

## Suivis cinétiques par spectrophotométrie

Nous rappelons que L'absorbance  $A$  de la lumière par une solution contenant une espèce chimique responsable de l'absorption est proportionnelle à la concentration de cette espèce dans la solution. La radiation absorbée est caractérisée à une longueur d'onde judicieusement choisie : la longueur d'onde pour laquelle l'absorption de lumière par l'espèce est maximale.

$$A_{\lambda_{\max}} = \epsilon l c \quad (\text{loi de Beer-Lambert})$$

$l$  : longueur de solution traversée (en cm)

$c$  : concentration de l'espèce (en mol.L<sup>-1</sup>)

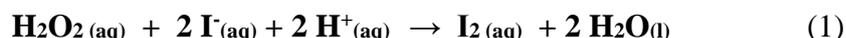
$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire (en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) caractéristique de l'espèce étudiée.

Il est donc logiquement envisagé de réaliser des suivis cinétiques (élaborer des graphes  $x = f(t)$  à partir de mesures expérimentales) à l'aide de mesures spectrophotométriques.

### a) Oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène

#### Présentation

On se propose d'étudier la cinétique (suivi en fonction du temps, détermination de  $t_{1/2}$ , estimation de vitesses, etc.) de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide :



Cette réaction est **lente** et nous pouvons suivre son **avancement au cours du temps** en mesurant l'absorbance de la lumière visible (*pas à n'importe quelle longueur d'onde, attention !*) par le milieu réactionnel au cours du temps. En effet, parmi les quatre espèces de la réaction, trois sont incolores et une seule est colorée : le diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  est jaune -orangé. Il absorbe donc dans la zone complémentaire du jaune du domaine de la lumière visible :

dans le bleu vers 450 nm ( $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$ )

Nous dressons un tableau d'avancement : la quantité de matière de  $\text{I}_2$  formé correspond à l'avancement de la réaction. (1)

L'allure de la courbe  $A = f(t)$  sera donc identique à celle de la courbe  $x = f(t)$ . (2)

#### Mise en œuvre

On introduit dans un erlenmeyer et dans l'ordre ci-dessous :

- 10 mL d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup> (pour acidifier le milieu) ;
- 50 mL d'une solution de KI à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions I<sup>-</sup>) ;
- 14 mL d'eau oxygénée à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> ( $7 \cdot 10^{-4}$  mol) :  $t = 0$  s, la réaction démarre, c'est le moment de déclencher le chronomètre.
- Verser rapidement une partie du milieu réactionnel dans une cuve afin de procéder aux mesures d'absorbance :
  - o installer la cuve dans le spectrophotomètre multicuves, (tous les réglages sont fait, en particulier le choix de la longueur d'onde).
  - o Appuyer sur le bouton « M » (comme « mesure »)
  - o Noter le temps lorsque votre cuve passe devant le faisceau de lumière.
  - o Lire la valeur de l'absorbance une fois l'acquisition réalisée.
  - o Recommencer ces opérations autant de fois que nécessaire.

Une mesure indépendante avec une solution de  $\text{I}_2(\text{aq})$  de concentration connue ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) permet de déterminer la valeur du coefficient de proportionnalité entre  $A_{450}$  et  $[\text{I}_2]$ . (3)

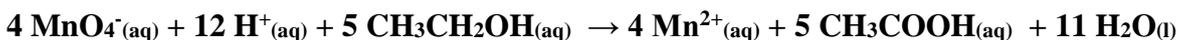
Compte-rendu :

- Tracer la courbe  $A = f(t)$
- Tracer la courbe  $x = f(t)$
- Déterminer  $t_{1/2}$ .
- Justifier, expliquer les propositions ou remarques (1), (2) et (3).

**b) Oxydation de l'éthanol par les ions permanganate, suivi cinétique par des mesures spectrophotométriques.**

**Attention, l'espèce chimique colorée est un réactif, l'absorbance A va décroître au cours du temps et la relation entre A et x l'avancement ne sera plus une simple relation de proportionnalité.**

Equation de la réaction :



Mise en œuvre du mélange réactionnel :

5 mL ( $n_1$  mol) d'éthanol absolu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (densité 0,79), 10 mL (excès) d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , 5 mL ( $n_2$  mol) d'une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ ) à  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Suivi cinétique :

Dès que le dernier réactif est introduit, lancer le chronomètre, agiter rapidement et transvaser une partie du mélange dans une cuve de spectrophotométrie que l'on installe dans un porte-cuve associé au spectrophotomètre. Procéder alors régulièrement à des mesures d'absorbance en notant bien entendu à chaque fois la date  $t$  (voir protocole partie a)).

Exploitation, compte-rendu :

- Calculer les quantités de matière  $n_1$  et  $n_2$  et justifier rigoureusement que l'ion permanganate est le réactif limitant.
- Justifier le choix de la longueur d'onde de travail (530 nm).
- Expliquer la proposition (4) décrite plus loin.
- Expliquer la relation entre l'absorbance  $A$  mesurée à la date  $t$  et l'avancement de la réaction mesurée à la date  $t$  :

$$A(t) = \epsilon_{530} \times l \times \frac{(n_2 - 4x(t))}{V_{\text{sol}}} \quad (1)$$

- En déduire l'expression : 
$$x(t) = \frac{1}{4} \left( n_2 - \frac{A(t) \times V_{\text{sol}}}{\epsilon_{530} \times l} \right) \quad (2)$$

Souci :

Nous ne connaissons pas la valeur du facteur  $\frac{V_{\text{sol}}}{\epsilon_{530} \times l} \dots$

... Pour le déterminer nous allons considérer l'état :  $\{t = 0, x = 0, A = A_0\}$ .

(4) : Pour connaître la valeur initiale de l'absorbance ( $A_0$ ), correspondant à un avancement nul et donc à l'expression (1) pour  $x = 0$  :  $A_0 = \epsilon_{530} \times l \times \frac{n_2}{V_{\text{sol}}}$ , on peut procéder à une mesure acceptable de l'absorbance  $A_0$  (à 530 nm) à l'aide du mélange suivant : 15 mL d'eau + 5 mL de la solution de permanganate de potassium.

Retour (serein) à l'exploitation des mesures et au compte rendu :

Une fois  $A_0$  connue, on peut en déduire la valeur de  $\frac{V_{\text{sol}}}{\epsilon_{530} \times l}$  (on rappelle que  $n_2$  est connue) et enfin calculer (ou faire calculer par Regressi) toutes les valeurs de  $x(t)$  à partir de toutes les valeurs de  $A(t)$  mesurées.

On trace  $x = f(t)$ , on détermine le  $t_{1/2}$ , on est content.

