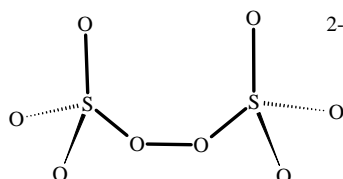


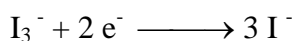
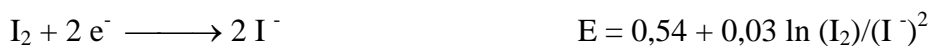
Oxydation des ions iodure I⁻ par les ions peroxodisulfate S₂O₈²⁻

Cinétique du premier ordre par rapport aux ions peroxodisulfate :

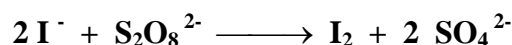
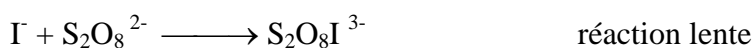


1) Principe

En présence d'ions peroxodisulfate S₂O₈²⁻, les ions iodure I⁻ en solution aqueuse s'oxydent :



Le mécanisme réactionnel peut être le suivant :



Les concentrations varient en fonction du temps :

	[I ⁻]	[S ₂ O ₈ ²⁻]	[I ₂]	[SO ₄ ²⁻]
t = 0	en excès	a	0	0
t	[I ⁻] _{ini} - 2 x	a - x	x	2 x
t → ∞	[I ⁻] _{ini} - 2 a	0	a	2 a

La solution, initialement incolore, devient petit à petit jaune, couleur du diiode, seule substance absorbante en lumière visible.

Les conditions expérimentales sont telles qu'il n'apparaît pas de cristaux de diiode solide dans la solution (solubilité de I₂ dans l'eau à 20°C : s = 1,14.10⁻³ mol.L⁻¹)

Vitesse de la réaction

$$v = k_o [I]^{n} [S_2O_8^{2-}]^p$$

$$v = + d[I_2]/dt = + \frac{1}{2} d[SO_4^{2-}]/dt = - d[S_2O_8^{2-}]/dt = - \frac{1}{2} d[I]dt$$

La vitesse d'apparition de I_2 est donc égale à la vitesse de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$. Les **ions iodure étant en excès**, la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v = - d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_o [I]^{n} [S_2O_8^{2-}]^p = k [S_2O_8^{2-}]^p \quad \text{en posant : } k = k_o [I]^{n}$$

Si la cinétique est du premier ordre par rapport aux ions peroxodisulfate : $p = 1$

$$v = k[S_2O_8^{2-}]^p = k[S_2O_8^{2-}] = - d[S_2O_8^{2-}]/dt$$

$$v = k(a - x) = - d(a - x)/dt \quad k : \text{ constante de vitesse de la réaction}$$

$$\ln(a - x) = - kt + \ln a$$

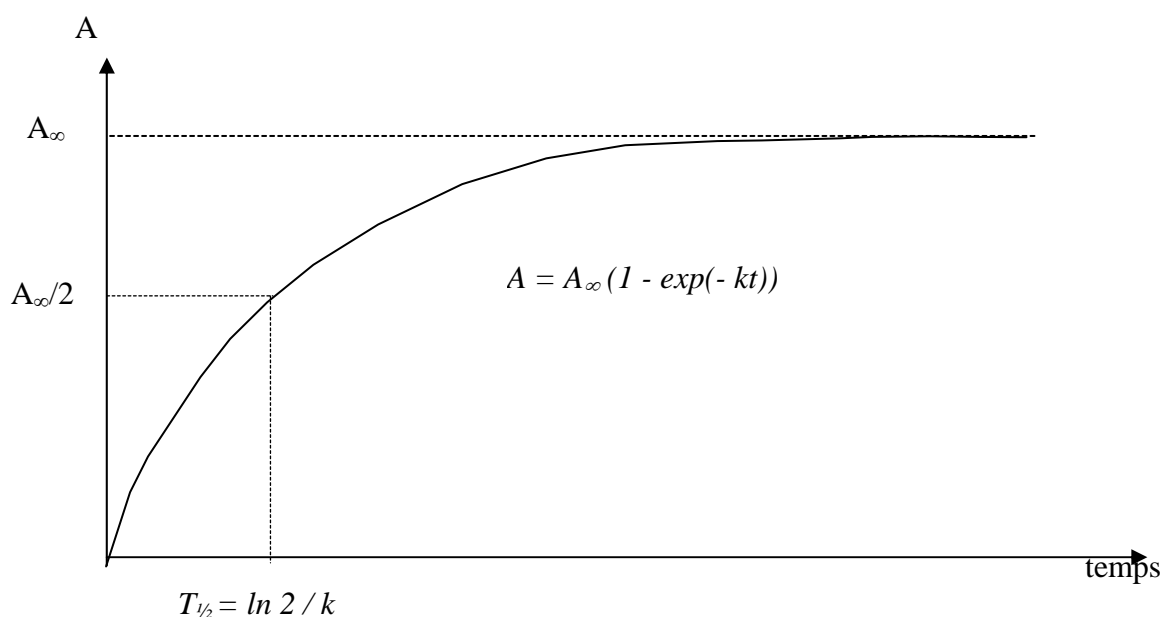
D'après la **loi de Beer-Lambert**, l'absorbance A étant proportionnelle à la concentration en diiode de la solution, on peut donc écrire :

$$A = \epsilon x l \quad A_{\infty} = \epsilon a l$$

$$\ln(A_{\infty} - A) = - kt + \ln A_{\infty} \quad A = A_{\infty} (1 - \exp(- kt))$$

$$v = dA/dt = k A_{\infty} \exp(- kt) = k (A_{\infty} - A)$$

Le **temps de demi réaction $T_{1/2}$** , temps au bout duquel la moitié des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ a disparu, est égal à $\ln(2) / k$ et est **indépendant de la concentration en ions peroxodisulfate**.



2) Manipulation

a) Préparation de l'acquisition

L'absorbance est directement captée en fonction du temps en reliant la sortie analogique du spectrophotomètre à l'entrée analogique EA6 de l'interface.

Mode de fonctionnement :

- temporel
- abscisse : temps
- balayage : 500 secondes ; 50 mesures

Entrée : EA6 : calibre IV

- nom : A pas d'unité commentaires : Absorbance
- tension directe - étalonnage manuel
- $U = 0 V$ $A = 0$
- $U = 1 V$ $A = 2$

Synchronisation : taper sur la barre d'espace ou sur l'icône **Acquisition**

b) Préparation des solutions

Préparer 4 solutions en mettant l'iodure de potassium dans un bêcher et le peroxydisulfate de potassium dans un autre bêcher. Faire les dilutions nécessaires à partir des solutions mères.

Solution	iodure de potassium	peroxydisulfate de potassium
S ₁	50 ml à 1 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹
S ₂	50 ml à 0,5 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹
S ₃	50 ml à 1 mol.L ⁻¹	20 ml à 5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
S ₄	50 ml à 0,5 mol.L ⁻¹	20 ml à 5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹

c) Acquisition des données

α) Se placer à la longueur d'onde : $\lambda = 400 \text{ nm}$ ($\lambda = 350 \text{ nm}$ en théorie, mais dans ce cas, l'absorbance peut dépasser 2).

β) Dans une cuve, mettre de l'iodure de potassium à 1 mol.L⁻¹ (M = 166 g) ; l'introduire dans le porte-cuve du spectrophotomètre en vérifiant le sens du faisceau lumineux.

Faire le **zéro optique** ou "ligne de base".

γ) Verser rapidement le bêcher contenant l'iodure de potassium dans le bêcher contenant le peroxydisulfate de potassium (M = 270 g) ; agiter.

Mettre la solution dans une cuve bien propre que l'on introduit dans le spectrophotomètre.

Déclencher l'acquisition au moment du mélange et non au moment où la cuve est introduite dans le spectrophotomètre, de manière à bien connaître le temps $t = 0$.

δ) Etudier les 4 solutions et sauver l'acquisition sur 4 fichiers différents, ou sur 4 pages différentes.

3) Etude de la solution S₁ : vérification de l'ordre 1 de la réaction par rapport aux ions [S₂O₈²⁻]

a) Compléter le tableau d'avancement :

Solution S ₁	[I ⁻]	[S ₂ O ₈ ²⁻]
t = 0		
t → ∞		

En déduire que la concentration en I ne varie quasiment pas au cours de cette réaction.

b) Etude de l'absorbance

Visualiser la courbe : $A = f(t)$; supprimer les premiers points expérimentaux (avant introduction de la cuve).

Déterminer approximativement l'absorbance A_{∞} et le temps de demi réaction : $T_{1/2}$; en déduire approximativement : $k = \ln(2) / T_{1/2}$

Proposer un modèle de la forme : $A = A_{\infty} * (1 - \exp(-k*t))$

Faire un zoom sur la courbe pour pouvoir noter : A_{∞} , $A_{\infty}/2$ et $T_{1/2}$. Vérifier que : $T_{1/2} \sim \ln 2/k$

c) Etude de la vitesse de disparition des ions S₂O₈²⁻

Tracer et modéliser : $v = dA/dt = f(t)$

Pourquoi la vitesse diminue-t-elle au cours du temps ?

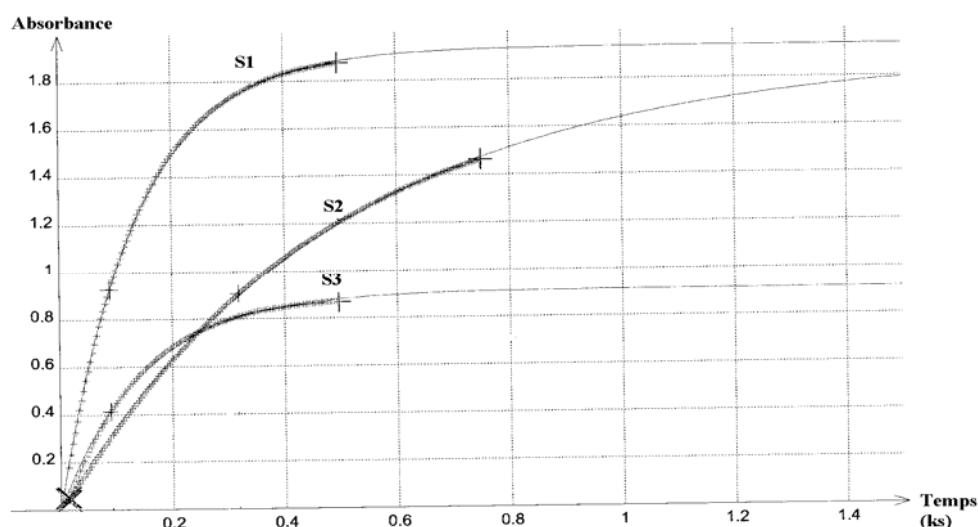
Proposer un modèle de la forme : $v = v_m * \exp(-k*t)$

Montrer et vérifier que : $v = v_m/2$ au temps : $t = T_{1/2}$

4) Etude comparative des 4 solutions étudiées

a) Etudier les autres solutions en proposant le même modèle : $A = A_{\infty} * (1 - \exp(-k*t))$

Superposer les courbes : $A = f(t)$, comme sur le modèle suivant.



Noter l'absorbance A_{∞} et le temps de demi réaction $T_{1/2}$ sur chaque courbe.

b) Dresser le *tableau comparatif* suivant :

Solution	A_{∞}	k (s^{-1})	$T_{1/2}$ (s)
S ₁			
S ₂			
S ₃			
S ₄			

Vérification de la loi de Beer-Lambert

- Les valeurs de $A_{1\infty}$ et $A_{2\infty}$ sont-elles presque égales ?
- La valeur de $A_{1\infty}$ est-elle presque le double de $A_{3\infty}$?

Si la cinétique est d'ordre 1 par rapport à $S_2O_8^{2-}$, la concentration en $S_2O_8^{2-}$ ne doit avoir d'influence sur le temps de demi réaction.

- k_1 est-il presque égal à k_3 ?
- k_2 est-il presque égal à k_4 ?
- L'ordre 1 de la réaction par rapport aux ions peroxodisulfate est-il bien justifié ?

5) Détermination de l'ordre de la réaction par rapport aux ions iodure

$$v = k_0 [I]^n [S_2O_8^{2-}]^p \qquad k = k_0 [I]^n$$

Déterminer n, ordre de la réaction par rapport aux ions iodure, en calculant :

$$n = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{\ln 2} = \frac{\ln\left(\frac{k_3}{k_4}\right)}{\ln 2}$$

Vérifie-t-on la loi de Van't Hoff : $v = k_0 [I]^2 [S_2O_8^{2-}]^1$

6) Détermination de la constante de vitesse k_0

Déterminer k_0 .

Attention à la concentration initiale en ions iodure.