

Corrigé exercice 8

CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

1) Réaction étudiée

a) On applique la loi de Guldberg et Waage, 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 , qu'il a calculé en appliquant la définition ci-dessus.

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

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [X]$$

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, $S = \frac{dA}{d[X]} = \epsilon \ell$ 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** (réduit la partie de l'incertitude $u(A)$ qui est due à l'incertitude $u(\lambda)$).

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.

3) Étude cinétique

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

- la concentration apportée de I^- : $[I^-]_0 = \frac{0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 25}{40} = 0,1563 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

- la concentration apportée de $S_2O_8^{2-}$: $[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 15}{40} = 2,344 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Conséquence : la concentration de I^- peut varier au maximum de $2x_{max} = 0,004688 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 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 :

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

La réaction se comporte comme une réaction de décomposition de $S_2O_8^{2-}$, d'ordre apparent n et de constante cinétique apparente $k_{app} = k [I^-]_0^p$.

b) On établit un tableau d'avancement :

	$S_2O_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
À $t = 0$	$[S_2O_8^{2-}]_0$	$[I^-]_0 \approx Cte$	0	0
À t	$[S_2O_8^{2-}]_0 - x$	$[I^-]_0 \approx Cte$	$2x$	x
À $t \rightarrow +\infty$	0 (traces)	$[I^-]_0 \approx Cte$	$2 \times [S_2O_8^{2-}]_0$	$[S_2O_8^{2-}]_0$

Remarque : la réaction admettant un ordre, selon l'énoncé, elle doit être quantitative aux temps longs.

L'énoncé demande d'envisager l'hypothèse d'une cinétique d'ordre apparent $n = 1$, et de tester la validité de cette hypothèse par une représentation affine à partir du tableau de valeurs expérimentales. Il s'agit donc d'appliquer la méthode dite « intégrale ». On pose pour cela l'équation différentielle suivie par la concentration de $S_2O_8^{2-}$:

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

On résout cette équation différentielle (voir cours), et on trouve la loi temporelle :

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

... que l'on peut également écrire :

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

Comme on fait un suivi cinétique par spectrophotométrie, le tableau de valeurs expérimentales indique les valeurs d'absorbance à différentes dates. Pour utiliser ce tableau et déterminer quel graphe il faut tracer pour obtenir une représentation affine, il vaut **convertir la relation temporelle précédente en absorbance**.

L'absorbance étant due au diode de concentration x , on applique pour cela la **loi de Beer-Lambert** :

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

Comme cette expression introduit la constante $\epsilon \ell$, qui est inconnue, il est judicieux d'éliminer cette constante en se plaçant à un instant particulier. En l'occurrence, quand $t \rightarrow +\infty$, la concentration de diode est connue, puisque la réaction est quantitative. On a donc :

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

D'où finalement :

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

De cette dernière expression, on tire :

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

... ou encore :

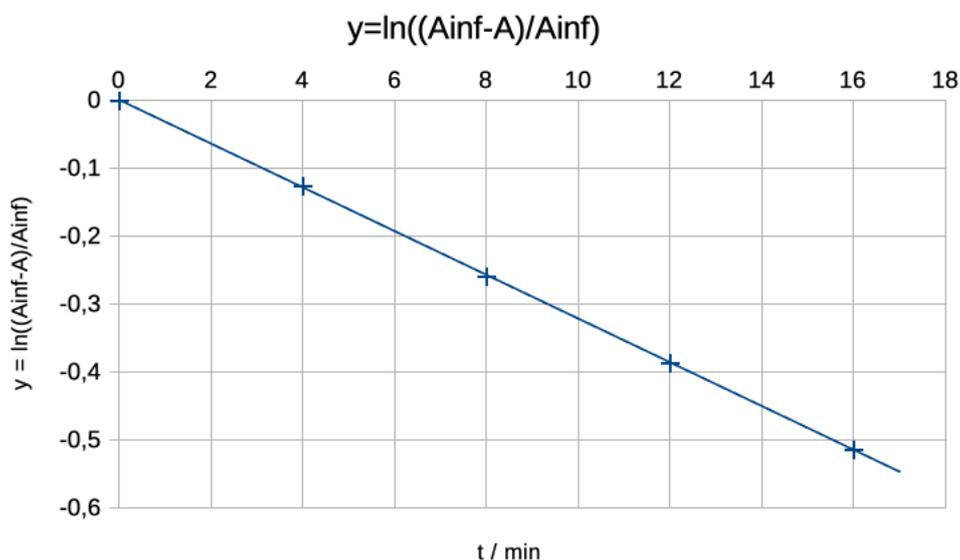
$$\frac{A_\infty - A}{A_\infty} = \exp(-k_{app} \cdot t)$$

Cette expression se linéarise en passant au logarithme :

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

Pour valider l'hypothèse d'un ordre 1, il faut placer les points expérimentaux sur un graphe d'abscisse t et d'ordonnée $\ln\left(\frac{A_\infty - A}{A_\infty}\right)$ et vérifier s'ils sont bien alignés.

c) On obtient le graphe suivant :



Ce graphe est issu du tableau Libre_Office_Calc suivant, dans lequel on a calculé pour chaque point le coefficient de proportionnalité, puis calculé la moyenne, l'écart-type, et l'incertitude-type sur la moyenne des valeurs obtenues.

	A	B	C	D	E
1	A	t	$y=\ln((A_{inf}-A)/A_{inf})$	coef de prop.	
2		min		s-1	
3	0	0	0		
4	0,349	4	-0,127056672442	-0,031764	
5	0,670	8	-0,260144507729	-0,032518	
6	0,940	12	-0,387675566545	-0,032306	
7	1,178	16	-0,515394449532	-0,032212	
8					
9					
10			moyenne	-0,03220	
11					
12			écart-type	0,00032	0,99 %
13					
14			inc-type moy	0,00016	0,49 %

On ne dispose d'aucune information sur l'incertitude des données du tableau de l'énoncé. Il n'est donc pas possible de placer de barres d'incertitude ni de calculer de résidu normalisé, ce qui serait indispensable pour valider une corrélation.

On dispose toutefois de plusieurs arguments importants :

- les points semblent très proches de la droite de régression, c'est-à-dire que les résidus semblent très faibles par rapport à l'écart entre les points ;
- les points semblent répartis aléatoirement autour de la droite, ce qui indique que les résidus pourraient être dus à la variabilité expérimentale usuelle des mesures ; néanmoins, comme on n'a que quatre points, ce critère n'est pas vraiment probant ;
- la droite passe très près de l'origine (l'écart à l'origine semble du même ordre que les autres résidus) ;
- enfin, si on calcule le coefficient de proportionnalité pour chaque point, les résultats sont très voisins les uns des autres, l'écart-type étant de l'ordre de 1,0% entre les différentes valeurs.

En conclusion :

Les résultats expérimentaux semblent bien confirmer que la réaction est d'ordre 1.

Selon la loi modèle, la constante cinétique apparente est l'opposé du coefficient de proportionnalité trouvé. On en déduit :

$$k_{app} = 0,03220 \text{ min}^{-1}$$

$$u(k_{app}) = 0,00016 \text{ min}^{-1}$$

d) Pour accéder à l'ordre global $n + p$, il faut se placer dans les conditions **stœchiométriques**, c'est-à-dire choisir de nouvelles concentrations initiales, qui soient telles que :

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

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

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

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

On a trouvé précédemment :

$$k_{app} = 0,03220 \text{ min}^{-1} = k [\text{I}^-]_0^p = k[\text{I}^-]_0 = k \times (0,1563 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

... donc :

$$k = \frac{0,03220 \text{ min}^{-1}}{0,1563 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 0,2060 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

Il est difficile d'estimer l'incertitude sur k car on ne connaît pas l'incertitude sur les concentrations des solutions préparées, donc on ne peut pas évaluer $u([\text{I}^-]_0)$.

Conclusion :

La réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate est une réaction d'ordre 1 par rapport à I^- , d'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, donc d'ordre global 2, et de constante cinétique voisine de $k = 0,2060 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$