

1. Problématique :

Comment évolue l'avancement d'une réaction lente en fonction du temps et quels facteurs peuvent influencer sur cette cinétique ?

2. Principe de la manipulation.

On étudie la cinétique de la réaction lente d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ par spectrophotométrie informatisée SPID-HR. Température ambiante : $25^\circ C$

Il se forme alors « lentement », entre-autre, du diiode I_2 .

Données : Couples oxydant/réducteur : $I_2(aq) / I^-(aq)$ et $S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq)$

Le diiode I_2 a une couleur jaune brun caractéristique. Les autres espèces chimiques sont incolores.

Description du protocole : On mélangera, à $t = 0$ s, $V_1 = 5,0$ mL de la solution d'ions iodure à la concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution A) et $V_2 = 5,0$ mL de la solution d'ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ à la concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution B).

On utilisera le spectrophotomètre qui permet, à la longueur d'onde $\lambda = 440 \text{ nm}$, de mesurer l'absorbance $A(t)$ due à la seule espèce colorée I_2 formée.

La courbe $A = f(t)$ obtenue sera transférée dans **Regressi** et permettra de déterminer x , avancement de cette réaction.

La courbe $x = f(t)$ sera ensuite exploitée dans **Regressi**.

3. Etude théorique préalable.

1) Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation étudiée.

2) Justifier le choix de la longueur d'onde $\lambda = 440 \text{ nm}$.

3) Établir le tableau descriptif de l'évolution du système. Calculer x_{\max} afin de déterminer le réactif limitant.

4) Montrer que l'avancement x de cette réaction peut se calculer avec la relation $x = \frac{A \cdot x_{\max}}{A_{\max}}$.

4. Mise en route de la manipulation.

> Allez prélever au bureau 5 mL des solutions A et B à l'aide de pipettes graduées dans 2 béchers différents et revenez à votre place.

> Lire avec attention la fiche d'utilisation du spectrophotomètre jointe. La « durée totale » sera de 900 s, et la « durée pas » de 20 s.

Le blanc sera de l'eau distillée.

> Préparer le spectrophotomètre comme indiqué mais avant de cliquer sur **démarrer**, lire la suite :

La cuve du blanc est toujours dans le spectro. Le plus rapidement possible, **mais sans précipitation** (il ne faut surtout pas renverser des solutions dans le porte cuve), il va falloir **simultanément** (travailler à deux) :

- verser le bécher contenant 5 mL de B dans le bécher contenant les 5 mL de A et en même temps, **démarrer l'acquisition** en cliquant sur le bouton correspondant ;

- sortir du spectro. la cuve du « blanc », la vider, la rincer avec le mélange A+B et de nouveau remplir la cuve de ce mélange puis la replacer dans le spectrophotomètre !

Si vous réalisez cette manipulation en moins de 20 s, vous n'aurez pas de point aberrant. **Bravo !** Sinon, « on fera avec ! »

5. Exploitation des mesures.

1) Une fois l'acquisition terminée (au bout de 15 min), transférer les données acquises dans **Regressi**.

2) Vérifiez l'allure de la courbe $A = f(t)$. Supprimer éventuellement les points aberrants.

3) A l'aide du curseur "réticule", noter la valeur de l'asymptote A_{\max} . $A_{\max} =$

4) Créer une nouvelle grandeur calculée, correspondant à l'avancement x , à l'aide de l'expression trouvée dans l'étude théorique. **Tracer $x = f(t)$** .

5) A l'aide du curseur tangente (sélectionner tangente simple), décrire l'évolution de la pente de cette tangente au cours du temps. La vitesse de la réaction V étant proportionnelle à la dérivée de l'avancement x par rapport au temps, conclure.

8) Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate, à la température de l'expérience.

6. Influence des facteurs cinétiques.

- **Influence de la température (un $\frac{1}{2}$ groupe).**

Prélever 5 mL des solutions A et B à l'aide de pipettes graduées dans 2 béchers différents, placer ces béchers dans un cristalliseur d'eau chaude à $50^\circ C$ afin d'augmenter la température du milieu réactionnel.

Procéder à la même manipulation que précédemment.

Transférer les données acquises dans une nouvelle page

Regressi.

Commenter la courbe $x = f(t)$.

- **Influence de la concentration en réactifs (un $\frac{1}{2}$ groupe).**

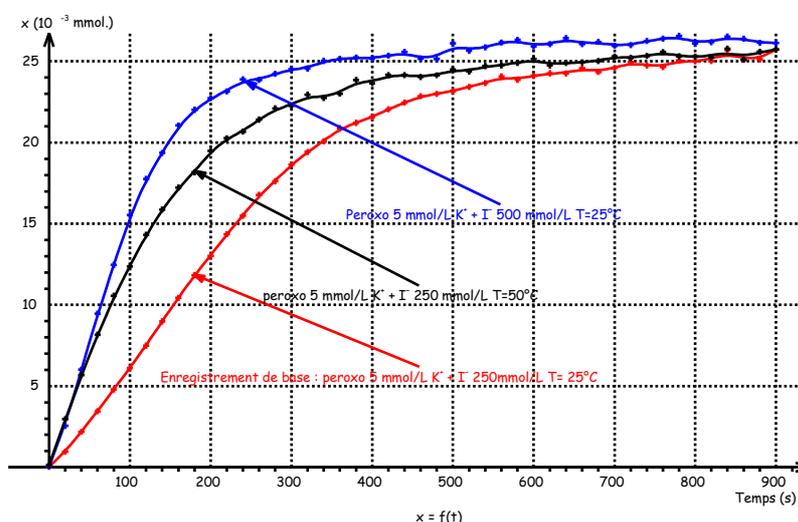
Prélever 5 mL de la solution A' d'ions iodure à la concentration $C'_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ et 5 mL de la solution B précédente.

Procéder à la même manipulation que précédemment.

Transférer les données acquises dans une nouvelle page

Regressi.

Commenter la courbe $x = f(t)$.



Liste du matériel suivi cinétique

Par poste élève.

Spectrophotomètre branché
3 béchers de 25 mL marqués A, B, A'
1 cuve de spectro
1 thermomètre
1 agitateur en verre
Papier Joseph
Verre à pied avec un peu de thiosulfate de sodium pour récupération de I₂

Pour la classe, a trois endroits différents pour éviter les confusions

1 ou 2 bouilloires.

200 mL de solution de iodure de potassium à la concentration $C_1 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ (notée **solution A**) dans fiole marron (41,5 g dans 1L)

2 béchers marqués + 2 pipettes graduées de 5 mL avec propipette dans un verre à pied.

500mL de solution de peroxydisulfate de potassium à la concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (notée **solution B**)

2 béchers marqués + 2 pipettes graduées de 5 mL avec propipette dans un verre à pied.

(1,35 g dans 1L)

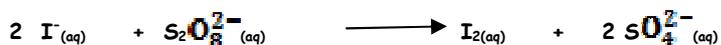
200mL de solution A' de iodure de potassium à la concentration $C'_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ (notée **solution A'**) dans fiole marron

2 béchers marqués + 2 pipettes graduées de 5 mL avec propipette dans un verre à pied.

(83 g dans 1L)

Bassine pour ramasser béchers et cuves et flacon de récupération de I₂

Correction



$X_{\text{max}} = 0,025 \text{ mmol}$ A_{max} de l'ordre de 1,4

Manip 1 $t_{1/2} = 191\text{s}$ manip chaud $t_{1/2} = 100\text{s}$ manip concentrée $t_{1/2} = 84\text{s}$