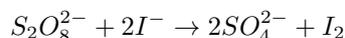


# TP 13 - SUIVI CINÉTIQUE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE ET ÉNERGIE ACTIVATION

Aujourd'hui, vous allez étudier à nouveau la cinétique d'une réaction chimique, en l'occurrence la réaction en solution aqueuse entre les ions peroxodisulfate et les ions iodures :



Pour cette réaction, on va exploiter les propriétés d'absorption lumineuse du diiode (en solution aqueuse, il forme une solution colorée de couleur jaune orangé puisqu'il absorbe les longueurs d'onde aux alentours du bleu).

## Objectifs :

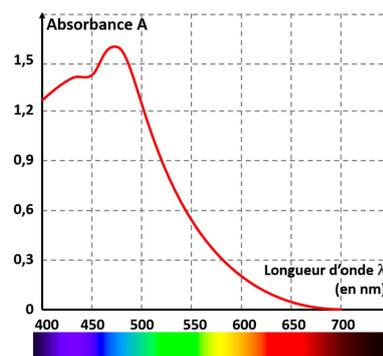
- Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Déterminer l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction chimique.
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction.

## I Protocole expérimental

### I.1 Méthode de suivi

#### I.1.1 Principe

La réaction entre une solution d'iodure de potassium et une solution de peroxodisulfate de potassium génère la formation d'une espèce chimique colorée  $I_{2,(aq)}$ , dont le spectre d'absorption est donné ci-contre. A partir de la mesure de l'absorbance du mélange réactionnel au cours du temps et du tableau d'avancement de la réaction, on peut déduire l'évolution temporelle de l'avancement volumique  $x(t)$  et donc connaître la vitesse globale de la réaction  $v(t)$  au cours du temps.



## Rappels sur la spectrophotométrie :

- La spectrophotométrie est une méthode d'analyse physique, basée sur la mesure des propriétés d'absorption de la lumière par une substance.
- Pour une solution suffisamment diluée d'un composé coloré, l'absorbance  $A$  pour une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est proportionnelle à la longueur  $l$  de la cuve et à la concentration  $C$  du composé :  $A(\lambda) = \epsilon(\lambda).l.C$ , en notant  $\epsilon(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  ( en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ).
- La mesure de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée permet donc de connaître la concentration en composé coloré dans la solution.

#### I.1.2 Manipulations

On dispose de multiples postes équipés de spectrophotomètres pour lancer l'acquisition temporelle de l'absorbance d'une solution obtenue en mélangeant 5 mL d'iodure de potassium ( $KI$ ) à  $C_1 = 1,0$  mol/L et 5 mL de peroxodisulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) à  $C_0 = 1,0.10^{-3}$  mol/L.

Le lycée vient de se doter de nouveaux spectrophotomètres dont le mode d'emploi vous est donné en annexe. Vous pouvez en plus exploiter la vidéo suivante [https://youtu.be/49F3yj\\_3GVY](https://youtu.be/49F3yj_3GVY).

## II Exploitation des résultats

### II.1 Détermination de la constante de vitesse

On cherche ici à déterminer l'ordre partiel de la réaction vis à vis des ions peroxydisulfate ainsi que la constante de vitesse  $k$ .

Question (II.1)

Réaliser un tableau d'avancement en terme de concentration pour la transformation considérée.

Question (II.2)

Justifier que le suivi spectrophotométrique se fasse à la longueur d'onde de 410 nm environ.

Question (II.3)

Donner la relation qui lie l'absorbance  $A$  de la solution et l'avancement volumique (en mol/L)  $x(t)$  de la réaction.

Question (II.4)

Donner l'expression de l'absorbance  $A_\infty$  en fin de réaction, et s'en servir pour exprimer la relation entre  $A$  et  $[S_2O_8^{2-}]$  en éliminant  $\epsilon(\lambda)$  qui est inconnu.

Question (II.5)

La réaction admet un ordre. Écrire l'expression générale de la loi de vitesse correspondante.

Question (II.6)

Simplifier la loi de vitesse compte tenu des conditions initiales. On définira une constante de vitesse apparente  $k_{app}$  dont on précisera l'expression.

Question (II.7)

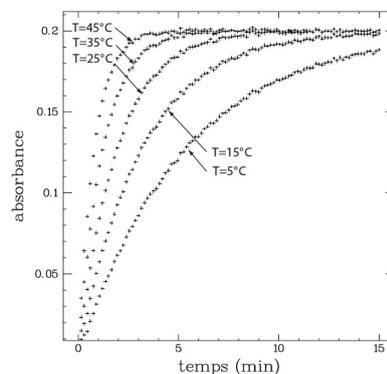
En exploitant votre mesure de l'absorbance en fonction du temps, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate.

Question (II.8)

En déduire la valeur de  $k_{app}$  à la température considérée. En déduire celle de  $k$  à cette même température, sachant que la réaction admet un ordre partiel égal à 1 par rapport aux ions iodure.

### II.2 Détermination de l'énergie d'activation

L'acquisition précédente a été réalisée dans les mêmes conditions de concentration, pour 5 températures différentes. Les résultats expérimentaux sont représentés ci-contre. Les données expérimentales correspondantes sont disponibles sur l'espace ressources du lycée (fichier : `Cinetique_Ea.rw3` sur le disque X : Ressources CPGE/TSI-1/Sc\_Physiques/TP\_E\_Act). Vous travaillerez à partir de ces résultats pour la suite du TP, et vous les exploiterez à l'aide de Regressi.



**Rappels sur la loi d'Arrhénius** : La température influence la cinétique des réactions (voir courbes précédentes réalisées à différentes températures). La loi semi-empirique d'Arrhénius précise cette dépendance :

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT},$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation (en J/mol), et  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits.

Question (II.1)

Proposer une méthode permettant de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  associée à cette réaction.

Question (II.2)

Réaliser la mesure et commenter la valeur obtenue.

## Utilisation du spectrophotomètre PASCO pour faire de la cinétique

Brancher le spectrophotomètre sur l'ordinateur à l'aide du câble USB. Allumer le spectrophotomètre avec un appui long sur  $\emptyset$  sur le côté droit de l'appareil. Ouvrir le logiciel PASCO Spectrometer et mettre la fenêtre en plein écran.

La led verte s'allume. Attendre en bas que les symboles  et  s'affichent. Si le message « appareil non reconnu » apparaît, éteindre et rallumer ou renfoncer connectique.

Sélectionner l'onglet analyser la solution .

### -Calibrage du spectrophotomètre. (noir et blanc)

Mettre une cuve avec de  $K^+I^-$ . Cliquer sur  attendre la validation, cliquer sur  attendre la validation.

Cliquer sur enregistrer . Le spectre d'absorbance est à 0.

### -Choix de la longueur d'onde d'étude

Utiliser le mélange  $K^+I^-$  et  $2K^+S_2O_8^{2-}$  déjà préparé, l'introduire dans une cuve (attention bien essuyer les parois) et la mettre dans le spectrophotomètre.

Mettre à l'échelle automatiquement en cliquant sur échelle .

Agir  sur l'axe des ordonnées et sur l'axe des abscisses pour redimensionner le graphe et voir le spectre complet.

Cliquer sur le curseur des coordonnées  et venir sur une valeur de longueur d'onde où l'absorbance. Régler l'acquisition à cette longueur d'onde (410 nm environ) pour l'étude et valider cette valeur  $\checkmark$ .

Stopper l'enregistrement .

### -Suivi spectrophotométrique.

On clique sur . L'échantillonnage par défaut est de 1Hz/s. On peut modifier l'échantillonnage si besoin.

Préparer le mélange dans un bécher, agiter et cliquer sur enregistrer  pour enregistrer l'instant initial de la réaction.

Introduire le mélange dans la cuve. Fermer la cuve et agiter. Essuyer les parois de la cuve. Mettre la cuve en place .

Vous pouvez voir l'absorbance changer par rapport au temps au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Laisser le temps nécessaire à la réaction (20 min environ). Dans l'encadré le pic a monté au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Stopper l'enregistrement .

### Exploitation de la courbe :

Cliquer sur l'onglet partager (en haut à droite) pour exporter vos données en un fichier csv. Ouvrir ce fichier et copier les données des deux premières colonnes (temps et absorbance) avant d'ouvrir regressi et faire Nouveau-> presse-papier.