

	Lycée Joliot Curie à 7	<b>Chimie VII</b>	Classe de Ter Spé φχ
Activités expérimentale « <b>Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique</b> »			Date 27/11/2020

Objectif :

- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une transformation chimique par spectrophotométrie.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer un temps de demi-réaction.

**Contexte du sujet**

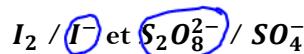
On veut suivre l'évolution temporelle de la réaction entre une solution de peroxydisulfate de sodium  $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et une solution d'**iodure I**<sup>-</sup> de potassium et déterminer son temps caractéristique.

Le mélange réactionnel est composé de  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de peroxydisulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) concentration en ion peroxydisulfate  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ) de concentration en ion iodure  $[\text{I}^-]_i = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

**Document 1 : Oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$** 

On considère la réaction d'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en solution aqueuse.

Cette réaction **lente et totale**, met en jeu les couples oxydant/réducteur suivants :



Cette réaction donne les ions sulfate  $\text{SO}_4^-$  et le diiode  $\text{I}_2$

Le diiode  $\text{I}_2$  formé **est la seule espèce colorée présente et toutes les autres solutions sont incolores**.

Le diiode en solution aqueuse, aussi appelée eau iodée, a une couleur jaune voire brune si la solution est très concentrée.

**Document 2 Absorbance d'une solution et Loi de Beer-Lambert**

On caractérise "le pouvoir d'absorption" d'une solution colorée, pour une longueur d'onde  $\lambda$  fixée, par une grandeur appelée absorbance. L'absorbance, notée A, mesure la capacité d'une espèce chimique colorée à absorber une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ .

L'absorbance A est une grandeur **sans dimension** dont la valeur est généralement comprise entre 0 et 2,5.

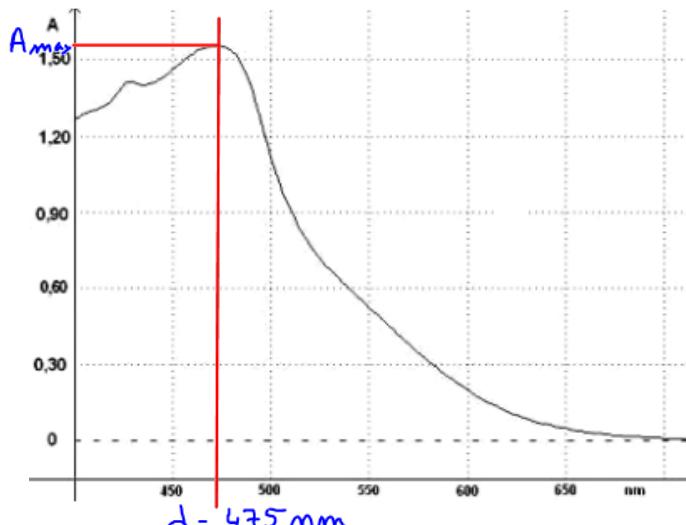
Une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ , non absorbée, a une absorbance nulle :  $A = 0$

Plus une radiation est absorbée plus la valeur de l'absorbance A est grande.

Soit une radiation monochromatique de longueur d'onde,  $\lambda$ , traversant un échantillon d'épaisseur  $\ell$ , l'absorbance vérifie la **loi de Beer-Lambert** soit :

$$A = \varepsilon \times \ell \times C_{\text{ou}} \quad A = k \times C \\ \text{avec } k = \varepsilon \times \ell$$

A : absorbance (sans unité),  
 $\varepsilon$  : le coefficient d'absorption molaire en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$   
 $\ell$  : la largeur de cuve en cm,  
 C : la concentration de la solution en mol/L

**Document 3 Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de diiode.****Document 4 : Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$** 

On appelle temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale.

Le temps de demi-réaction est défini par la relation littérale :  $x(\text{t}_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

### Document 5 : Produits et matériel à disposition

- une solution de peroxydisulfate de sodium de concentration en ion peroxydisulfate  $[S_2O_8^{2-}]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- une solution d'iodure de potassium de concentration en ion iodure  $[I^-]_i = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- un spectrophotomètre et son mode d'emploi ;
- un ordinateur avec un tableur type Excel et son mode d'emploi ;
- le matériel usuel de laboratoire...

### Document 6 : Rappels sur les réactions d'oxydo-réduction

Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de capter au moins un électron.

Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de céder au moins un électron.

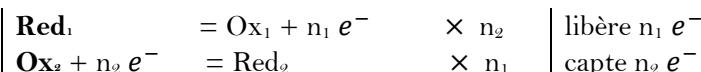
Un **couple oxydant / réducteur (Ox / Red)** est constitué par un oxydant et un réducteur conjugués qui peuvent échanger des électrons suivant la demi-équation d'oxydoréduction : **oxydant + n e<sup>-</sup> = réducteur**

Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre le **réducteur Red<sub>1</sub>** d'un couple Ox<sub>1</sub> / Red<sub>1</sub> et l'**oxydant Ox<sub>2</sub>** d'un couple Ox<sub>2</sub> / Red<sub>2</sub>

Il y a oxydation de **Red<sub>1</sub>**

Il y a réduction de **Ox<sub>2</sub>**

Le nombre d' $e^-$  cédés est le même nombre  $e^-$  captés :



libère  $n_1 e^-$

capte  $n_2 e^-$

$n_1 \times n_2 e^-$  sont échangés

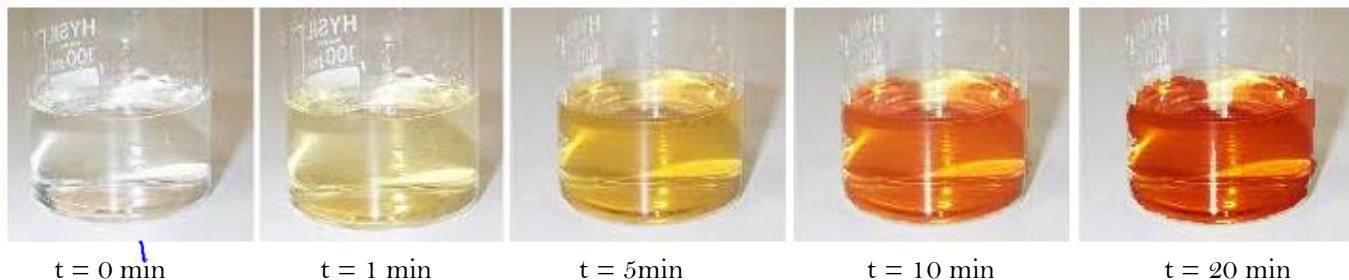
### Document 7

Équation de la réaction		... S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	+	... I <sup>-</sup>	->	... SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	... I <sub>2</sub>
Etat Initial (mol)	x = ...							
E.t (mol)	x							
Etat Final (mol)	x =.....							

	Lycée Joliot Curie à 7	Chimie	Classe de Ter Spé φχ
<b>Fiche réponses : Activités expérimentale</b> « Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique»		Date 27/11/2020	Nom : ..... Nom : .....

**Résultats expérimentaux :**

Le mélange réactionnel est composé de  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de peroxydisulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + S_2O_8^{2-}$ ) concentration en ion peroxydisulfate  $[S_2O_8^{2-}]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de concentration en ion iodure  $[I^-]_i = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

**S'approprier**

1. A partir des couples d'oxydo-réduction, déterminez l'équation de la réaction proposée.

	Formule	Couples Oxydant / réducteur	Demi-Equations électroniques d'oxydo-réduction Réactifs	Produits
l'oxydant	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	
le réducteur	$I^-$	$I_2/I^-$	$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$	
Equation bilan de la réaction :				$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

Combien d'électrons sont échangés dans cette réaction ?  $2e^-$

2. Comment va évoluer la couleur du mélange réactionnel au cours de la réaction ?

*De diiode se forme donc  $[I_2]$  augmente. La solution sera incolore puis jaune et enfin brune.*

3. Quels temps caractéristique, particulier au suivi cinétique, permet de comparer la vitesse de différentes réactions lentes ? De quelle autre grandeur doit-on disposer pour le déterminer ?

*Le temps de demi-réaction permet caractériser de la vitesse de la réaction.*

*Plus  $t_{1/2}$  est faible plus la réaction est rapide*

**Analyser**

Vous allez devoir élaborer un protocole permettant de suivre l'évolution de la quantité de diiode  $I_2$  en fonction du temps. Pour vous aider, répondez aux questions suivantes

4. A l'aide du matériel proposé, de quelle grandeur peut-on suivre l'évolution en fonction du temps ?

*On mesure l'absorbance A de la solution au cours du temps.*

5. Après avoir complété le tableau d'avancement (document 7),

Déterminez les quantités initiales des réactifs

$$[I^-]_i = \frac{m_i I^-}{V_1}$$

$$n_{I_2}^i = [I^-]_i \times V_1 \\ = 0,50 \times 10 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_i = \frac{m_i S_2O_8^{2-}}{V_2}$$

$$n_{S_2O_8^{2-}}^i = [S_2O_8^{2-}]_i \times V_2 \\ = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} \\ = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

**La réaction étant totale**, l'état final est obtenu lorsque l'un au moins des réactifs est épuisé.  $n^f(\dots) = 0 \text{ mol}$

L'état final est obtenu lorsque l'un au moins des réactifs est épuisé.  $n^f(\dots) = 0 \text{ mol}$

#### Recherche de $x_{\max}$

$$\text{et/ou} \begin{cases} n^f(S_2O_8^{2-}) = m_i S_2O_8^{2-} - x_{\max} = 0 \\ n^f(I^-) = m_i I^- - 2x_{\max} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{\max} = m_i S_2O_8^{2-} \\ x_{\max} = \frac{m_i I^-}{2} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ x_{\max} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

Donc  $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{donc } [I_2]_{\max} = \frac{m_i I^-}{V_1 + V_2} = \frac{x_{\max}}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

avec  $A_{\max} = 1,49$

6. Comment déterminer le coefficient k dans la relation  $A = k x [I_2]$ . Calculer sa valeur

$$\text{on } A_{\max} = k [I_2]_{\max} \text{ à la fin de la réaction}$$

$$\Rightarrow k = \frac{A_{\max}}{[I_2]_{\max}} = \frac{1,49}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 298 \text{ L/mol}$$

7. Exprimer  $[I_2](t)$  en fonction de  $A(t)$ ,  $A_{\max}$ ,  $[I_2]_{\max}$

$$\text{donc } [I_2](t) = \frac{A(t)}{k} = \frac{[I_2]_{\max} \times A(t)}{A_{\max}}$$

8. Exprimer  $x(t)$  en fonction de  $A(t)$ ,  $A_{\max}$ ,  $[I_2]_{\max}$ ,  $V_1$  et  $V_2$

$$\text{D'après le tableau d'avancement } m_{I_2}(t) = x(t) \Rightarrow$$

9. Quels sont les réglages préliminaires à faire avant d'effectuer une mesure d'absorbance ? Justifiez vos réglages.

Le spectrophotomètre doit être

réglé à une longueur d'onde  $\lambda = 475 \text{ nm}$ , d'après le document 3, pour que l'absorbance soit maximale

Il est nécessaire de faire le blanc

10. Quand peut-on considérer que la réaction est finie ?

lorsque l'absorbance est constante

11. Elaborez un protocole en deux étapes permettant de suivre l'évolution de l'avancement  $x$  (= à la quantité de diiode  $n_{I_2}(t)$  formée) en fonction du temps.  $x = f(t)$

- Avec une pipette jauge de 10 mL, prélever 10 mL de chaque solution.

- Mélanger ces 2 solutions en déclenchant le chronomètre

- Remplir rapidement avec ce mélange dans une cuve et l'introduire dans le spectrophotomètre

- Mesurer toute les 30 s puis toutes minutes l'absorbance

Il est possible ensuite de tracer la courbe  $x = f(t)$

#### Réaliser

Mettre en œuvre le protocole et présenter les résultats obtenus pour le suivi cinétique sous formes de courbes. Ouvrir le fichier « activite-exp-suivi-valeurs.xlsx» disponible sur le site capneuronal.

#### Valider

12. Sous Excel, afficher les courbes  $A = f(t)$ ,  $[I_2] = f(t)$  et  $x = f(t)$ . Après avoir vérifié que « tout entre dans une même feuille, imprimer vos résultats ».

Faire apparaître  $A_{\max}$ ,  $[I_2]_{\max}$

13. A partir de quelle(s) courbe(s) peut-on déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  ?

A partir de la courbe  $x = f(t)$

14. Déterminez graphiquement ce temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ :

Graphiquement, on lit  $t_{1/2} = 2 \text{ min}$

15. Peut-on considérer que la transformation est terminée au bout d'une durée  $\Delta t$  égale à environ 10 ?

La réaction est elle totale ?

Graphiquement, la réaction n'est pas terminée au bout de 10 min.

La réaction est totale.

### 16. Refaire le mélange en prenant une solution peroxydisulfate de sodium plus concentrée.

Mélange réactionnel est  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de peroxydisulfate de sodium de concentration en ion peroxydisulfate  $[S_2O_8^{2-}]_i = 0,5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de concentration en ion iodure  $[I^-]_i = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Mélangez et observez :

t min	A	$[I_2]$ mol/L	x mol
0	0	0	0
0,2	0,28	0,02352941	0,00047059
1	0,56	0,04705882	0,00094118
1,5	0,7	0,05882353	0,00117647
2	0,8	0,06722689	0,00134454
2,5	0,87	0,07310924	0,00146218
3	0,94	0,07899916	0,00157983
3,5	0,99	0,08319328	0,00166387
4	1,04	0,08739496	0,0017479
4,5	1,08	0,0907563	0,00181513
5	1,12	0,09411765	0,00188235
6	1,18	0,09915966	0,00198319
7	1,23	0,10336134	0,00206723
8	1,27	0,10672269	0,00213445
9	1,31	0,11008403	0,00220168
10	1,34	0,11260504	0,0022521
11	1,36	0,11428571	0,00228571
12	1,39	0,11680672	0,00233613
13	1,41	0,11848739	0,00236975
14	1,43	0,12016807	0,00240336
15	1,44	0,1210084	0,00242017
16	1,46	0,12268908	0,00245378
17	1,47	0,12352941	0,00247059
18	1,48	0,12436975	0,00248739
19	1,49	0,12521008	0,0025042

