

Corrigé exercice 8

CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

1) Réaction étudiée

a) On applique la loi de l'équilibre chimique, tous les réactifs de l'équation étant en solution aqueuse diluée : en attendant suffisamment longtemps, les concentrations n'évoluent plus et leurs valeurs sont telles que :

$$K = Q_e = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_e^2 \cdot [\text{I}_2]_e}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_e \cdot [\text{I}^-]_e^2}$$

b) Il n'y a que des solutés dans les réactifs, la réaction ne peut donc pas être rigoureusement totale. Mais étant donnée la valeur très élevée de K , un système à l'équilibre qui contient SO_4^{2-} et I_2 en concentrations usuelles ne peut contenir que des concentrations infimes en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou I^- . Cela signifie que la réaction est très probablement **quasi-totale** quand $t \rightarrow +\infty$.

c) Le diiode est jaune-brun lorsqu'il est dissous dans l'eau (couleur proche de la *teinture d'iode*, qui est une solution de diiode dans l'éthanol, ou de la *Bétadine*, un antiseptique contenant l'ion I_3^- , association de diiode avec l'ion iodure I^-).

2) Suivi de la réaction

a) Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une cuve.

On note Φ_0 le flux énergétique du faisceau lumineux mesurée à la sortie d'une cuve remplie de solvant seul (cuve de référence couramment appelée le « blanc ») et Φ le flux lumineux mesurée à la sortie d'une cuve identique remplie de la solution de diiode.

On définit la transmittance par $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ et l'absorbance par :

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)$$

Transmittance et absorbance sont des grandeurs sans unité.

Pour les mesurer, il faut tout d'abord « faire le blanc » (ou « régler le zéro »), c'est à dire mesurer Φ_0 avec une cuve identique contenant le solvant seul. Puis on introduit la cuve de solution de diiode et on mesure Φ . L'appareil affiche en général directement la valeur de A déduite de ces deux mesures.

b) Loi de Beer-Lambert : lorsqu'un faisceau monochromatique traverse une cuve de longueur optique ℓ contenant une solution à la concentration $[\text{X}]$ d'un unique soluté X absorbant la lumière, l'absorbance est proportionnelle à ℓ et à $[\text{X}]$:

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [\text{X}]$$

Cette loi n'est valable que pour les solutions suffisamment diluées.

ϵ s'appelle le coefficient d'absorption molaire de X à la longueur d'onde considérée.

Lorsqu'on souhaite utiliser la loi de Beer-Lambert pour déterminer des concentrations à partir de mesures d'absorbance,

la longueur d'onde choisie est couramment celle du maximum d'absorption λ_{max} .

Il y a deux raisons à cela :

- C'est à cette longueur d'onde que la sensibilité S des mesures est la meilleure. En effet, $S = \frac{dA}{d[\text{X}]} = \epsilon \ell$ est maximale quand ϵ est maximal. Ceci signifie qu'on détectera de faibles concentrations par une forte absorbance.

- De plus, au maximum d'absorption, on peut écrire $\frac{dA}{d\lambda} = 0$: cela permet de réduire au maximum l'imprécision due au fait que la lumière n'est jamais rigoureusement monochromatique (intervalle $\Delta\lambda$).

Pour déterminer expérimentalement λ_{max} , il faut au préalable **tracer le spectre** de la solution de X, c'est à dire la courbe $A = f(\lambda)$ à ℓ et $[X]$ constants.

c) La couleur que l'on perçoit est la **couleur complémentaire** de la couleur absorbée. Comme on perçoit du jaune, cela signifie que le diiode absorbe essentiellement le violet et une partie du bleu.

Remarque : la solution de diiode absorbe également très intensément dans l'UV proche, mais cela n'a pas de conséquence sur la perception colorée.

d) Un volume $V_1 = 20$ mL d'une solution de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ contient une quantité $C_1 V_1$ de diiode. Il faut donc prélever :

$$V_p = \frac{C_1 V_1}{C_0} = 5,0 \text{ mL}$$

de solution mère de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹.

Protocole expérimental : on prélève $V_p = 5,0$ mL de solution mère au moyen d'une pipette jaugée à deux traits. On introduit dans une fiole jaugée de 20 mL. On ajoute de l'eau distillée en s'arrêtant avant le trait de jauge. On agite pour homogénéiser. On complète au trait de jauge et on agite à nouveau.

e) Pour une cuve de longueur optique ℓ donnée et à une longueur d'onde fixe (ici $\lambda = 454$ nm), la loi de Beer-Lambert prévoit que l'absorbance est proportionnelle à la concentration. C'est bien ce que l'on observe sur la courbe de l'énoncé :

les points semblent bien alignés avec l'origine : la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

On ne peut pas en dire davantage ici car on ne dispose pas du coefficient de corrélation, ni de l'ordonnée à l'origine, ni de l'incertitude sur chaque point.

3) Étude cinétique

a) Le volume total étant de 40 mL, on calcule :

$$\text{la concentration apportée de } I^- : \frac{0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 25}{40} = 0,156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ;$$

$$\text{la concentration apportée de } S_2O_8^{2-} : \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 15}{40} = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

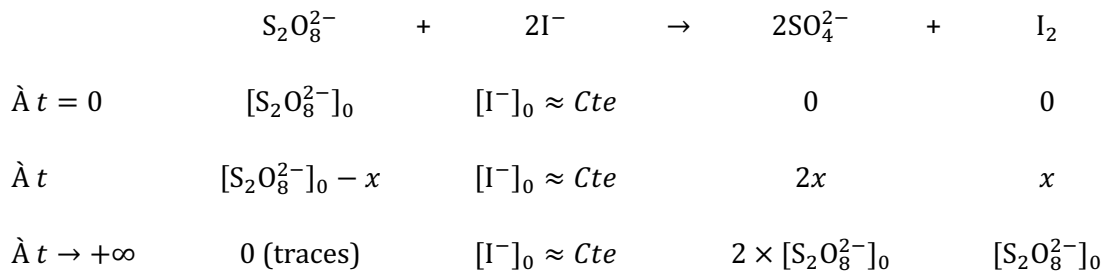
Conséquence : la concentration de I^- peut varier au maximum de $2x_{max} = 0,00468$ mol·L⁻¹, soit 3%. On peut donc la considérer comme quasi constante. Il y a **dégénérescence de l'ordre** : l'expérience permet donc d'accéder à l'ordre partiel n de $S_2O_8^{2-}$ qui est en net défaut.

La vitesse s'écrit alors :

$$v = k [I^-]_0^p [S_2O_8^{2-}]^n = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^n$$

où $k_{app} = k [I^-]_0^p$ est la constante cinétique apparente.

b) On établit un tableau d'avancement :



Si la cinétique est d'ordre apparent $n = 1$, alors :

$$v = k_{app}[S_2O_8^{2-}] = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

... qui s'intègre en :

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot \exp(-k_{app}t)$$

... dont on tire :

$$[S_2O_8^{2-}]_0 - x = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot \exp(-k_{app}t)$$

$$x = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot (1 - \exp(-k_{app}t))$$

L'absorbance étant due au diiode de concentration x , on applique la relation de Beer-Lambert pour convertir la relation précédente en absorbance :

$$\text{Absorbance à } t : A = \epsilon \ell [I_2] = \epsilon \ell x = \epsilon \ell [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot (1 - \exp(-k_{app}t))$$

$$\text{Absorbance à } t \rightarrow +\infty : A_\infty = \epsilon \ell [S_2O_8^{2-}]_0.$$

D'où finalement,

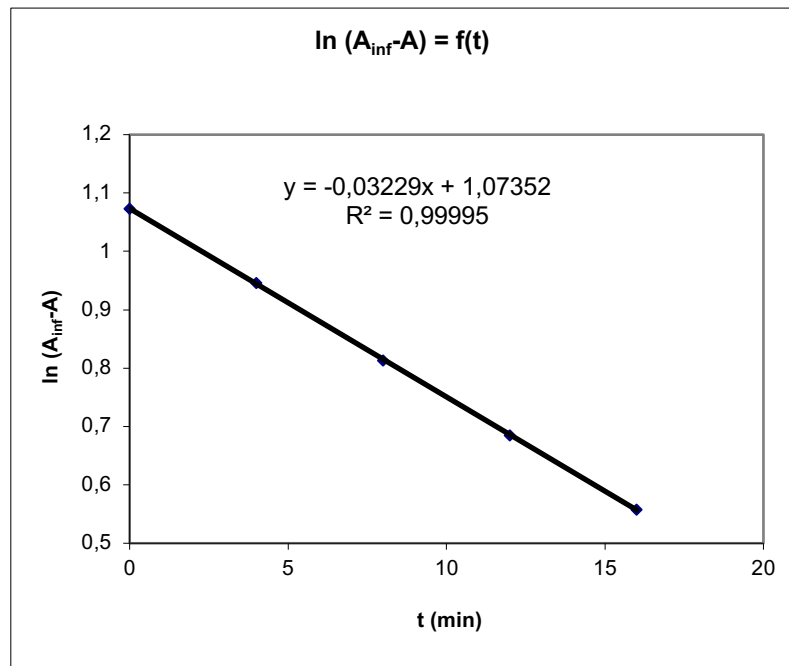
$$A = A_\infty \cdot (1 - \exp(-k_{app}t))$$

De cette dernière expression, on tire $A_\infty - A = A_\infty \cdot \exp(-k_{app}t)$, qui se linéarise en :

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

Il faut donc porter $\ln(A_\infty - A)$ en fonction du temps pour obtenir une représentation affine.

c) On obtient le graphe suivant :



Les points semblent alignés, on ne perçoit quasiment pas d'écart entre les points et la droite de régression, ni de courbure apparente. Le coefficient de corrélation est très bon : $R^2 = 0,99995$. On en déduit que :

l'ordre 1 est vérifié.

De plus, comme la loi vérifiée est $\ln(A_\infty - A) = \ln A_\infty - k_{app}t$, la pente est identifiée à l'opposé de la constante cinétique, d'où :

$$k_{app} = 0,032 \text{ min}^{-1}$$

d) Pour accéder à l'ordre global $n + p$, il faut se placer dans les conditions **stœchiométriques**, c'est à dire ici :

$$[I^-]_0 = 2 \times [S_2O_8^{2-}]_0$$

Dans ce cas, les réactifs restent en proportions stœchiométriques pendant toute l'expérience et on peut écrire :

$$v = 2^p k [S_2O_8^{2-}]^{n+p}$$

e) On sait déjà que $n = 1$. L'ordre global étant $n + p = 2$, on en déduit $p = 1$.

On a trouvé précédemment :

$$k_{app} = 0,032 \text{ min}^{-1} = k [I^-]_0^p = k [I^-]_0 = k \times (0,156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

... donc :

$$k = \frac{0,032 \text{ min}^{-1}}{0,156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 0,21 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$