

TP χ 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 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; 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	5,0 mL	2,0 mL	1,0 mL	0,5 mL
V_2	0,0 mL	5,0 mL	8,0 mL	9,0 mL	9,5 mL
$[I_2]$					

2) Mesure de l'absorbance

a) Mise en marche du colorimètre (vieux modèle)

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.

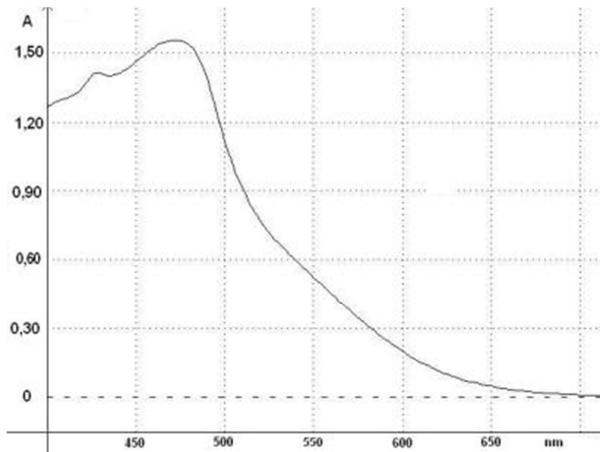
- Dans un petit bécher, verser 3,0 mL de solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration molaire $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

À la date $t = 0$, ajouter 3,0 mL de solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium ($2 K^+ + S_2O_8^{2-}$) de concentration molaire $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Verser sans tarder une partie de ce mélange dans une cuve puis mesurer l'absorbance A du mélange, en prenant bien soin de relever la date correspondante.

Puis, toutes les 15 s jusqu'à la date $t = 2$ min, relever l'absorbance A affichée. Enfin, de la 2ème à la 15ème minute, relever, toutes les 30 s, l'absorbance A affichée.

2) Exploitation des résultats

- Expliquer pour quelle raison 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 :



Spectre d'absorption du diiode

- Tracer sur un graphique l'évolution de la concentration en diiode, que vous aurez calculée, en fonction du temps.
- À l'aide de tableaux d'avancement, déterminer quel est le réactif limitant. En déduire la concentration finale $[I_2]$ théorique. Est-elle en accord avec la courbe ?
- 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 ?
- Déterminer la valeur de la vitesse de réaction à $t = 0$.

TP χ 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 diiode).

I. Loi de Beer-Lambert

1) Réalisation de l'échelle des teintes

Solution n°	1	2	3	4	5
V_1	10,0 mL	5,0 mL	2,0 mL	1,0 mL	0,5 mL
V_2	0,0 mL	5,0 mL	8,0 mL	9,0 mL	9,5 mL
$[I_2]$	$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2) Mesure de l'absorbance

a) Mise en marche du colorimètre

b) Mesures

Solution	$[I_2]$	Absorbance A
	$0,000 \text{ mol.L}^{-1}$	0,000
1	$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0,505
2	$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0,241
3	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0,114
4	$5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	0,053
5	$2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	0,023

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 :

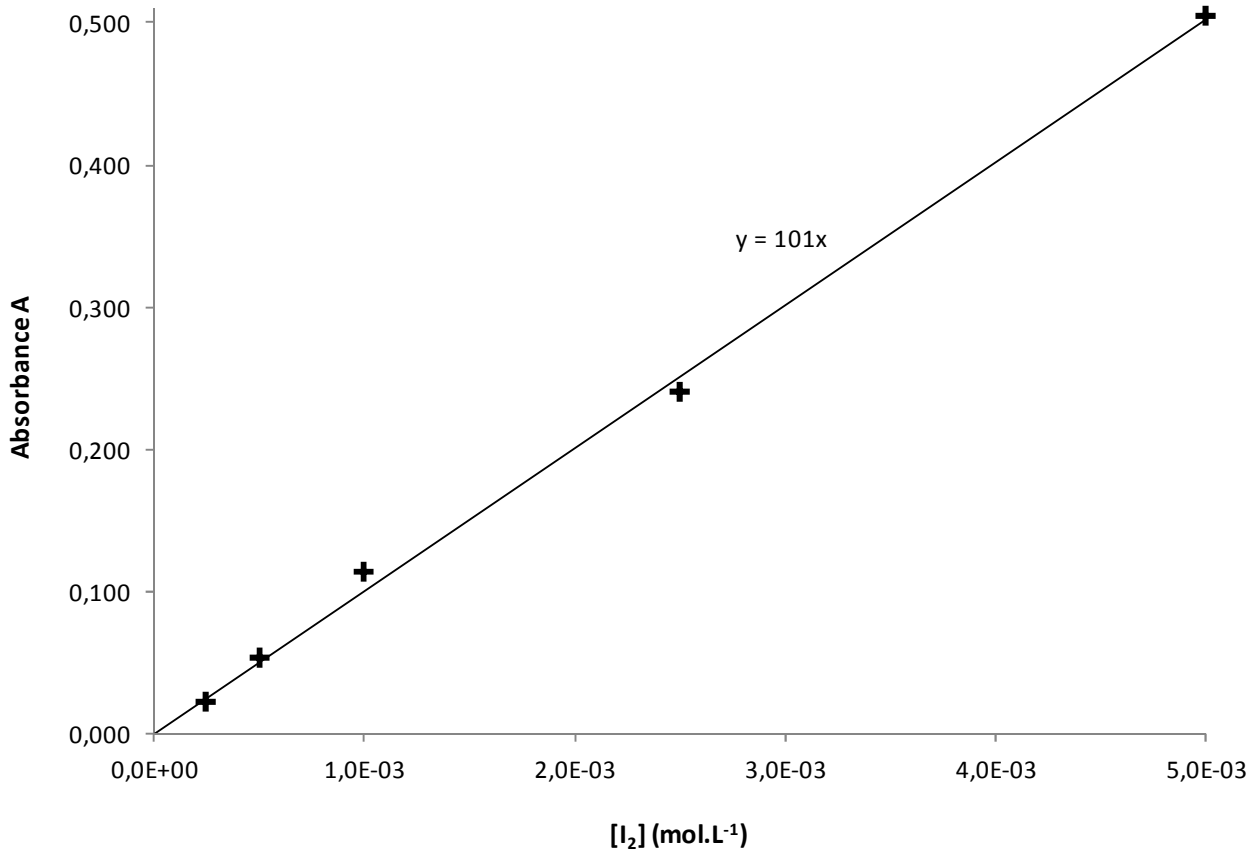
$A = k \times [I_2]$, où A n'a pas d'unité et $[I_2]$ s'exprime en mol.L^{-1} .

Le coefficient directeur de la droite est : **$k = 101 \text{ L.mol}^{-1}$ (attention à ne pas oublier l'unité !)**

La valeur a été fournie directement par le tableur, mais lorsque vous tracez « à la main » la droite de régression linéaire, il faut choisir deux points A et B sur la droite pour calculer le coefficient directeur avec

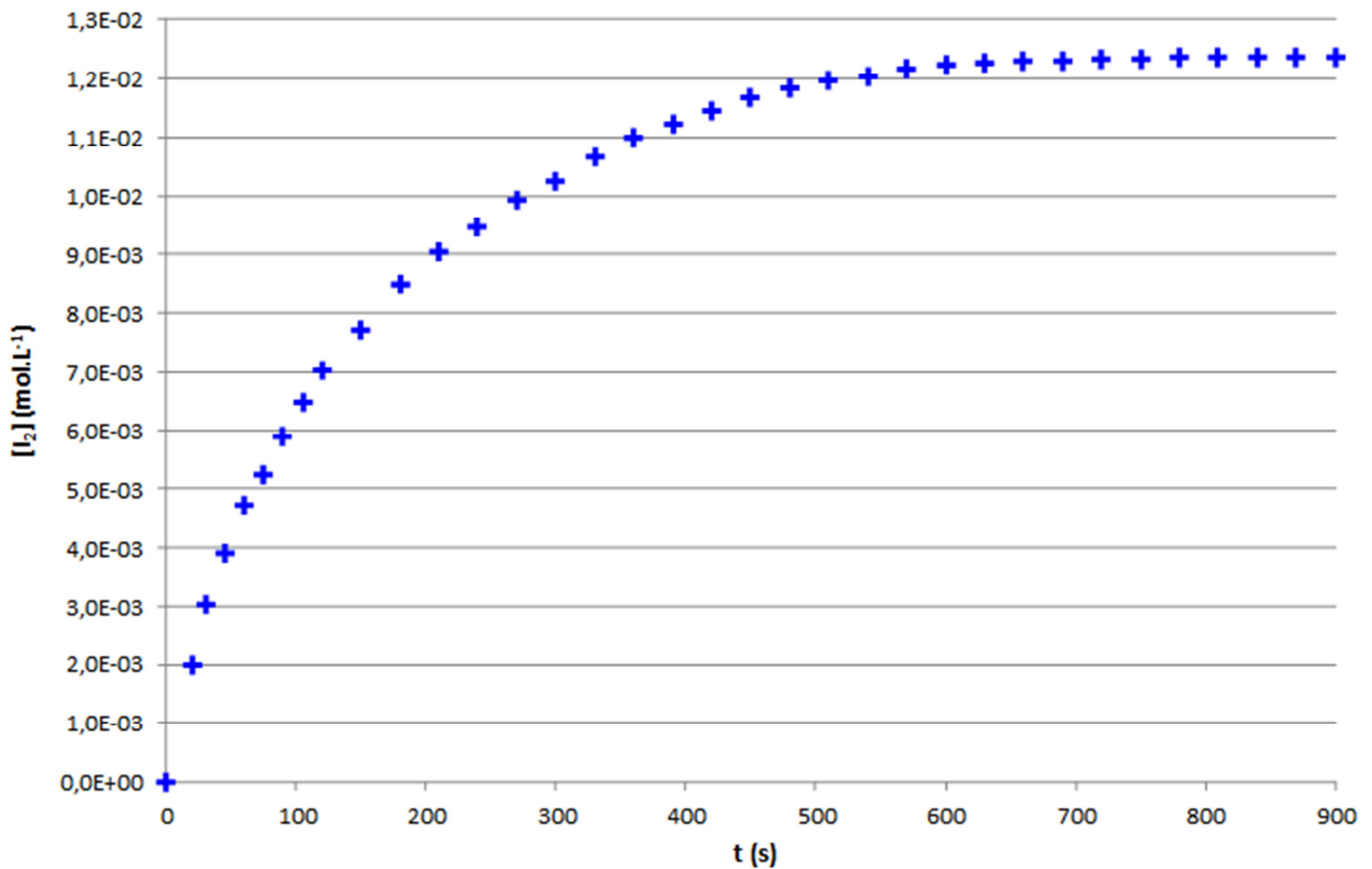
$$\text{la formule } k = \frac{A_B - A_A}{[I_2]_B - [I_2]_A}.$$

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 diiode.



II. Étude cinétique par suivi spectrophotométrique

Nous obtenons les données consignées dans un tableau (voir ci-après), et traçons les deux courbes correspondantes :



t(s)	A	[I ₂] (mol.L ⁻¹)
0	0,000	0,00E+00
20	0,202	2,00E-03
30	0,306	3,03E-03
45	0,393	3,89E-03
60	0,475	4,70E-03
75	0,530	5,25E-03
90	0,594	5,88E-03
105	0,653	6,47E-03
120	0,708	7,01E-03
150	0,780	7,72E-03
180	0,856	8,48E-03
210	0,912	9,03E-03
240	0,957	9,48E-03
270	1,001	9,91E-03
300	1,035	1,02E-02
330	1,078	1,07E-02
360	1,109	1,10E-02
390	1,132	1,12E-02
420	1,157	1,15E-02
450	1,178	1,17E-02
480	1,195	1,18E-02
510	1,209	1,20E-02
540	1,217	1,20E-02
570	1,229	1,22E-02
600	1,236	1,22E-02
630	1,239	1,23E-02
660	1,241	1,23E-02
690	1,243	1,23E-02
720	1,245	1,23E-02
750	1,246	1,23E-02
780	1,247	1,23E-02
810	1,247	1,23E-02
840	1,247	1,23E-02
870	1,247	1,23E-02
900	1,247	1,23E-02

- La couleur cyan correspond à une longueur d'onde dans le vide proche de 480 ou 500 nm. Le spectre d'absorption du diiode présente un extremum entre 450 et 500 nm : il convient de réaliser la spectrophotométrie du diiode 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, déterminons quel est le réactif limitant pour chacun des deux mélanges. Cf. page suivante.

(mol)	$S_2O_8^{2-}(aq)$	+	$2 I^-(aq)$	\rightarrow	$I_2(aq)$	+	$2 SO_4^{2-}(aq)$
0	$7,5 \times 10^{-5}$		$3,0 \times 10^{-3}$		0		0
x	$7,5 \times 10^{-5} - x$		$3,0 \times 10^{-3} - 2x$		x		2x
x_{max}	$7,5 \times 10^{-5} - x_{max}$ = 0		$3,0 \times 10^{-3} - 2x_{max}$ = $2,9 \times 10^{-3}$ mol		x_{max} = $7,5 \times 10^{-5}$		$2x_{max}$ = $2,9 \times 10^{-3}$

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

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

$7,5 \times 10^{-5} < 1,5 \times 10^{-3}$, donc les ions $S_2O_8^{2-}(aq)$ sont le réactif limitant, et nous avons : $x_{max} = 7,5 \times 10^{-5}$ mol.

Nous pouvons compléter la dernière ligne du tableau. Sachant que le volume total est $V = 6,0$ mL, la concentration finale théorique en I_2 est

$$[I_2] = \frac{7,5 \times 10^{-5}}{6,0 \times 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Cette valeur correspond plutôt bien à l'ordonnée de l'asymptote à la courbe (page précédente), qui est de $1,23 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 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.

- La valeur de la vitesse de réaction à $t = 0$ dépend beaucoup de la courbe obtenue (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 de la tangente à $t = 0$ (voir ci-contre) et l'on obtient directement la vitesse volumique instantanée, en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

