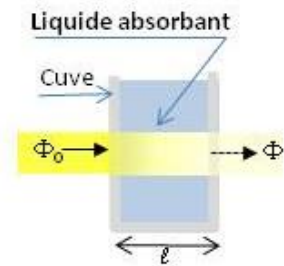


AE. 4A – Suivi temporel par spectrophotométrie

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 : $A = \log(1/T) = \log(\Phi_0 / \Phi)$
 Φ_0 est l'intensité de la lumière incidente et Φ l'intensité lumineuse transmise.
- En solution diluée, l'absorbance et la concentration de l'espèce chimique colorée sont liées par la relation : $A = \epsilon \times l \times C = k \times C$ (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 ϵ 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⁻¹**.
 - **5,0 mL** d'une solution d'acide sulfurique à la concentration **1,0 mol.L⁻¹**.
- 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 **1,0.10⁻³ mol.L⁻¹**. 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 ?

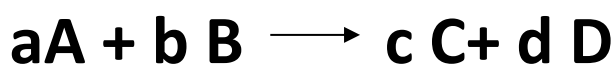
Méthode :

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} :

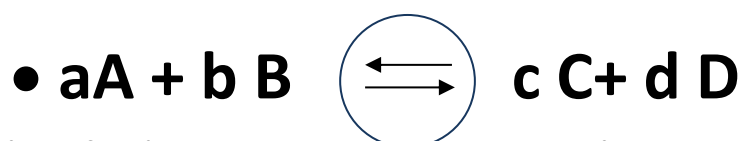
➤ Déterminer la valeur minimale des différents $\frac{n_{ini}}{\text{coef stoechiometrique}}$

➤ 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>cx</u>	<u>dx</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} . ($x_{fin} < x_{\max}$)