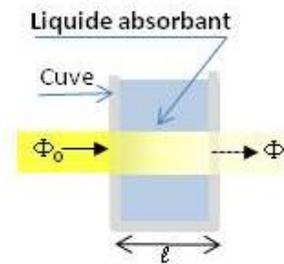


### AE. 4A – Suivi temporel par spectrophotométrie

Certaines réactions font intervenir des espèces colorées dont la concentration varie au cours du temps. Il est alors possible d'étudier de telles réactions par spectrophotométrie.

#### Document : Principe de la spectrophotométrie

- Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer, la transmittance  $T$  ou l'absorbance  $A$  d'une solution.
- L'absorbance est définie par :  $A = \log(1/T) = \log(\Phi_0 / \Phi)$   
 $\Phi_0$  est l'intensité de la lumière incidente et  $\Phi$  l'intensité lumineuse transmise.
- En solution diluée, l'absorbance et la concentration de l'espèce chimique colorée sont liées par la relation :  $A = \varepsilon \times l \times C = k \times C$  (Loi de Beer-Lambert)  
 où  $l$  est l'épaisseur de solution traversée,  $C$  la concentration molaire effective de l'espèce chimique responsable de l'absorption et  $\varepsilon$  une grandeur caractéristique de l'espèce absorbante et dépendant de la longueur d'onde de la lumière incidente.
- Avant toute mesure, il faut :
- Choisir la longueur d'onde à utiliser.
  - Choisir le mode d'affichage ( $T$  ou  $A$ ).
  - « Faire le blanc » c'est-à-dire étalonner l'appareil en utilisant une cuve ne contenant que le solvant dans lequel est dissoute l'espèce colorée.



#### I/ Suivi colorimétrique

##### PROCOLE A :

- ① Allumer le colorimètre et régler la longueur d'onde sur bleu (voir notice). Sélectionner l'absorbance  $A$  et « Faire le blanc » en plaçant de l'eau distillée dans la cuve. On doit avoir l'affichage  $A=0$ .
- ② Dans un bécher, préparer le mélange suivant (! il faut ajouter l'eau oxygénée au dernier moment) :
  - **5,0 mL** d'une solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) à la concentration **0,50 mol.L<sup>-1</sup>**.
  - **5,0 mL** d'une solution d'acide sulfurique à la concentration **1,0 mol.L<sup>-1</sup>**.
- ③ Nous allons suivre cette cinétique. Pour cela, il faut :
  - a/ Prélever **5,0 mL** de la solution de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) de formule  $H_2O_2$  à la concentration **1,0.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>**. Verser ces 5,0 mL dans le bécher **tout en déclenchant le chronomètre**. Agiter vivement puis remplir **rapidement** une cuve et l'introduire dans le colorimètre (N'oublier pas de couvrir le colorimètre !).
  - b/ Prendre une mesure de l'absorbance toutes les 30 s. (Adaptez au besoin !)

## **PROTOCOLE B :**

Faire le même sauf le point

② Dans un erlenmeyer, préparer le mélange suivant :

- **50 mL** d'une solution d'iodure de potassium à la concentration **différente**.

### **Questions :**

**Données :** Couples oxydant / réducteur  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  et  $I_2(aq) / I^-(aq)$

#### ***Travail théorique (à faire éventuellement à la maison)***

- 1) Ecrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples mis en jeu dans la réaction. (Fiche méthode).
- 2) En déduire l'équation de la transformation.
- 3) Quelle espèce chimique est responsable de la coloration de la solution ?
- 4) Calculer les quantités d'ions iodure et de peroxyde d'hydrogène introduits dans le mélange.
- 5) Montrer qu'à chaque instant  $[I_2] = \frac{x(t)}{V}$  où  $x(t)$  est l'avancement de la réaction et  $V$  le volume total du mélange réactionnel.
- 6) Déterminer l'avancement maximal  $x_{max}$  (fiche méthode). En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la réaction est terminée.

#### ***Exploitation des résultats :***

- 7) Tracer le graphe  $A = f(t)$  et l'imprimer.
- 8) Montrer que  $A(t)$  est proportionnelle à  $x(t)$
- 9) Déterminer graphiquement la valeur de l'absorbance finale  $A_f$  lorsque le système n'évolue plus.
- 10) Déterminer graphiquement la date  $t_{1/2}$  pour laquelle  $A(t_{1/2}) = \frac{A_f}{2}$  et donc  $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$ .

#### ***Validation des résultats par le calcul de l'erreur***

11) Après avoir récupéré les résultats de vos camarades ayant le même protocole, présenter le résultat sous la forme :

$$t_{1/2} = t_{1/2 \text{ moy}} \pm U(t_{1/2})$$

Pour estimer la valeur de  $U(t_{1/2})$ , on utilisera les formules ci-dessous :

- Pour une série de  $n$  mesures indépendantes donnant des valeurs mesurées  $m_i$ , l'écart-type de la série de mesures est :  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - m_{moy})^2}{n-1}}$
- L'incertitude de répétabilité associée à la mesure est :  $U(M) = k \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$  avec  $k$  le facteur d'élargissement

$n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$k_{95 \%}$	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23	2,20	2,18	2,16	2,15	2,13
$k_{99 \%}$	63,7	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17	3,11	3,06	3,01	2,98	2,95

#### ***Comparaison des résultats par protocoles :***

Il y a-t-il une différence entre les résultats des 2 protocoles ?

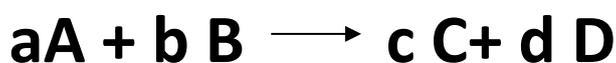
Que cela prouve-t-il ?

**Méthode :****Equilibrer une réaction d'oxydo réduction**

- Identifier les réactifs (énoncé).
- Identifier dans les réactifs lequel est oxydant et lequel réducteur (Données de l'énoncé Ox/Red)
- Faire les  $\frac{1}{2}$  équations
  - Réactif à gauche.
  - Equilibrer l'atome autre que H et O.
  - Ajouter des  $H_2O$  pour équilibrer les Oxygènes.
  - Ajouter des  $H^+$  pour équilibrer les Hydrogènes.
  - Ajouter des  $e^-$  pour équilibrer les charges.
    - *Vérifier que les  $e^-$  sont côté oxydant.*
- Placer les deux  $\frac{1}{2}$  équations l'une en dessous de l'autre.
- Leur appliquer un coefficient multiplicateur de façon à ce que les nombre d' $e^-$  échangés soient identiques.
- Sommer les deux  $\frac{1}{2}$  équations.
  - *Les  $e^-$  doivent disparaître.*
  - *Simplifier si des espèces apparaissent côté réactifs ET produits.*

## Fiche Méthode :

### QDM des réactifs et des produits



A et B : réactifs C et D produits : a, b, c et d coef stoechiométriques

- Déterminer les qdm des réactifs.

➤ Utiliser la fiche synthèse « calcul de QDM ».

- Déterminer le réactif limitant et le  $x_{\max}$  :

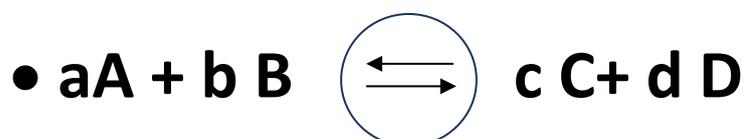
➤ Déterminer la valeur minimale des différents  $\frac{n_{ini}}{\text{coef stoechiometrique}}$

➤  $x_{\max}$  est cette valeur

- Faire le tableau d'avancement

	<u>a</u> A	+	<u>b</u> B	→	<u>c</u> C	+	<u>d</u> D
<u>E.Initial</u>	$n_A$		$n_B$		0		0
<u>E.Inter</u>	$n_A - \underline{ax}$		$n_B - \underline{bx}$		<u><math>cx</math></u>		<u><math>dx</math></u>
<u>E.Final</u>	$n_A - ax_{\max}$		$n_B - bx_{\max}$		$Cx_{\max}$		$dx_{\max}$
	=0 si limitant		=0 si limitant				

- Cas d'une réaction non totale :



➤ aucun des réactifs n'est totalement consommé.

➤ l'avancement final n'atteint pas  $x_{\max}$ . ( $x_{fin} < x_{\max}$ )