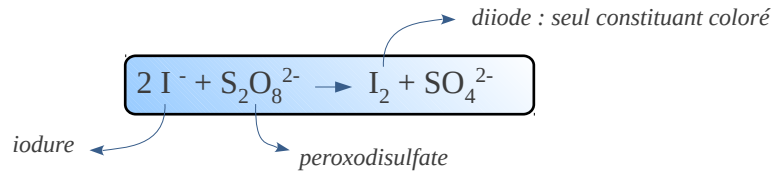


## TP cinétique : suivi d'une réaction par spectrophotométrie

Objectifs : utiliser la **spectrophotométrie** pour réaliser le suivi d'une **cinétique**  
observer l'influence d'un **catalyseur** sur la cinétique d'une réaction

### Principe de la manipulation



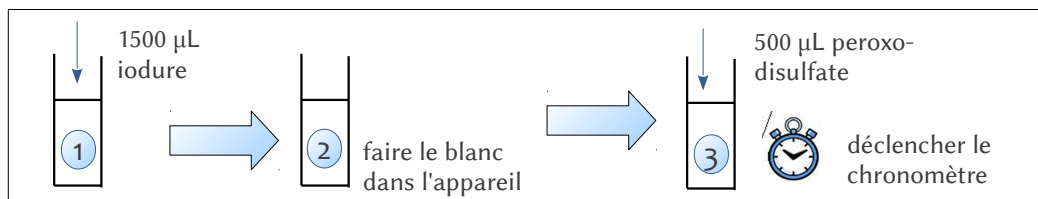
La réaction étudiée est une réaction d'**oxydo-réduction**, dont un seul des produits absorbe dans le domaine visible : le **diiode**, de couleur jaune-brun. Par conséquent, pour suivre l'évolution de la concentration de diiode au cours du temps, il suffit de mesurer à intervalles réguliers l'**absorbance** du mélange.

Le mélange est réalisé directement à l'intérieur de la cuve de spectrophotométrie, placée dans l'appareil.

**Mode opératoire** La réaction sera réalisée une fois **sans catalyseur**, puis une fois **avec catalyseur** (ion  $\text{Fe}^{2+}$ )

- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde **427 nm**.

**Réaction sans catalyseur** : réaliser les étapes dans l'ordre suivant :



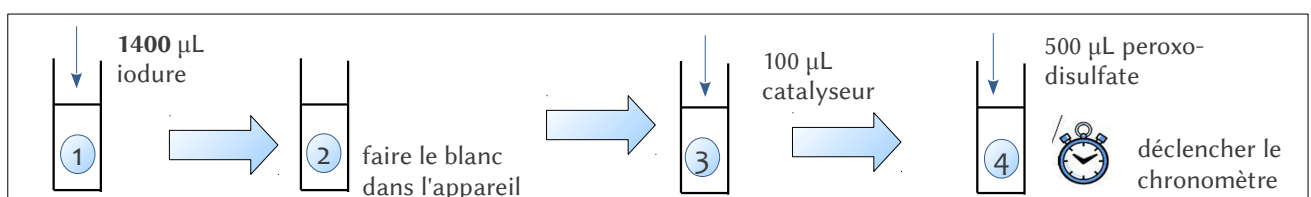
◦ *Etape (2) : en effet, dans cette manipulation, on fait le blanc non pas avec de l'eau distillée, mais avec l'iodure de potassium.*

◦ *Etape (3) : ATTENTION à faire simultanément l'ajout de 500 µL ET le déclenchement du chronomètre.*

- Après l'étape (3), fermer rapidement le capot du spectrophotomètre.
- Noter les valeurs d'absorbance, toutes les 10 s, pendant 3 min, puis toutes les 30 s jusqu'à 9 min.

**Réaction avec catalyseur** : réaliser les étapes dans l'ordre suivant :

Attention : la pipette de 1500 µL doit être réglée maintenant à **1400 µL**.



- Après l'étape (4), fermer rapidement le capot du spectrophotomètre.
- Noter les valeurs d'absorbance, toutes les 10 s, pendant 3 min, puis toutes les 30 s jusqu'à 9 min.

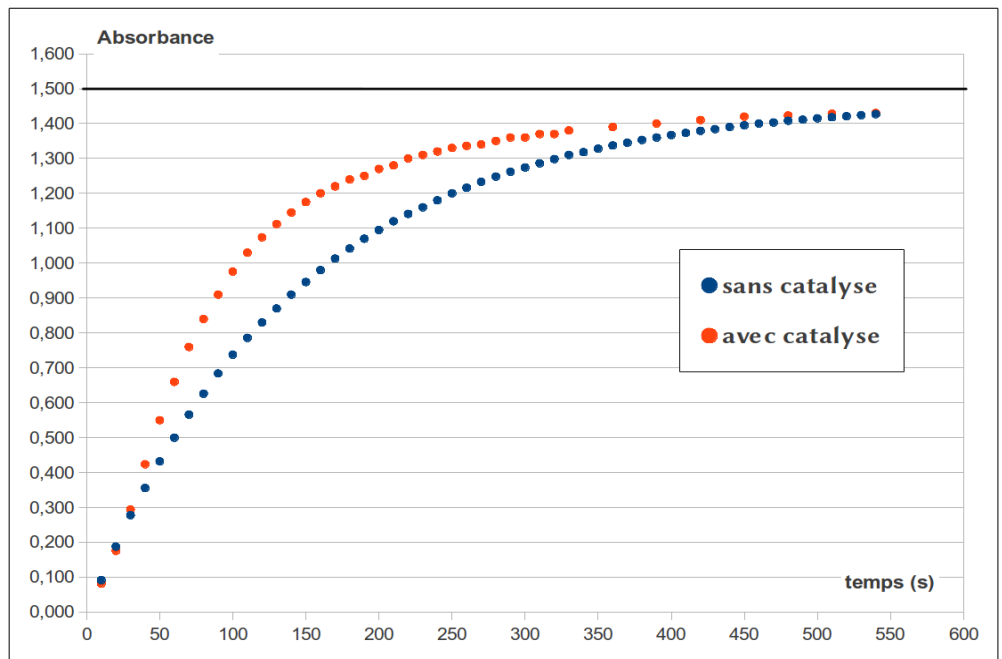
## Matériel par poste

- solution d'iodure de potassium 1,0 mol/L, dans un pilulier (5 mL)
- solution de peroxydisulfate de sodium,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L, dans un pilulier (5 mL)
- 2 cuves de spectrophotométrie
- spectrophotomètre
- solution de sel de Mohr fraîchement préparée (catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$ ), 0,10 mol/L, dans un pilulier (5 mL)
- 3 pipettes automatiques :
  - 1500  $\mu\text{L}$
  - 500  $\mu\text{L}$
  - 100  $\mu\text{L}$
- 1 chronomètre

## Commentaires pour le professeur :

Voici un exemple de résultats obtenus :

Sources pour la manipulation :  
 « 100 manipulations de chimie générale et analytique »  
 de J. Mesplède et J. Randon



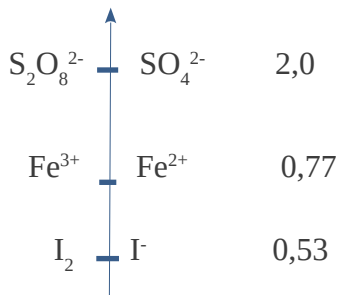
- Au vu des quantités mises en jeu, on peut considérer cette manipulation comme un exemple de **microchimie** :  
 La réaction se déroule directement dans la cuve du spectrophotomètre, sans agitation. Le volume total du mélange (2 mL) est adapté à une cuve de taille classique (3-4 mL).
- Il faut **faire le blanc** avec la solution initiale d'iodure de potassium, et non pas avec de l'eau distillée.
- Dans la version « avec catalyseur », la quantité d'iodure est réduite, pour être à volume identique à la version « sans catalyseur » (1400  $\mu\text{L}$  au lieu de 1500  $\mu\text{L}$ ).

Ceci affecte peu la vitesse de réaction, et donc l'effet du catalyseur reste notable.

L'absorbance tend vers la **même valeur finale** dans les deux expériences (autour de  $A = 1,51$ ) : en effet, c'est l'ion peroxydisulfate qui est limitant (1  $\mu\text{mol}$  dans le mélange), et la quantité de diiode  $\text{I}_2$  (ou plutôt de complexe  $\text{I}_3^-$ ) est déterminée par la quantité de peroxydisulfate, qui est la même dans les deux expériences. Les élèves constatent ainsi que la présence du catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre final.

Etant donné que le volume total reste le même, l'absorbance finale reste la même : les courbes convergent.

- Potentiels standard (V) :



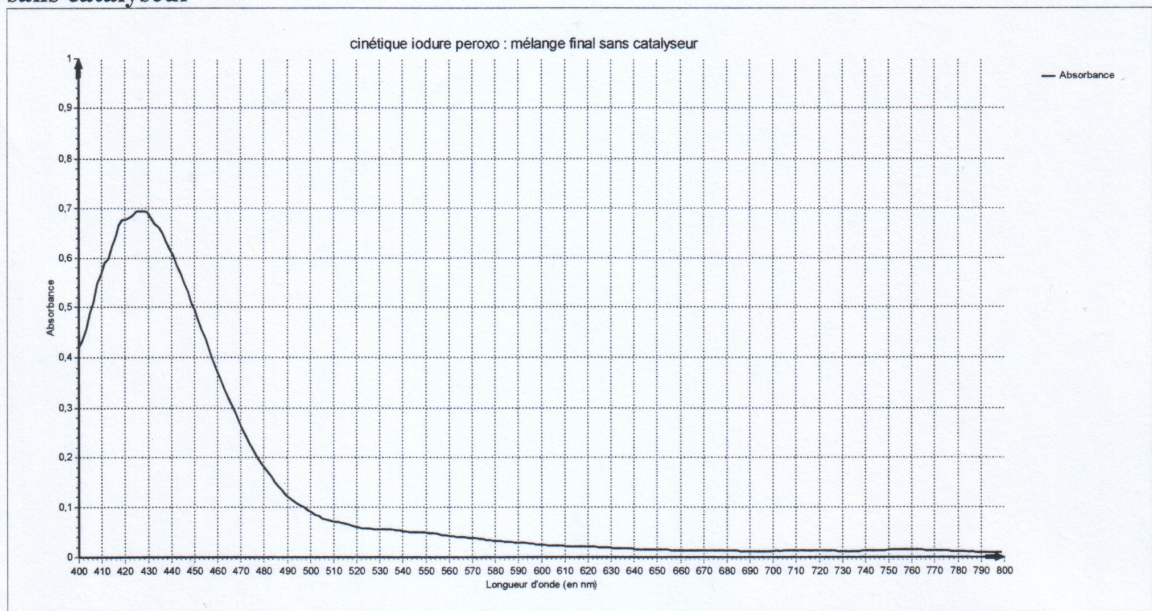
Par le chemin catalysé, il y a d'abord réaction entre le catalyseur  $Fe^{2+}$  et l'ion peroxydisulfate, puis entre  $Fe^{3+}$  (intermédiaire réactionnel) et  $I^-$ .

Ce classement explique aussi pourquoi, lors de la réaction avec catalyseur, le fait de mélanger dans un premier temps  $Fe^{2+}$  avec  $I^-$  ne permet pas à la réaction de débiter.

- Choix de la longueur d'onde de travail :

Le spectre du mélange final est celui d'une solution de diiode  $I_2 - I_3^-$ . Son profil présente un maximum à 427 nm ; c'est ce qui a déterminé la longueur d'onde.

cinétique iodure peroxy : spectre du mélange final (blanc eau) :  $I_2 - I_3^-$  - lambda max 427 nm sans catalyseur



- D'après l'absorbance finale, le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  est de 3 000 environ.
- Une lacune de cette manipulation : elle ne permet pas de **prouver la présence du catalyseur en fin de réaction**, pour montrer qu'il est régénéré, ni de montrer la présence d'un intermédiaire réactionnel ( $Fe^{3+}$  absorbe trop peu). On pourrait essayer de complexer les ions fer (II) et fer (III) avec l'ortho-phénantroline, pour les détecter.