

Remarque : dans le cours précédent, k est un coefficient multiplicateur appelé coefficient directeur

b) Exemple : TP SIMULATION suivi spectrophotométrique de la réaction entre I^- et $S_2O_8^{2-}$

On étudie la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$.

L'équation-bilan de la réaction lente étudiée est :



Le diiode I_2 formé est de couleur brune . Regardez cette vidéo :

<https://www.youtube.com/watch?v=9GEmhPIL76U> pour voir apparaître

progressivement la couleur du diiode I_2 . Cette vidéo met aussi en évidence les

facteurs cinétiques : le mélange 1 est moins concentré que le mélange 2. Le

mélange 3 a une température supérieure aux 2 autres mélange. On voit bien que

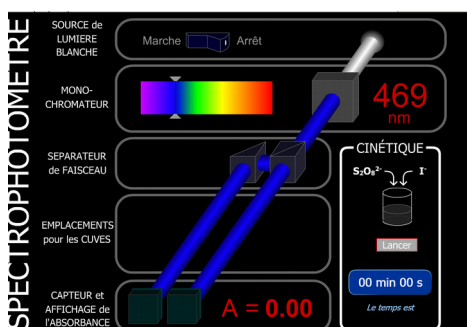
la vitesse de réaction est plus grande pour le 3 et que la vitesse de réaction du 2

est plus grande que celle du 1. Par contre, lorsque la réaction est achevée, la couleur des 3 mélanges

est identique, preuve que la quantité de diiode formée est la même pour les 3 mélanges (même

quantité de réactif limitant pour les 3). Mais ce que l'on veut étudier maintenant, c'est juste

l'évolution au cours du temps de cette réaction dans des conditions données.



En mesurant son absorbance A, on peut suivre l'évolution de la réaction. Vous allez faire ce TP. Mais Monsieur, on est confiné, comment fait-on ? Vous allez ici :

<http://ts.devernay.net/cin%C3%A9.html>

Activer Flash. Vous allez utiliser cette simulation.

Mettre le spectro en marche (cliquez sur le bouton Marche-

Arrêt). On règle la longueur d'onde à 470 nm avec les curseurs

triangulaires gris (469-471 ça passe). Avec cette longueur

d'onde, on a l'absorbance A maximale pour une solution de

diiode (couleurs complémentaires). La cuve contenant notre

mélange iodure-peroxo va donc être traversée par un faisceau de lumière bleue.

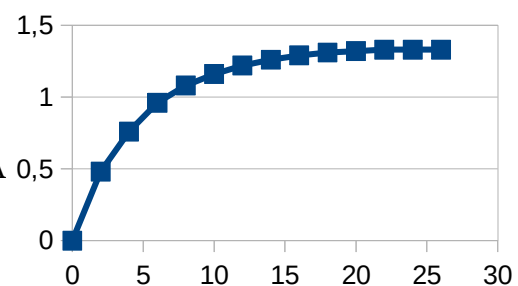
Préparez votre stylo. On va relever la valeur de l'absorbance toutes les 2 (fausses) minutes. Cliquez sur " Lancer ". On voit que la couleur du mélange est jaune de plus en plus foncé. On obtient les valeurs suivantes si on travaille bien (vous trouvez pareil ?) :

t en mn	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
A	0	0,48	0,76	0,96	1,08	1,16	1,22	1,26	1,29	1,31	1,32	1,33	1,33	1,33

On reporte ces valeurs dans un graphe :

Graphe A = f(t) ici :

Voilà ! C'est ça suivre une réaction chimique. On a bien l'évolution de A en fonction du temps. Or A est proportionnelle à la concentration en diiode I_2 donc on peut connaître l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps.



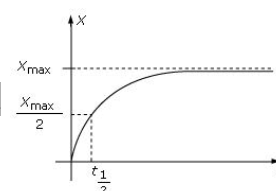
c) Conclusion du suivi spectrophotométrique

On obtient une courbe croissante puis constante (asymptotique). La pente de cette courbe est maximale au début ($t=0$) puis diminue. La pente est synonyme de coefficient directeur. Cette pente correspond à la vitesse de la réaction. Cette pente est nulle au bout d'un certain temps (ici autour de 22 minutes).

Par conséquent, au cours d'une réaction chimique, la vitesse de réaction est maximale à $t=0$ s puis diminue jusqu'à s'annuler. C'est une preuve que la concentration des réactifs est un facteur cinétique : quand elle diminue, la vitesse de la réaction diminue.

Grâce à la courbe obtenue, on peut déterminer le temps de demi-réaction :

Le **temps de demi-réaction** noté $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommée . Pour $t = t_{1/2}$, l'avancement a atteint la moitié de sa valeur maximale. La réaction est considérée comme étant terminée après environ 5 $t_{1/2}$.



(Ici, pour la simulation, on trouve environ $t_{1/2} = 3 \text{ min } 15 \text{ s}$ car $A_{\max} = 1,33$ et $\frac{A_{\max}}{2} = 0,66$).

Regarder cette fabuleuse vidéo pour la détermination du $t_{1/2}$: <https://youtu.be/8Om4lyGKk1I>

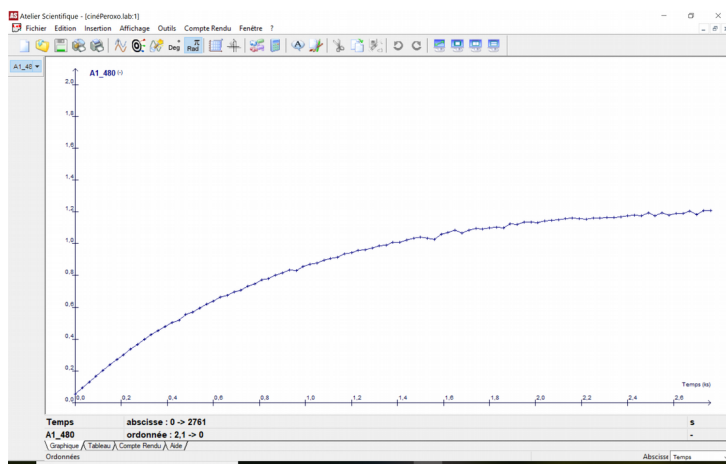
d) TP REALITE suivi spectrophotométrique de la réaction entre I^- et $S_2O_8^{2-}$

Voici le protocole du TP réel :

Le spectrophotomètre doit être allumé depuis au moins 20 minutes. Ouvrir le logiciel Atelier Scientifique puis Spectrophotomètre. Aller dans l'onglet « Cinétique ». Taper 480 pour lambda 1. Laisser lambda 2 vide. Régler la durée entre 2 acquisitions à 60 s. Faire le blanc avec une cuve remplie d'eau distillée. Cliquez sur le bouton " Mesure ". Passer à la préparation de la réaction ci-dessous :

Prélever avec une pipette jaugée munie de sa poire 10 mL de solution de KI à la concentration $c_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Transvaser dans un bécher A. Prélever avec une éprouvette graduée 10 mL de solution de $K_2S_2O_8$ à la concentration $c_1 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. Transvaser dans le bécher A, agiter doucement avec l'agitateur de verre. Y prélever un peu du mélange réactionnel pour remplir une cuve de spectrophotomètre. La placer dans le spectrophotomètre (tout ceci assez vite car la réaction a commencé !). Cliquer sur « Démarrer ».

Le spectrophotomètre enregistre alors une mesure d'absorbance A toutes les 60 secondes. Ces données sont stockées. On peut les voir dans l'onglet " Tableau ". On peut les afficher aussi dans l'onglet " Graphique ". Après de longues minutes, on obtient ceci :



Attention, le temps en abscisses est donné en kilo-secondes (1 ks = 1000 s).

Déterminer le temps de demi-réaction avec le pointeur :

Le maximum pour A est : 1,2. Soit $A_{\max}/2 = 0,6$.

L'abscisse correspondant à 0,6 est environ 0,52 ks = 520 s. On donc trouve ici : $t_{1/2} = 520 \text{ s}$ soit environ 8 min 40 s

Question : Quelle serait l'allure de la courbe si l'on recommençait l'expérience précédente avec des solutions sortant du réfrigérateur (4°C) ?

Solution : courbe bleue épaisse ci-contre. La courbe finirait aussi par atteindre aussi 1,2. ($t_{1/2}$ plus grand)

Exercice : Dans le TP Réalité précédent :

1) Calculer la quantité de matière initiale en I^- notée n_1 (On rappelle $n = cV$)

$$n_1 = 0,5 \times 0,010 = 0,005 \text{ mol} = 5 \text{ mmol}$$

2) Calculer la quantité de matière initiale en $S_2O_8^{2-}$ notée n_2 (On rappelle $n = cV$)

$$n_2 = 0,005 \times 0,010 = 0,00005 \text{ mol} = 0,05 \text{ mmol}$$

3) Compléter la tableau d'avancement suivant :

Réaction	$2 I^-$	+	$S_2O_8^{2-}$	I_2	+	$2 SO_4^{2-}$
Quantités initiales (mmol)	5		0,05	0		0
Quantités intermédiaires (mmol)	$5 - 2x$		$0,05 - x$	x		$2x$
Quantités finales	$5 - 2 \times 0,05 = 4,9$		0	0,05		0,1

$5 - 2x_{\max} = 0$ donc $x_{\max} = 2,5$ ou $0,05 - x_{\max} = 0$ donc $x_{\max} = 0,05$ on garde le plus petit : $x_{\max} = 0,05$

4) Quel est le réactif limitant ?

$S_2O_8^{2-}$ car sa quantité est nulle en premier ce qui arrête la réaction.

