates est totale (voir cours sur les équilibres redox en solution aqueuse).

Expérimentalement, on constate qu'elle est cependant assez lente : il est donc possible d'étudier son déroulement par des méthodes classiques de suivi cinétique. C'est ce que nous allons faire au cours de ce TP.

La réaction d'oxydation suit une loi de vitesse de la forme :

$$v = k \cdot [\text{I}^{-}]^{\alpha} \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{\beta}$$

Le but des expériences est de déterminer les ordres α et β , ainsi que la constante de vitesse k de la réaction.

L'étude expérimentale va être conduite en utilisant une méthode physique de suivi, *la méthode spectrophotométrique* (UV-Visible), détaillée dans la fiche pratique.

IV. Etude cinétique

On dispose des solutions suivantes :

- ▷ iodure de potassium à $1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- ▷ peroxodisulfate d'ammonium à $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

IV.1. Suivi cinétique

■ Préparer le spectrophotomètre (et le logiciel) pour prendre un point de mesure d'absorbance à la longueur d'onde choisie à partir du spectre toutes les 8 secondes sur une durée totale de 10 min.

■ Effectuer le blanc avec la solution de iodure de potassium.

■ Verser dans un bécher muni d'une agitation magnétique 15 mL d'iodure de potassium et ajouter rapidement 5 mL de la solution de peroxodisulfate d'ammonium.

■ Introduire rapidement mais sans précipitation un prélèvement du milieu réactionnel dans une cuve. L'insérer dans le spectrophotomètre et lancer le début du suivi cinétique.

▲ Vérifier en calculant les concentrations initiales que les conditions de dégénérescence sont largement satisfaites. Réécrire la vitesse de réaction en faisant intervenir une constante de vitesse apparente $k_{\text{app},1}$

■ Une fois l'acquisition terminée, exporter les données dans un fichier texte et l'importer dans Regressi.

▲ En utilisant la valeur d'absorbance à la fin de la réaction, ainsi que la concentration de réactif limitant initialement introduite, calculer et tracer en fonction du temps la concentration en diiode.⁴

4. Comparer avec la valeur du coefficient d'extinction molaire trouvée précédemment

➤ En déduire et tracer en fonction du temps la concentration en ions peroxydisulfate.

IV.2. Détermination de l'ordre partiel β par rapport aux ions peroxydisulfate

Méthode différentielle

☞ À l'aide de *Regressi*⁵, calculer la vitesse de réaction en fonction du temps, puis tracer $\ln v$ en fonction de $\ln[S_2O_8^{2-}]$.

➤ En déduire l'ordre partiel par rapport aux ions peroxydisulfates et la constante de vitesse apparente.

Méthode intégrale

☞ Vérifier par régression linéaire que l'ordre est bien celui déterminé par la méthode différentielle. En déduire la constante de vitesse apparente, comparer à la valeur mesurée par la méthode précédente.

IV.3. Détermination de l'ordre partiel α par rapport aux ions iodure

Pour analyser cette partie, on utilisera les données fournies par le professeur.

☞ On a versé dans un bécher 5 mL (ou 10 mL) de iodure de potassium à 1,3 mol/L, 10 mL (ou 5 mL) d'eau distillée puis ajouté et mélangé rapidement 5 mL de peroxydisulfate d'ammonium à $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

➤ Dans quelle condition est préparé le mélange réactionnel ? Comment peut-on réécrire la vitesse de la réaction ? On fera apparaître une constante de vitesse apparente $k_{app,2}$.

Méthode temps de demi-réaction

➤ Mesurer le temps demi réaction sur les deux acquisitions précédentes. En déduire les constantes de vitesse apparentes en supposant l'ordre partiel β trouvé précédemment.

➤ À partir des résultats des deux expériences, déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions iodure ainsi que la constante de vitesse.

Ce qu'il faut retenir !

Effectuer sur votre cahier de laboratoire un bilan du TP résumant :

- ★ les propriétés physico-chimiques qui ont été mises en évidence,
- ★ les lois physico-chimiques qui ont été démontrées ou utilisées,
- ★ les nouvelles fonctions des différents appareils auxquelles vous avez fait appel. Pour ces dernières, préciser leur rôle et les moyens de les activer.

5. Grandeur/Tableau/Ajouter/Dérivée

Phrases H et P

Iodure de potassium (KI)

non applicable

Peroxodisulfate d'ammonium ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 2NH_4^+)

- H272 — Peut aggraver un incendie ; comburant
H302 — Nocif en cas d'ingestion
H315 — Provoque une irritation cutanée
H317 — Peut provoquer une allergie cutanée
H319 — Provoque une sévère irritation des yeux
H334 — Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
H335 — Peut irriter les voies respiratoires
P280 — Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.
P302 — En cas de contact avec la peau :
P304 — En cas d'inhalation :
P305 — En cas de contact avec les yeux :
P311 — Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.
P338 — Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P341 — S'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.
P342 — En cas de symptômes respiratoires :
P351 — Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.
P352 — Laver abondamment à l'eau et au savon.



Diode en solution d'iodure de potassium (I_2 dans KI — solution de Lugol)

- H312 — Nocif par contact cutané
H332 — Nocif par inhalation
H400 — Très toxique pour les organismes aquatiques



Thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 2Na^+)

Irritant

⚠ Ne surtout pas mélanger avec l'acide sulfurique concentré.

