



TP CH5 – OXYDATION DES IONS IODURE PAR L'EAU OXYGÉNÉE

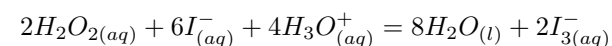
D.Malka – MPSI 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret

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 œuvre 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 œuvre 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^- (molécule de diiode I_2 fixant un ion iodure I^-) est donné fig.1.

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 :

$$v = k[I^-]^\alpha [H_2O_2]^\beta [H_3O^+]^\gamma$$

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 et des concentrations initiales $[H_3O^+]_0$ et $[I^-]_0$.

3. A quelle longueur d'onde mesure-t-on usuellement l'absorbance de la solution pour suivre sa cinétique ? Peut-on faire ce choix ici ?

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 puis lancer le logiciel PVC.
2. Choisir le mode d'acquisition **Cinétique**.
3. Habituellement Régler la longueur d'onde λ de travail à 430 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. Réaliser le blanc (bouton bleu OA). 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 70 mL d'eau distillée, mesurés à l'éprouvette graduée de 100 mL, dans un grand béccher marqué « **cinétique** ».
2. Prélever 10.0 mL de solution d'eau oxygénée H_2O_2 à $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et les verser dans le béccher « **cinétique** ».
3. Préparer 10 mL de solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 1.0 mol L^{-1} .
4. Préparer 5 mL de solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) à 200 g L^{-1} .
5. Introduire l'acide sulfurique dans le béccher « **cinétique** ».
6. Mettre en route l'agitation magnétique.
7. Introduire l'iodure de potassium dans le béccher « **cinétique** ».

La réaction d'oxydation démarre.

8. A la pipette pasteur, remplir au 3/4 une cuve de solution.
9. Introduire la cuve dans le spectrophotomètre, lancer l'acquisition de la cinétique (bouton vert).

3 Exploitation des résultats expérimentaux

3.1 Tableau d'avancement

1. Vérifier que la dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions iodures et aux ions oxonium est valable.

On donne $M_I = 126.9 \text{ g mol}^{-1}$, $M_K = 39.1 \text{ g mol}^{-1}$.

2. Établir le tableau d'avancement de la réaction sachant qu'elle est totale.

3.2 Absorbance

1. On note C_0 la concentration molaire initiale en H_2O_2 . Exprimer alors $[I_3^-]$ 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 l 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. Hypothèse d'une réaction d'ordre 0.
 - 1.1 Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par :

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

- 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 :

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

- 2.2 L'hypothèse de l'ordre 1 est-elle vérifiée ?
- 2.3 Si oui, en déduire la constante de vitesse apparente.

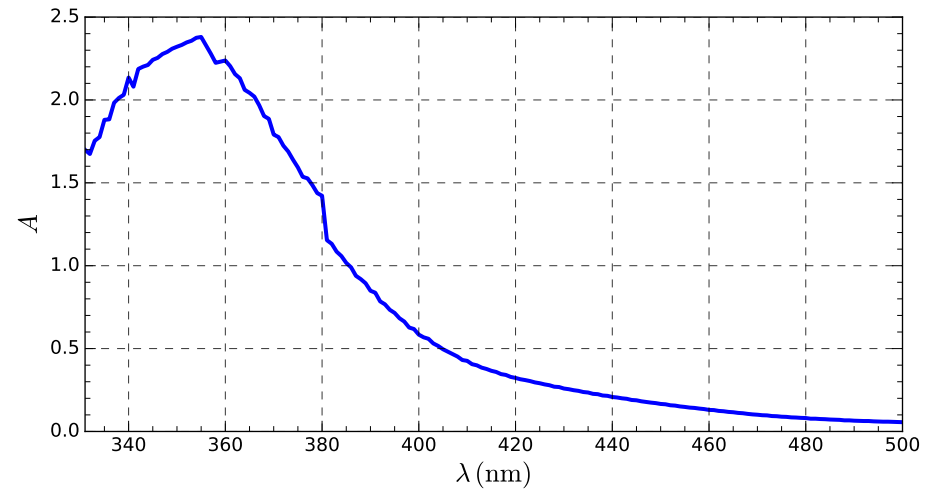
3. Hypothèse d'une réaction d'ordre 2.
 - 3.1 Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par :

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

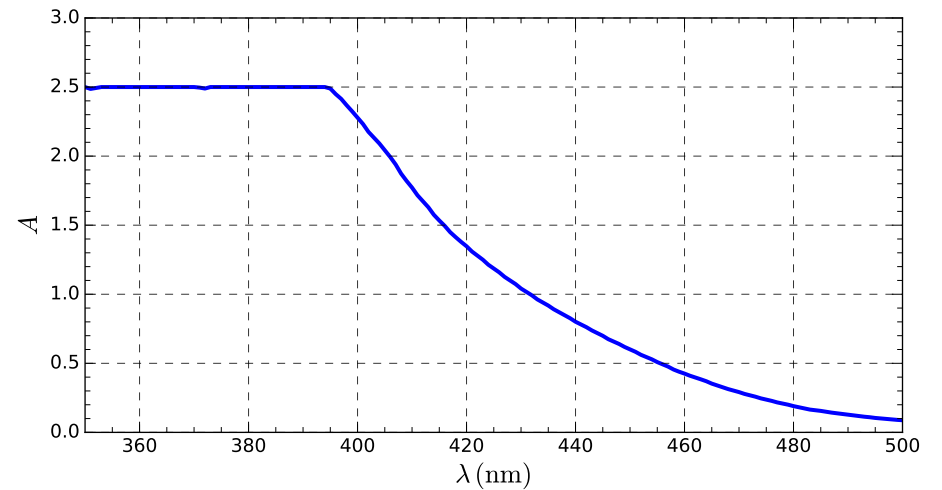
- 3.2 Évaluer la valeur de A_∞ .
- 3.3 L'hypothèse de l'ordre 2 est-elle vérifiée ?
- 3.4 Si oui, en déduire la constante de vitesse apparente.

NETTOYER & RANGER LA PAILLASSE

SE LAVER LES MAINS



(a) Solution très diluée



(b) Solution étudiée dans son état final

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