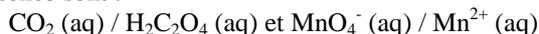


T.P. C3 : Suivi cinétique par spectrophotométrie.

Objectif : Utilisation d'un spectrophotomètre ; Loi de Beer-Lambert ; Etude cinétique d'une réaction.

Q.1. : On étudie l'évolution de la réduction des ions permanganate par l'acide oxalique (ou éthanedioïque) au cours du temps. Les couples oxydant / réducteur en présence sont :



Ecrire les demi-équations électroniques correspondantes puis l'équation de la réaction.

Q.2. : L'ion permanganate étant la seule espèce colorée qui intervient au cours de la transformation, comment va évoluer la couleur de la solution ? Justifier l'emploi du spectrophotomètre comme instrument de suivi.

Notre spectrophotomètre de facture ancienne est limité à une absorbance de 2,0.

I.- Etalonnage du spectrophotomètre

La seule espèce colorée, donc qui absorbe la lumière visible, est l'ion permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$. On s'intéresse donc à la variation de la quantité de matière ou de la concentration molaire volumique en ion permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ au cours du temps :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = f(t) \text{ ou } [\text{MnO}_4^-] = f(t)$$

Le spectrophotomètre mesure une absorbance A. On doit donc relier la valeur de l'absorbance à celle de la concentration molaire volumique en ion permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$.

On va réaliser une échelle de teinte de solutions d'ion permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$.

1) Réalisation d'une échelle de teinte

E.3. : On dispose d'une solution-mère de permanganate de potassium dans l'eau ($\text{K}^+ (\text{aq})$, $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$) à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On veut préparer 100,0 mL de solutions-fille (S_i) aux concentrations :

$[\text{MnO}_4^-]_1 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{MnO}_4^-]_2 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{MnO}_4^-]_3 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{MnO}_4^-]_4 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{MnO}_4^-]_5 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{MnO}_4^-]_6 = 0,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Q.4. : Justifier le protocole et la verrerie choisis pour préparer une de ces solutions.

S.5. : Schématiser les principales étapes de cette dilution.

E.6. : Réaliser la dilution.

Q.7. : Compléter le tableau suivant :

Solutions (S_i)	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
$[\text{MnO}_4^-]_i$ de S_i (en mol.L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$
c_0 de S_0 (en mol.L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-3}$						
Facteur de dilution							
Volume final (en mL)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Volume de S_0 (en mL)							

E.8. : Numéroté les solutions et les placer sur la paillasse à côté du professeur.

2) Réglage du zéro = « blanc » du spectrophotomètre

C.9. : Afin de pouvoir déterminer une concentration, la diminution de l'intensité lumineuse ne doit provenir que de la substance colorée étudiée. Il faut donc éliminer toutes les autres causes d'absorption : réflexion sur les parois de la cuve, absorption de celles-ci, du solvant, des autres espèces en solution. Pour cela, il faut effectuer un réglage du zéro **à chaque fois que la longueur d'onde de la lumière change** : on remplit pour ce faire une cuve identique à celle de l'échantillon avec le solvant et les espèces autres que celle que l'on étudie (cette solution est appelée un « blanc »).

On place cette cuve dans le spectrophotomètre et on règle la valeur de l'absorbance à zéro soit manuellement, soit automatiquement (en appuyant sur une touche). L'appareil doit alors afficher une absorbance égale à zéro.

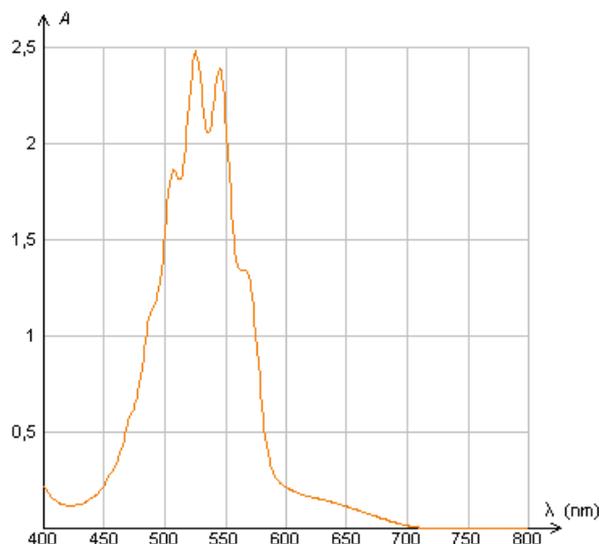
Rq. : cette étape est analogue au tarage d'une balance avant une pesée.

3) Choix de la longueur d'onde de travail

E.10. : Chaque binôme vient remplir sa cuve de spectroscopie 0 à 6 avec la solution préparée et une huitième non numérotée avec de l'eau distillée qui servira à faire le « blanc » du spectrophotomètre.

C.11. : Le spectre d'absorption de l'ion permanganate dans l'eau est donné ci-dessous.

Q.12. : Déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max} de cette solution. De quels paramètres dépend-elle ?



On se placera à cette longueur d'onde pour le reste du T.P.

4) Courbe d'étalonnage

E.13. : Mesurer l'absorbance A des 7 solutions de permanganate de potassium de concentrations molaires volumiques connues, en se plaçant à λ_{\max} . Remplir le tableau suivant :

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
[MnO ₄ ⁻] _i (mol.L ⁻¹)							
A							

Q.14. : Reporter sur un graphe les différents points de la courbe $A = f([I_2])$ en utilisant le logiciel Regressi (cliquer sur **fichier** puis **nouveau** et **clavier** et entrer **variables** :

C ; unité mmol.L⁻¹ ; minimum : 0 ; maximum : 4

A ; sans unité ; minimum : 0 ; maximum : 2)

Q.15. : Pourquoi préconise-t-on de travailler à la longueur d'onde du maximum d'absorbance ?

5) Exploitation des résultats : Loi de Beer-Lambert

E.16. : A l'aide du logiciel Regressi, effectuer la modélisation de $A = f([MnO_4^-])$.

Q.17. : Quelle est l'expression de A en fonction de [MnO₄⁻] ?

Q.18. : Quelle est la valeur et l'unité de la constante de proportionnalité k entre [MnO₄⁻] et A ? $k = \dots$ (ne pas oublier l'unité)

Q.19. : Quels paramètres autres que la concentration influent sur la valeur de A ?

II.- Suivi cinétique de la réaction

1) Mélange réactionnel

t (en s)	A
0	
30	
60	
etc ...	

E.20. : On prépare un mélange réactionnel dans un bécher :

- V' = 10mL de solution d'acide oxalique H₂C₂O₄ à c' = 2,0.10⁻² mol.L⁻¹

- V_a = 3mL de solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à c_a = 1,0 mol.L⁻¹

On déclenche le chronomètre lors de l'ajout de V = 7mL de solution de permanganate de potassium à c = 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹.

On agite 2 secondes puis on remplit une cuve qu'on place rapidement dans le spectrophotomètre.

On prend une mesure de A toutes les 30 s. On remplit un tableau de mesures.

2) Exploitation des résultats expérimentaux

Q.21. : Comment faire pour déterminer A (t = 0) ?

E.22. : Entrer les résultats expérimentaux $A = f(t)$ sous Regressi.

E.23. : Sélectionner l'onglet Y+ (nouvelle grandeur) ; cocher la case : grandeur calculée ; donner son nom : MnO₄, son unité et écrire son expression : A*k en remplaçant k par la valeur de la constante de proportionnalité trouvée en Q.18. du I.-.

Q.24. : Tracer le graphe MnO₄ = f (t).

Q.25. : Construire le tableau d'avancement et donner le réactif limitant. Montrer que l'avancement x peut alors se mettre sous la forme :

$$x = \frac{V}{2} \left([MnO_4^-]_0 - \frac{A}{k} \right)$$

Attention $[MnO_4^-]_0 \neq c$

Q.26. : Calculer toutes les valeurs de x et tracer $x = f(t)$.

Q.27. : Déterminer le temps de demi-réaction noté t_{1/2}.

E.28. : Sélectionner l'onglet Y+ (nouvelle grandeur) ; cocher la case : dérivée ; donner son nom : der, son unité et écrire son expression : der = dMnO₄ / dt. Puis créer la variable $v = 1/V * der$.

Q.29. : Tracer la courbe $v = f(t)$. Que constate-t-on ?

Q.30. : Comment déterminer manuellement la vitesse volumique de la réaction à un instant t à partir du graphe de la courbe MnO₄ = f (t) ?

Q.31. : La réaction est catalysée par les ions manganèse Mn²⁺ (aq). Expliquer qualitativement l'évolution de v (t).

Q.32. : Qu'aurait-on observé si l'on avait fait varier la concentration initiale :

- en aide oxalique H₂C₂O₄ (aq) ?

- en ions oxonium H⁺ (aq) ?

T.P. C3 : Suivi cinétique par spectrophotométrie

Poste central

- Spectrophotomètre
- 1 L solution I_2 (aq) à $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 1 L solution K^+ (aq), I^- (aq) à $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- 1 L solution H_2O_2 à $c = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$
- 1 L H_2SO_4 à $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Ordinateur + vidéoprojecteur
- Chronomètre
- Eau distillée

Paillasse élèves

- Pipettes jaugées et graduées de 20 mL, 10 mL, 5 mL, 2 mL et 1 mL
- Fioles jaugées de 100 mL et 50 mL
- Verre à pied, béchers (3)
- Pissette