

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)

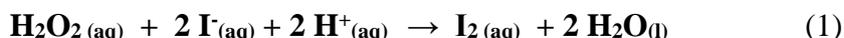
c : concentration de l'espèce (en mol.L⁻¹)

ϵ : coefficient d'absorption molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) caractéristique de l'espèce étudiée.

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 ($\lambda_{\max} = 450$ nm)

Nous dressons un tableau d'avancement : la quantité de matière de I_2 formé correspond à l'avancement de la réaction.

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

Mise en œuvre

On introduit dans un erlenmeyer :

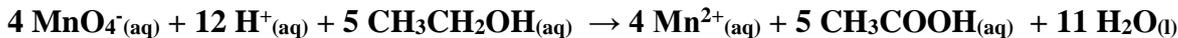
- 10 mL d'acide sulfurique à 1 mol.L⁻¹ (pour acidifier le milieu) ;
- 50 mL d'une solution de KI à 0,1 mol.L⁻¹ ($5 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions I⁻) ;
- 14 mL d'eau oxygénée à 0,05 mol.L⁻¹ ($7 \cdot 10^{-4}$ mol) : $t = 0$ s, la réaction démarre, c'est le moment de déclencher le chronomètre.
- Verser rapidement une partie du milieu réactionnel dans une cuve afin de procéder aux mesures d'absorbance :
 - installer la cuve dans le spectrophotomètre multicuves, (tous les réglages sont fait, en particulier le choix de la longueur d'onde).
 - Appuyer sur le bouton « M » (comme « mesure »)
 - Noter le temps lorsque votre cuve passe devant le faisceau de lumière.
 - Lire la valeur de l'absorbance une fois l'acquisition réalisée.
 - 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⁻¹) permet de déterminer la valeur du coefficient de proportionnalité entre A_{450} et $[\text{I}_2]$.

- Tracer la courbe $A = f(t)$
- Tracer la courbe $x = f(t)$
- Déterminer $t_{1/2}$.

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

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 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 :

- 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 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 : $\{t = 0, x = 0, A = A_0\}$.

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 :

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