

# TP $\chi$ 02 - Suivi spectrophotométrique d'une réaction

## I. Loi de Beer-Lambert

L'objectif de cette première partie est d'établir la relation entre l'absorbance  $A$  d'une solution de diiode et la concentration en diiode de cette solution.

### 1) Réalisation de l'échelle des teintes

- Remplir une burette d'une solution aqueuse de diiode de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; remplir une autre burette d'eau distillée.

- Réaliser dans des béchers, ou des tubes à essais identiques, les solutions suivantes.

On appellera  $V_1$  le volume de solution de diiode prélevé, et  $V_2$  le volume d'eau distillée prélevé.

Calculer les concentrations en diiode  $[I_2]$  de chaque solution. Ne pas oublier d'homogénéiser les solutions.

Solution n°	1	2	3	4	5
$V_1$	10,0 mL	8,0 mL	6,0 mL	5,0 mL	3,0 mL
$V_2$	0,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	5,0 mL	7,0 mL
$[I_2]$					

### 2) Mesure de l'absorbance

#### a) Mise en marche du colorimètre

Le colorimètre émet une lumière blanche, qui traverse un filtre de couleur cyan. À la sortie du filtre, la lumière (de couleur cyan) pénètre dans une cuve contenant la solution aqueuse à étudier. À la sortie de la cuve, la quantité de lumière qui l'a traversée est mesurée par un capteur.

- Brancher le colorimètre sur le secteur. Brancher un voltmètre en dérivation sur le colorimètre. Placer le curseur sur le calibre 2 V, continu. Introduire le filtre cyan.
- Introduire une cuve contenant de l'eau distillée. Placer le couvercle.
- Basculer le bouton sur « transmittance » et utiliser les deux potentiomètres afin que la valeur affichée par le voltmètre soit 1,000 V.
- Ensuite, placer le bouton sur « absorbance » : la valeur 0,000 devrait s'afficher ; sinon appeler le professeur.

#### b) Mesures

- Placer successivement chacune des solutions préparées dans la cuve (après avoir rincé la cuve et l'avoir séchée délicatement avec du papier Joseph). Mesurer l'absorbance  $A$  de chaque solution. Inscrive, dans un tableau, les valeurs des concentrations, et les valeurs des absorbances correspondantes.
- Rincer et sécher délicatement la cuve avec du papier Joseph.

### 3) Exploitation des résultats

- Tracer sur un graphique l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en diiode. Quelle est la particularité de la courbe obtenue ?
- En déduire la relation entre l'absorbance et la concentration : c'est la loi de Beer-Lambert.
- La courbe que nous avons obtenue est une courbe d'étalonnage. À quoi sert-elle ?

## II. Étude cinétique par suivi spectrophotométrique

### 1) Protocole expérimental

La réaction d'oxydation des ions iodures ( $I_2/I^-$ ) par les ions peroxodisulfates (couple  $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ ) est une réaction lente, qui peut être suivie par spectrophotométrie. En effet, au cours de la transformation, il se forme du diiode, qui confère une couleur particulière à la solution, comme nous venons de le voir.

Nous allons mesurer l'absorbance du mélange réactionnel à des intervalles de temps réguliers. Grâce à la courbe d'étalonnage établie dans la première partie, il sera possible d'en déduire l'évolution de la concentration en  $I_2$  en fonction du temps.

- Construire un tableau comportant trois lignes : une pour le temps, la deuxième pour l'absorbance, la troisième pour la concentration en diiode. Effectuer une mesure d'absorbance toutes les 30 secondes, jusqu'à ce que l'absorbance se stabilise pendant 2 minutes. Déduire de ces mesures, les valeurs des concentrations en diiode au cours du temps.

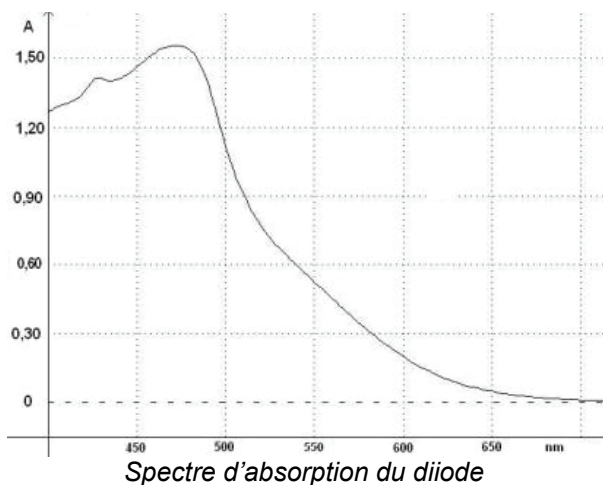
Les élèves du côté du couloir réalisent le mélange A ; les élèves du côté de la fenêtre réalisent le mélange B :

	KI	solution de $S_2O_8^{2-}$ à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
mélange A	1,5 mL à $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	1,5 mL
mélange B	1,5 mL à $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	1,5 mL

À l'instant où l'on verse les 1,5 mL de solution d'ions peroxodisulfates dans la cuve, déclencher le chronomètre. Introduire la cuve dans le colorimètre. Effectuer ensuite les mesures d'absorbance au cours du temps.

## 2) Exploitation des résultats

- Expliquer pour quelle raison l'on utilise un filtre de couleur cyan (qui laisse passer les longueurs d'onde proches de 490 nm). Vous trouverez une information intéressante ci-dessous :



- Tracer sur un graphique l'évolution de la concentration en diiode en fonction du temps.
- Récupérer les données d'un binôme ayant effectué les mesures sur l'autre mélange. Tracer cette deuxième courbe sur le même graphe que précédemment.
- À l'aide de tableaux d'avancement déterminer quel est le réactif limitant pour chacun des deux mélanges.
- Montrer que la vitesse de cette réaction est la dérivée de la concentration en diiode par rapport au temps. Comment déterminer graphiquement cette vitesse de réaction ?
- Comparer, d'une manière générale, les vitesses de réaction des deux mélanges. Pouvait-on le prévoir ?
- Déterminer les valeurs des vitesses de réaction à  $t = 0$ .

# TP $\chi$ 02 - Suivi spectrophotométrique d'une réaction – éléments de correction –

Suite à cette séance de travaux pratiques, voici ce qu'il faut savoir / savoir faire :

- Savoir utiliser un spectrophotomètre, à l'aide d'une série d'instructions qui précisent les étapes de cette utilisation (énoncé de la séance de TP, par exemple).
- Savoir réaliser la courbe d'étalonnage d'un spectrophotomètre à partir d'une échelle de teintes. Savoir expliquer son intérêt. Savoir calculer le coefficient directeur de la droite obtenue, en n'oubliant pas son unité.
- Savoir utiliser le spectrophotomètre et sa courbe

d'étalonnage afin de suivre l'évolution d'une réaction au cours du temps : tracé de l'évolution d'une concentration au cours du temps, exploitation de ce graphe pour calculer des vitesses instantanées de réaction...

- Savoir pourquoi l'on utilise une lumière dont la longueur d'onde correspond au maximum de la courbe d'absorbance de la substance étudiée (ici, le diode).

## I. Loi de Beer-Lambert

### 1) Réalisation de l'échelle des teintes

Solution n°	1	2	3	4	5
$V_1$	10 mL	8,0 mL	6,0 mL	5,0 mL	3,0 mL
$V_2$	0,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	5,0 mL	7,0 mL
$[I_2]$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	$8,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	$6,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	$5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	$3,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>

### 2) Mesure de l'absorbance

#### a) Mise en marche du colorimètre

#### b) Mesures

Solution	$[I_2]$	Absorbance A
1	$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	<b>0,215</b>
2	$8,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	<b>0,167</b>
3	$6,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	<b>0,136</b>
4	$5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	<b>0,117</b>
5	$3,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	<b>0,068</b>

### 3) Exploitation des résultats

Voir courbe page suivante.

Nous obtenons une série de points qui sont presque alignés. Nous effectuons une régression linéaire, en

traçant la droite passant le plus près possible de l'ensemble des points, et passant aussi par l'origine.

Nous choisissons deux points sur cette droite, n'étant pas des points de mesure, et assez éloignés. Nous les utilisons pour déterminer l'équation de cette droite ; nous obtenons :

$A = k \times [I_2]$ , où A n'a pas d'unité et  $[I_2]$  s'exprime en mol.L<sup>-1</sup>.

Le coefficient directeur de la droite est :  
 $k = 218 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  (attention à ne pas oublier l'unité !)

Cette droite est une droite d'étalonnage, dans la mesure où elle nous permet d'établir une correspondance entre une absorbance, mesurée par le spectrophotomètre, et la grandeur qui nous intéresse vraiment, ici : la concentration en diode.



t(s)	Absorbance (mélange A)	Absorbance (mélange B)	[I <sub>2</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> ) (mélange A)	[I <sub>2</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> ) (mélange B)
0	0,000	0,000	0,00E+00	0,00E+00
30	0,030	0,305	1,38E-04	1,40E-03
60	0,050	0,507	2,29E-04	2,33E-03
90	0,076	0,649	3,49E-04	2,98E-03
120	0,101	0,764	4,63E-04	3,50E-03
150	0,123	0,864	5,64E-04	3,96E-03
180	0,145	0,947	6,65E-04	4,34E-03
210	0,166	1,003	7,61E-04	4,60E-03
240	0,187	1,064	8,58E-04	4,88E-03
270	0,205	1,113	9,40E-04	5,11E-03
300	0,224	1,168	1,03E-03	5,36E-03
330	0,242	1,212	1,11E-03	5,56E-03
360	0,257	1,242	1,18E-03	5,70E-03
390	0,273	1,268	1,25E-03	5,82E-03
420	0,288	1,279	1,32E-03	5,87E-03
450	0,307	1,296	1,41E-03	5,94E-03
480	0,315	1,308	1,44E-03	6,00E-03
510	0,330	1,319	1,51E-03	6,05E-03
540	0,342	1,329	1,57E-03	6,10E-03
570	0,355	1,337	1,63E-03	6,13E-03
600	0,367	1,344	1,68E-03	6,17E-03
630	0,379	1,351	1,74E-03	6,20E-03
660	0,392	1,357	1,80E-03	6,22E-03
690	0,402	1,363	1,84E-03	6,25E-03
720	0,412	1,368	1,89E-03	6,28E-03
750	0,424	1,372	1,94E-03	6,29E-03
780	0,434	1,376	1,99E-03	6,31E-03
810	0,443	1,379	2,03E-03	6,33E-03
840	0,454	1,382	2,08E-03	6,34E-03
870	0,462	1,385	2,12E-03	6,35E-03
900	0,473	1,387	2,17E-03	6,36E-03
930	0,485	1,389	2,22E-03	6,37E-03
960	0,491	1,391	2,25E-03	6,38E-03
990	0,500	1,394	2,29E-03	6,39E-03
1020	0,509	1,395	2,33E-03	6,40E-03
1050	0,517	1,396	2,37E-03	6,40E-03
1080	0,528	1,399	2,42E-03	6,42E-03
1110	0,539	1,400	2,47E-03	6,42E-03
1140	0,544	1,402	2,50E-03	6,43E-03
1170	0,555	1,403	2,55E-03	6,44E-03
1200	0,563	1,404	2,58E-03	6,44E-03
1230	0,577	1,405	2,65E-03	6,44E-03
1260	0,582	1,406	2,67E-03	6,45E-03
1290		1,407		6,45E-03
1320		1,408		6,46E-03
1350		1,410		6,47E-03
1380		1,410		6,47E-03
1410		1,410		6,47E-03
1440		1,410		6,47E-03
1470		1,410		6,47E-03

- La couleur cyan correspond à une longueur d'onde dans le vide proche de 480 ou 500 nm. Le spectre d'absorption du diode présente un extremum entre 450 et 500 nm : il convient de réaliser la spectrophotométrie du diode dans ce domaine de longueur d'onde (pour avoir la précision maximale), qui correspond à la couleur cyan.
- À l'aide d'un tableau d'avancement déterminer quel est le réactif limitant pour chacun des deux mélanges.

### Groupe A

(mol)	$S_2O_8^{2-}$ (aq)	+	$2 I^-$ (aq)	$\rightarrow$	$I_2$ (aq)	+	$2 SO_4^{2-}$ (aq)
0	$7,5 \cdot 10^{-5}$		$3,0 \cdot 10^{-4}$		0		0
x	$7,5 \cdot 10^{-5} - x$		$3,0 \cdot 10^{-4} - 2x$		x		2x
$x_{\max}$	$7,5 \cdot 10^{-5} - x_{\max}$ <b>= 0</b>		$3,0 \cdot 10^{-4} - 2x_{\max}$ <b>= <math>1,5 \cdot 10^{-4}</math> mol</b>		$x_{\max}$ <b>= <math>7,5 \cdot 10^{-5}</math></b>		$2x_{\max}$ <b>= <math>1,5 \cdot 10^{-4}</math></b>

- Si les ions  $S_2O_8^{2-}$  (aq) sont le réactif limitant, alors  $7,5 \cdot 10^{-5} - x_{\max} = 0$ , c'est-à-dire  $x_{\max} = 7,5 \cdot 10^{-5}$  mol.

- Si les ions  $I^-$  (aq) sont le réactif limitant, alors  $3,0 \cdot 10^{-4} - 2x_{\max} = 0$ , c'est-à-dire  $x_{\max} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  mol.

$7,5 \cdot 10^{-5} < 1,5 \cdot 10^{-4}$ , donc les ions  $S_2O_8^{2-}$  (aq) sont le réactif limitant, et nous avons :  $x_{\max} = 7,5 \cdot 10^{-5}$  mol.

Nous pouvons compléter la dernière ligne du tableau.

### Groupe B

(mol)	$S_2O_8^{2-}$ (aq)	+	$2 I^-$ (aq)	$\rightarrow$	$I_2$ (aq)	+	$2 SO_4^{2-}$ (aq)
0	$7,5 \cdot 10^{-5}$		$7,5 \cdot 10^{-4}$		0		0
x	$7,5 \cdot 10^{-5} - x$		$7,5 \cdot 10^{-4} - 2x$		x		2x
$x_{\max}$	$7,5 \cdot 10^{-5} - x_{\max}$ <b>= 0</b>		$7,5 \cdot 10^{-4} - 2x_{\max}$ <b>= <math>6,0 \cdot 10^{-4}</math> mol</b>		$x_{\max}$ <b>= <math>7,5 \cdot 10^{-5}</math></b>		$2x_{\max}$ <b>= <math>1,5 \cdot 10^{-4}</math></b>

- Si les ions  $S_2O_8^{2-}$  (aq) sont le réactif limitant, alors  $7,5 \cdot 10^{-5} - x_{\max} = 0$ , c'est-à-dire  $x_{\max} = 7,5 \cdot 10^{-5}$  mol.

- Si les ions  $I^-$  (aq) sont le réactif limitant, alors  $7,5 \cdot 10^{-4} - 2x_{\max} = 0$ , c'est-à-dire  $x_{\max} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  mol.

$7,5 \cdot 10^{-5} < 3,8 \cdot 10^{-4}$ , donc les ions  $S_2O_8^{2-}$  (aq) sont le réactif limitant, et nous avons :  $x_{\max} = 7,5 \cdot 10^{-5}$  mol.

Nous pouvons compléter la dernière ligne du tableau.

- Par définition, nous savons que la vitesse instantanée de réaction  $v$  est telle que l'on a :

$$v = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt}, \text{ où } V \text{ est le volume de la solution. Or}$$

nous avons montré dans les tableaux d'avancement précédent que la quantité de diiode  $I_2$  produit était égale à l'avancement de la réaction.

$$\text{Par suite, nous avons } [I_2] = \frac{x}{V}$$

Nous pouvons donc en déduire la relation

$$v = \frac{d([I_2])}{dt}; \text{ la vitesse instantanée de réaction est}$$

égale à la dérivée de la concentration en diiode par rapport au temps.

Afin de déterminer graphiquement cette vitesse de réaction, il suffit de calculer le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de la fonction  $t \rightarrow [I_2](t)$ , en un instant donné.

- À tout instant, en comparant les coefficients directeurs, nous nous apercevons que la vitesse instantanée de la réaction est plus grande dans le mélange B que dans le mélange A.

Nous pouvons nous en douter, car la concentration des réactifs est un facteur cinétique, et la concentration initiale en ions iodures, toutes choses étant égales par ailleurs, est supérieure dans le mélange B (les ions peroxydisulfates restant en défaut, par ailleurs).

- Les valeurs des vitesses de réaction à  $t = 0$  dépendent beaucoup des courbes obtenues (chaque binôme a obtenu une courbe différente !).**

**Sachez simplement qu'ici, puisque l'on dispose de la courbe représentant  $x/V$  en fonction du temps, il suffit de calculer le coefficient directeur des tangentes à  $t = 0$  (voir ci-dessous) et l'on obtient directement la vitesse volumique instantanée, en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .**

