



TP CH5 – CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DES IONS IODURES PAR L'EAU OXYGÉNÉE

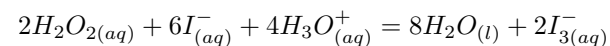
D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

| Capacités expérimentales | |
|---|---|
| Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique | ✓ |
| Utiliser un logiciel de régression linéaire | ✓ |
| Juger qualitativement si des données expérimentales avec incertitudes sont en accord avec un modèle linéaire | ✓ |
| Extraire à l'aide d'un logiciel les incertitudes sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine dans le cas de données en accord avec un modèle linéaire | ✓ |
| Mesurer un volume de solution : sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise (pipette jaugée, pipette graduée, éprouvette graduée) | ✓ |
| Utiliser les appareils un spectrophotomètre en s'aidant d'une notice | ✓ |
| Mettre en oeuvre une méthode de suivi temporel. Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction | ✓ |
| Proposer et mettre en oeuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse | ✓ |

1 Oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée

On cherche à suivre la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 en milieu acide. Cette réaction est relativement lente pour des concentrations usuelles en réactifs. En particulier, on recherche si elle admet un ordre ou non par rapport à H_2O_2 dans les conditions de l'expérience. Le diiode donnant une couleur jaune-brune à la solution, on choisit de suivre la cinétique de la réaction par spectrophotométrie.

L'équation de la réaction est :



Le spectre d'absorption du complexe I_3^- est donné fig.1.

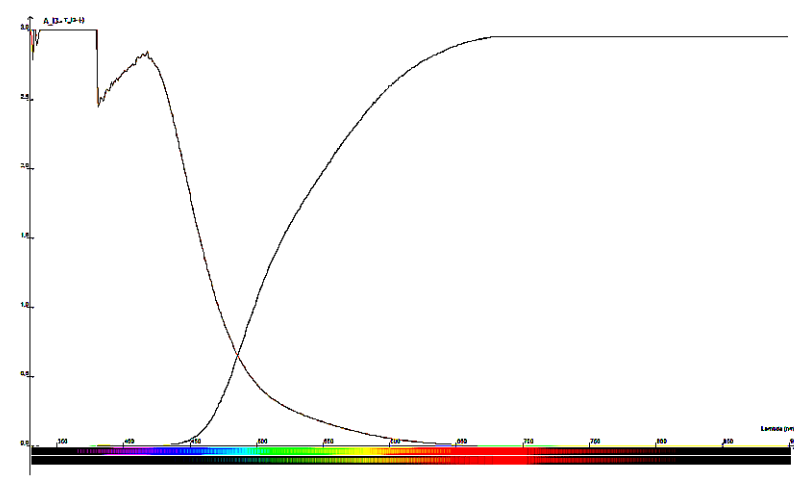


FIGURE 1 – Spectre d'absorption des ions I_3^-

2 Protocole expérimental

2.1 Conditions expérimentales

On suppose que la réaction d'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée admet un ordre. On écrit donc sa loi de vitesse :

$$v = k[I^-]^\alpha[H_2O_2]^\beta[H^+]^\gamma$$

1. On souhaite déterminer uniquement l'ordre partiel par rapport à l'eau oxygénée. Comment procéder ?
2. Montrer alors que :

$$v = k_{app}[H_2O_2]^\beta$$

où l'on donnera k_{app} en fonction de k , $[H^+]_0$ et $[I^-]_0$.

2.2 Préparation du blanc

L'étape du blanc sert à s'affranchir de l'absorbance du solvant. Elle est non nécessaire pour le suivi d'une cinétique mais nous la réalisons ici pour s'habituer à manipuler le spectrophotomètre.

En toute rigueur, il faudrait préparer un solvant identique à celui qui contient l'espèce colorée dont on veut suivre la concentration via l'absorbance de la solution par la suite. Cependant, comme cette étape n'est pas nécessaire à un suivi cinétique et afin de gagner du temps, nous réalisons le blanc avec de l'eau distillée.

1. Mettre en route le spectrophotomètre.
2. Lancer le logiciel **Atelier scientifique** et choisir le mode d'acquisition **Cinétique**.
3. Choisir la longueur d'onde $\lambda = 430 \text{ nm}$. Justifier ce choix.
4. A l'aide d'une pipette pasteur, remplir au 3/4 une cuve d'eau distillée et l'introduire dans le spectrophotomètre.
5. Fermer le capot et cliquer sur **blanc**. Une fois le blanc réalisé, sortir la cuve.

Le système d'acquisition est maintenant prêt à recevoir l'échantillon à analyser.

2.3 Suivi de la cinétique de l'oxydation des ions iodures

1. Verser 80 mL d'eau distillée, mesurés à l'éprouvette graduée de 100 mL, dans un grand béccher marqué « SOLUTION ETUDIEE ».
2. Prélever 10 mL de solution d'eau oxygénée H_2O_2 à 0.01 mol.L^{-1} et les verser dans le béccher « SOLUTION ETUDIEE ».
3. Préparer 5 mL de solution d'iodure de potassium (K^+ , I^-) à 50 g.L^{-1} .
4. Préparer 5 mL de solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1} .
5. Introduire l'acide sulfurique dans le béccher « SOLUTION ETUDIEE ». La réaction d'oxydation démarre.
6. Introduire l'iodure de potassium dans le béccher « SOLUTION ETUDIEE ».

La réaction d'oxydation démarre.

7. Homogénéiser quelques dizaines de secondes la solution à l'aide de l'agitateur magnétique.
8. A la pipette pasteur, prélever de la solution et remplir au 3/4 une cuve.
9. Introduire la cuve dans le spectrophotomètre, fermer le capot et lancer l'acquisition.

3 Exploitation des résultats expérimentaux

3.1 Tableau d'avancement

1. Vérifier que la dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions iodures et à aux ions oxonium est valable.
On donne $M_I = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_K = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$.
2. Etablir le tableau d'avancement de la réaction sachant qu'elle est totale.

3.2 Absorbance

1. On note C_0 la concentration initiale en H_2O_2 . Exprimer alors $[I_2]$ en fonction de $[H_2O_2]$ et C_0 .
2. Exprimer la loi de Beer-Lambert dans le cas de la réaction étudiée en fonction de $[H_2O_2]$, C_0 , la longueur de la cuve et le coefficient d'extinction molaire ε .

3. En déduire que :

$$[H_2O_2](t) = \frac{1}{\varepsilon l} (A_\infty - A(t))$$

où A_∞ est l'absorbance en fin de réaction.

3.3 Méthode intégrale

1. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 0

1.1 Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par :

$$A(t) = 2k_{app} \cdot \varepsilon \cdot l \cdot t$$

1.2 Cette hypothèse est-elle vérifiée expérimentalement ?

2. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1,

2.1 Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par :

$$\ln \left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty} \right) = -2k_{app} \cdot t$$

2.2 L'hypothèse de l'ordre 1 est-elle vérifiée ?

2.3 Si oui, en déduire la constante de vitesse apparente.

3. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2,

3.1 Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par :

$$\frac{1}{A_\infty - A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{2k_{app}}{\varepsilon l} \cdot t$$

3.2 Evaluer la valeur de A_∞ .

3.3 L'hypothèse de l'ordre 2 est-elle vérifiée ?

3.4 Si oui, en déduire la constante de vitesse apparente.

NETTOYER & RANGER LA PAILLASSE

SE LAVER LES MAINS