

## Corrigé exercice 9

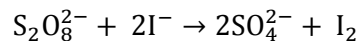
### CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

#### 1) Réaction étudiée

a) On applique la loi de l'équilibre chimique, tous les réactifs de l'équation étant en solution aqueuse diluée : en attendant suffisamment longtemps, les concentrations n'évoluent plus et leurs valeurs sont telles que :

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_e^2 \cdot [\text{I}_2]_e}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_e \cdot [\text{I}^-]_e^2}$$

b) Étant donnée la valeur très élevée de  $K$ , un système à l'équilibre qui contient  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{I}_2$  en concentrations usuelles ne peut contenir que des concentrations infimes en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ou  $\text{I}^-$ . Cela signifie que la réaction retour ne se produit pratiquement pas par rapport à la réaction dans le sens direct. On pourra donc considérer que seul le sens direct a lieu :



c) Le diiode est jaune-brun en solution aqueuse.

#### 2) Suivi de la réaction

a) Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une cuve.

On note  $\Phi_0$  le flux énergétique du faisceau lumineux mesurée à la sortie d'une cuve remplie de solvant seul (« le blanc ») et  $\Phi$  le flux lumineux mesurée à la sortie d'une cuve identique remplie de la solution de diiode.

On définit la transmittance par  $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$  et l'absorbance par :

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)$$

Transmittance et absorbance sont des grandeurs sans unité.

Pour les mesurer, il faut tout d'abord « faire le blanc » (ou « régler le zéro »), c'est à dire mesurer  $\Phi_0$  avec une cuve identique contenant le solvant seul. Puis on introduit la cuve de solution de diiode et on mesure  $\Phi$ . L'appareil affiche en général directement la valeur de  $A$  déduite de ces deux mesures.

b) Loi de Beer-Lambert : lorsqu'un faisceau monochromatique traverse une cuve de longueur optique  $\ell$  contenant une solution à la concentration  $C$  d'un produit absorbant la lumière, l'absorbance est proportionnelle à  $\ell$  et à  $C$  :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C$$

Cette loi n'est valable que pour les solutions suffisamment diluées, typiquement de concentrations inférieures à environ  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$\epsilon$  s'appelle le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde considérée.

Lorsqu'on souhaite utiliser la loi de Beer-Lambert pour déterminer des concentrations à partir de mesures d'absorbance,

la longueur d'onde choisie est couramment celle du maximum d'absorption  $\lambda_{max}$ .

Il y a deux raisons à cela :

- C'est à cette longueur d'onde que la sensibilité  $S$  des mesures est la meilleure. En effet,  $S = \frac{dA}{dC} = \epsilon \ell$  est maximale quand  $\epsilon$  est maximal. Ceci signifie qu'on détectera de faibles variations de concentrations par une forte variation d'absorbance.

- De plus, au maximum d'absorption, on peut écrire  $\frac{dA}{d\lambda} = 0$  : cela permet de réduire au maximum l'imprécision due au fait que la lumière n'est jamais rigoureusement monochromatique (intervalle  $\Delta\lambda$ ). De plus, si l'appareil se dérègle en cours d'expérience (légère variation de  $\lambda$ ), la dérive de  $A$  sera très faible.

Pour déterminer expérimentalement  $\lambda_{max}$ , il faut au préalable tracer le spectre de la solution, c'est à dire la courbe  $A = f(\lambda)$  à  $\ell$  et  $C$  constants.

c) La couleur que l'on perçoit est la couleur complémentaire de la couleur absorbée. Comme on perçoit du jaune, cela signifie que le diiode absorbe essentiellement le violet et une partie du bleu (indigo...).

*Remarque : la solution de diiode absorbe également très intensément dans l'UV proche, mais cela n'a pas de conséquence sur la perception colorée.*

d) Un volume  $V_1 = 20$  mL d'une solution de concentration  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup> contient une quantité  $C_1 V_1$  de diiode. Il faut donc prélever :

$$V_p = \frac{C_1 V_1}{C_0} = 5,0 \text{ mL}$$

de solution mère de concentration  $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>.

Protocole expérimental : on prélève  $V_p = 5,0$  mL de solution mère au moyen d'une pipette jaugée à deux traits. On introduit dans une fiole jaugée de 20 mL. On ajoute de l'eau distillée en s'arrêtant avant le trait de jauge. On agite pour homogénéiser. On complète au trait de jauge et on agite à nouveau.

e) Pour une cuve de longueur optique  $\ell$  donnée et à une longueur d'onde fixe (ici  $\lambda = 454$  nm), la loi de Beer-Lambert prévoit que l'absorbance est proportionnelle à la concentration. C'est bien ce que l'on observe sur la courbe de l'énoncé :

les points semblent bien alignés avec l'origine.

*On ne peut pas en dire davantage ici car on ne dispose pas du coefficient de corrélation, ni de l'ordonnée à l'origine, ni de l'incertitude sur chaque point.*

### 3) Étude cinétique

a) Le volume total étant de 40 mL, on calcule :

$$\text{la concentration apportée de } I^- : \frac{0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 25}{40} = 0,156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ;$$

$$\text{la concentration apportée de } S_2O_8^{2-} : \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 15}{40} = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

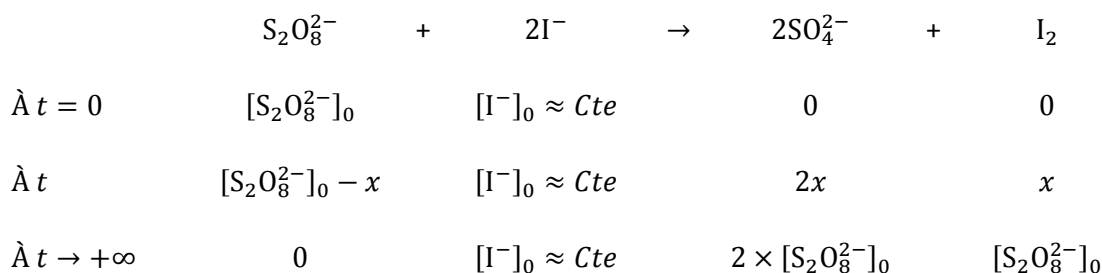
Conséquence : la concentration de  $I^-$  peut varier au maximum de  $2x_{max} = 0,00468$  mol·L<sup>-1</sup>, soit 3%. On peut donc la considérer comme quasi constante. Il y a **dégénérescence de l'ordre** : l'expérience permet donc d'accéder à l'ordre partiel  $n$  de  $S_2O_8^{2-}$  qui est en net défaut.

La vitesse s'écrit alors :

$$v = k [I^-]_0^p [S_2O_8^{2-}]^n = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^n$$

où  $k_{app} = k [I^-]_0^p$  est la constante apparente de vitesse.

b) On établit un tableau d'avancement :



Si la cinétique est d'ordre apparent  $n = 1$ , alors :

$$v = k_{app}[S_2O_8^{2-}] = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

... qui s'intègre en :

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot \exp(-k_{app}t)$$

... dont on tire :

$$x = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot (1 - \exp(-k_{app}t))$$

L'absorbance étant due au diiode de concentration  $x$  :

$$\text{Absorbance à } t : A = \epsilon \ell [I_2] = \epsilon \ell x = \epsilon \ell [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot (1 - \exp(-k_{app}t))$$

$$\text{Absorbance à } t \rightarrow +\infty : A_\infty = \epsilon \ell [S_2O_8^{2-}]_0.$$

D'où finalement,

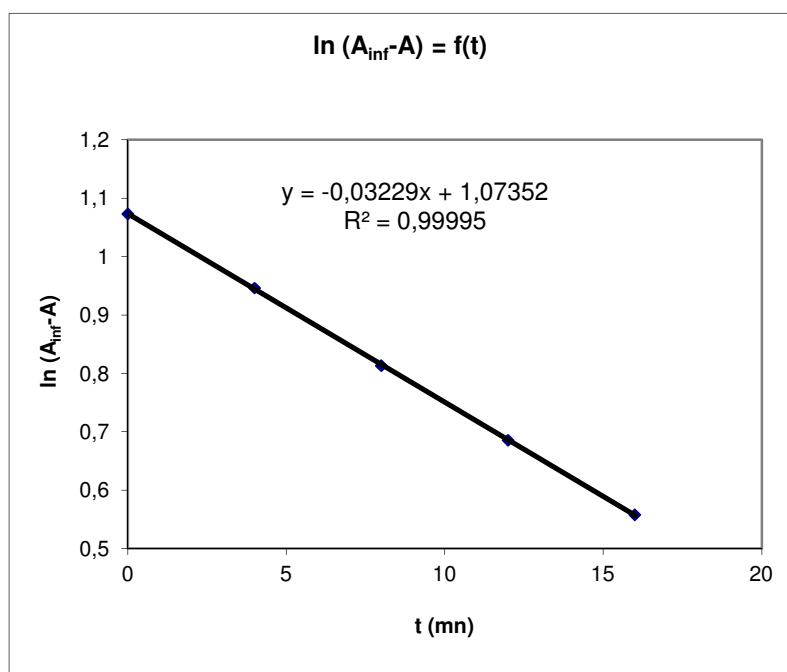
$$A = A_\infty \cdot (1 - \exp(-k_{app}t))$$

De cette dernière expression, on tire  $A_\infty - A = A_\infty \cdot \exp(-k_{app}t)$ , qui se linéarise en :

$$\ln(A_\infty - A) = \ln A_\infty - k_{app}t$$

Il faut donc porter  $\ln(A_\infty - A)$  en fonction du temps pour obtenir une représentation linéaire.

c) On obtient le graphe suivant :



Les points semblent alignés, ce qui confirme un très bon coefficient de corrélation :  $R^2 = 0,99995$ . Il n'y a, de plus, pas de courbure apparente. On en déduit que :

**l'ordre 1 est vérifié.**

De plus, la pente est l'opposé de la constante de vitesse, d'où :

$$k_{app} = 0,032 \text{ min}^{-1}$$

d) Pour accéder à l'ordre global  $n + p$ , il faut se placer dans les conditions **stœchiométriques**, c'est à dire ici :

$$[I^-]_0 = 2 \times [S_2O_8^{2-}]_0$$

Dans ce cas, les réactifs restent en proportions stœchiométriques pendant toute l'expérience et on peut écrire :

$$v = 2^p k [S_2O_8^{2-}]^{n+p}$$

e) On sait déjà que  $n = 1$ . L'ordre global étant  $n + p = 2$ , on en déduit  $p = 1$ .

On a trouvé précédemment :

$$k_{app} = 0,032 \text{ mn}^{-1} = k [I^-]_0^p = k [I^-]^p = k \times (0,156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

... donc :

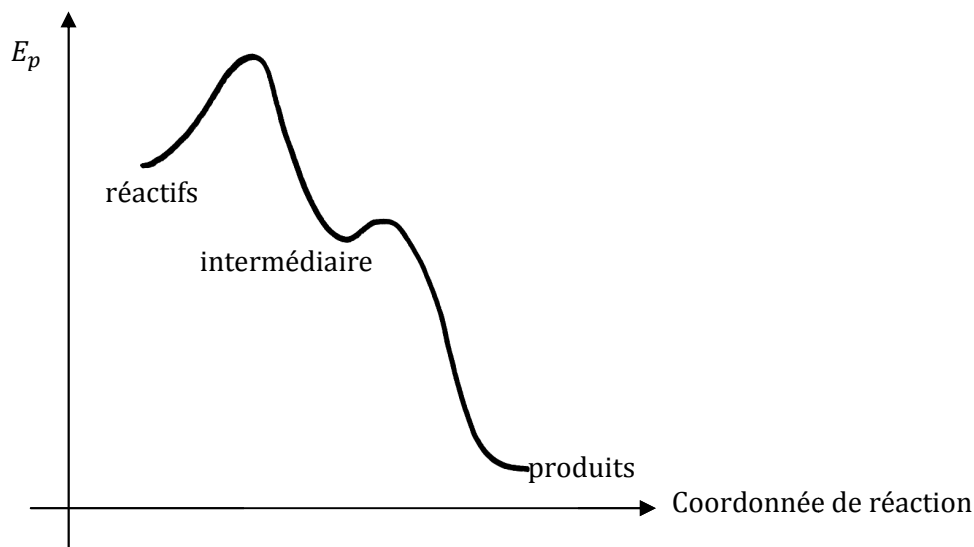
$$k = \frac{0,032 \text{ min}^{-1}}{0,156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 0,21 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

f) L'énoncé demande seulement un profil plausible.

Il faut veiller à respecter les points suivants :

- D'après la constante d'équilibre, on peut prévoir que le niveau d'arrivée est beaucoup plus bas en énergie que le niveau de départ (ceci peut être discutable en théorie s'il y a un terme *entropique* favorable au sens direct et compensant le terme énergétique ; ceci est très peu probable avec une telle constante d'équilibre).
- De plus, le mécanisme ne peut pas être constitué d'une seule étape élémentaire. Si c'était le cas, l'ordre serait égal à la molécularité ; on trouverait donc un ordre partiel de 2 par rapport à  $I^-$  ce qui n'est pas le cas. Il faut donc faire apparaître au moins un intermédiaire réactionnel.
- Enfin, la réaction prend plusieurs heures pour s'achever. Ceci exclut qu'elle ne soit constituée que d'étapes à état de transition précoce. L'une des étapes, au moins, doit avoir une énergie d'activation importante.

Un profil énergétique plausible est donc :



Dans cet exemple, on a supposé un mécanisme en deux étapes, dont la première est l'étape cinétiquement déterminante.