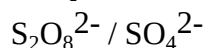


**Objectif :** Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.

**Capacité numérique :** À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.

On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure  $\Gamma^-$  par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  en solution aqueuse :

Q1.Écrire l'équation de la réaction qui a lieu sachant que les couples oxydants réducteurs mis en jeu sont :



Q2. Quel est le réactif limitant ?

Q3. Quelle quantité maximale de diiode peut-il se former ?

Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée.

La réaction sera suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

### Document 1 : Matériel disponible

- Solution d'iodure de potassium ( $K^+_{(aq)} ; \Gamma^-_{(aq)}$ ) à  $0,7 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- Solution de peroxodisulfate de potassium ( $2 K^+_{(aq)} ; S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ ) à  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .
- Cuves pour spectrophotomètre
- Spectrophotomètre
- 2 pipettes jaugées 5 mL + propipette
- 4 béchers 50 mL
- Pipette plastique
- Solution de sulfate de fer (II)

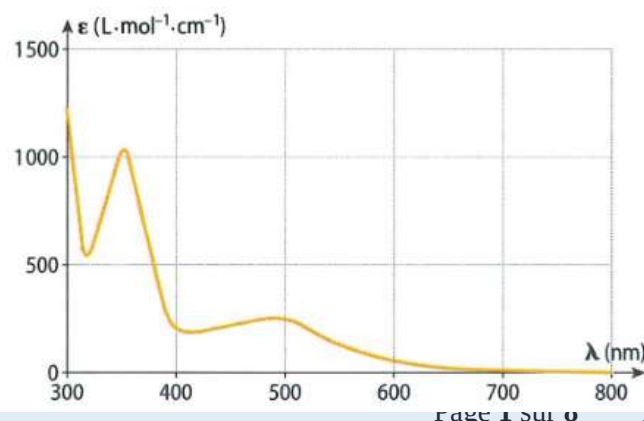
En réalité, compte-tenu des conditions expérimentales (excès de  $\Gamma^-$ ), ce sont les ions triiodures  $I_3^-$  qui sont présents en solution et l'espèce colorée. Le spectre d'absorption est présenté ci-contre.

Q4.Calculer l'absorbance maximale théorique  $A_{350}$  à la longueur d'onde  $\lambda = 350 \text{ nm}$  à la fin de la réaction et dans une cuve d'épaisseur = 1 cm.

L'absorbance maximale mesurable avec le spectrophotomètre est égale à 2.

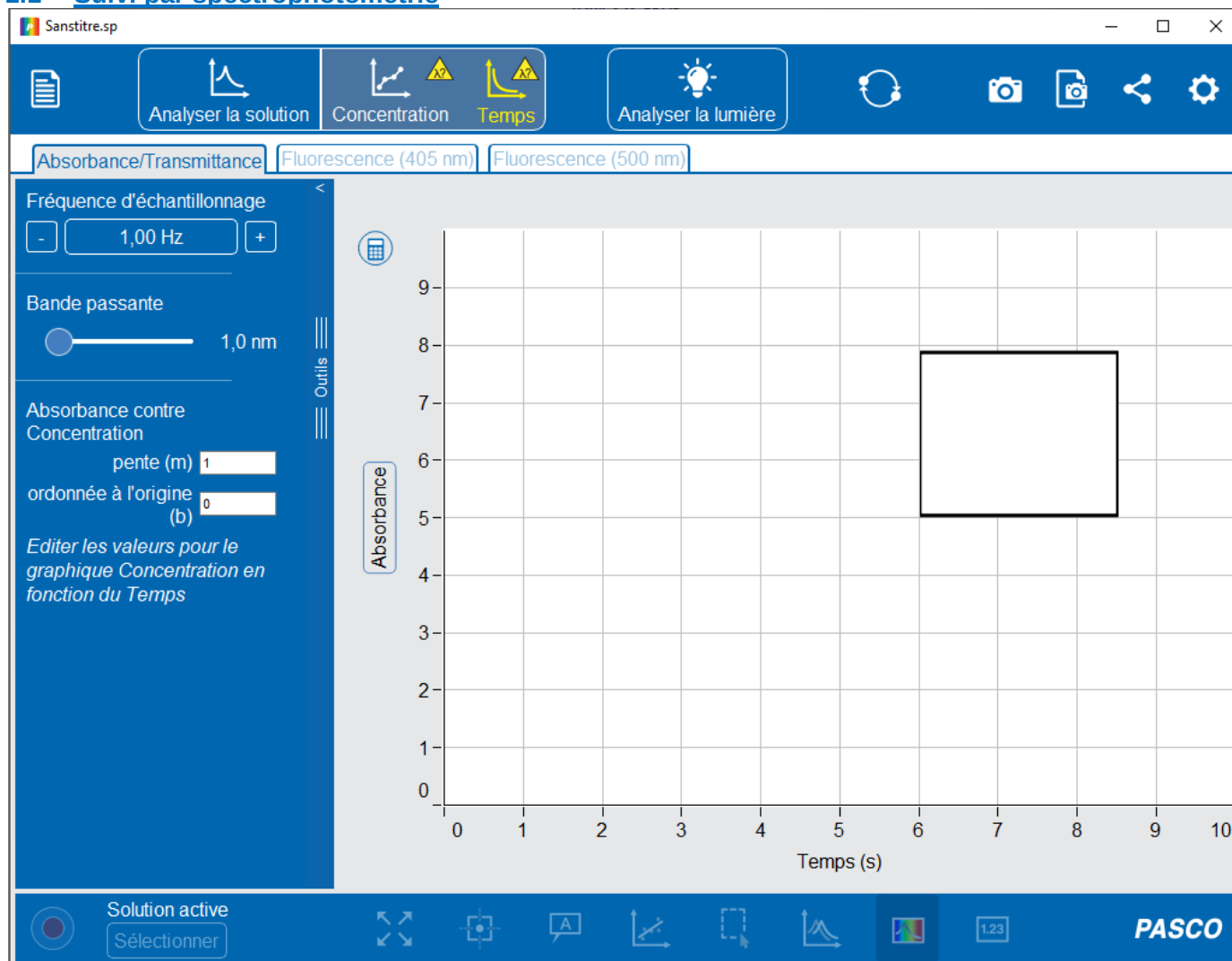
Q5.Justifier que les mesures soient effectuées à la longueur d'onde  $\lambda = 500 \text{ nm}$

### DOCUMENT 2 : SPECTRE UV-VISIBLE DE L'ION TRIIODURE $I_3^-$ EN SOLUTION AQUEUSE ( $\epsilon$ est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce)



# 1 Etude de la réaction non catalysée

## 1.1 Suivi par spectrophotométrie



- Insérer la cuvette contenant le blanc (eau distillée)
- Réaliser le noir
- Laisser la lampe chauffer (~1-2 minutes)
- Réaliser le blanc
- Verser 5,0 mL de solution d'iodure de potassium ( $K^+_{(aq)} ; I^-_{(aq)}$ ) dans un bécher.
- Prélever avec précision, puis placer dans un second bécher 5,0 mL de solution de peroxydisulfate de potassium ( $2 K^+_{(aq)} ; S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ ).
- Verser le contenu du premier bécher dans le second en déclenchant le chronomètre.
- Agiter pour homogénéiser.
- et l'introduire dans le spectrophotomètre.
- Lancer l'enregistrement
- Relever l'absorbance toutes les minutes à la longueur d'onde 500nm
- Après 20 minutes, arrêter l'enregistrement

## 1.2 Loi de vitesse :

Q6. Montrer que  $[I_2]_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Q7. On peut montrer que  $[I_2] = \frac{[I_2]_{\max} \times A}{A_{\max}}$ , tracer l'évolution  $[I_2]$  en fonction du temps t

Q8. Expliquer les lignes de code suivante :

```
# Calcul de la concentration en diiode à partir de l'absorbance:
epsilonL = float(Absorbance[-1]/C0) # Coefficient d'extinction molaire* longueur cuve du diiode pour la longueur
d'onde 500nm en L.mol-1.cm-1

for i in range(len(Absorbance)):
    C=Absorbance[i]/(epsilonL)
    ConcentrationI2.append(C)
    ConcentrationS2O8.append(C0-C)
```

Reporter les valeurs dans capytale : 737a-2380705

Temps=[0, 30, 60, 90, 120, 150.....]

Absorbance=[0.072,....]

Q9. Imprimer la figure 1 pour déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

Q10. Expliquer les lignes de code suivantes :

```
#Vitesse de réaction et modélisation
for i in range(len(ConcentrationS2O8)-1):
    v=-(ConcentrationS2O8[i+1]-ConcentrationS2O8[i])/(Temps[i+1]-Temps[i]) #Calcul .....
    Vitesse.append(v)
```

Q11. D'après la modélisation figure 2 peut-on dire que la vitesse est proportionnelle à la concentration en ions peroxodisulfate ?

Q12. Quel est l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxodisulfate ?

## 2 Influence d'un catalyseur

### Document 3 : Le mécanisme

Une étude montre que les catalyseurs lors d'une réaction modifient le mécanisme réactionnel, ils peuvent notamment décomposer des étapes de la réaction lentes en plusieurs étapes rapides.

Ici, les couples oxydants-réducteurs suggèrent que le catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  décompose la réaction en deux étapes :



Dans l'hypothèse où ce mécanisme est correct, deux options sont possibles :

Option 1 : L'étape 1 impose sa vitesse à la réaction, dans ce cas la loi de vitesse prévoit que l'ordre de

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  soit de 1.  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \text{C}_0 \exp(-kt)$

Option 2 : L'étape 2 impose sa vitesse à la réaction, dans ce cas la loi de vitesse prévoit que l'ordre de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  soit de 0 :  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = -k t + \text{C}_0$

➤ Recommencer avec quelques gouttes de catalyseur

Q1. Reporter les valeurs dans capytale.

Q2. Imprimer les figures 3 et 4

Q3. Conclure quant à l'influence du catalyseur.



TP 7 :  
Suivi cinétique

**Professeur :**

- 500 mL ( $K^+_{(aq)}$  ;  $I^-_{(aq)}$ ) à  $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 500 mL peroxodisulfate de potassium ( $2 K^+_{(aq)}$  ;  $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ ) à  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Cuves spectro

**9 postes:**

- Pasco spectrometer (noir)
- 2 pipettes jaugées 5 mL
- 4 béchers 50 mL
- Pipette plastique
- Solution de sulfate de fer (II)

```

from scipy.optimize import curve_fit
from pylab import * #Importer la bibliothèque pylab qui permet d'utiliser de manière aisée les bibliothèques
NumPy et matplotlib

Temps=[0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 420, 450, 480, 510, 540, 570, 600, 630,
660]
Absorbance=[0.072, 0.360, 0.624, 0.826, 0.929, 1.028, 1.077, 1.108, 1.129, 1.143, 1.155, 1.163, 1.172, 1.176,
1.178, 1.184, 1.186, 1.188, 1.189, 1.191, 1.195, 1.195, 1.195]

C0 = float(2.5E-3) # Concentration initiale en ion peroxodisulfate en mol/L Réactif limitant !
ConcentrationI2=[] #Concentration en I2 en mol/L
ConcentrationS2O8=[] #Concentration en ion peroxodisulfate en mol/L
Vitesse=[] # Vitesse volumique en mol.L-1.s-1

# Calcul de la concentration en diode à partir de l'absorbance:
epsilonL = float(Absorbance[-1]/C0) # Coefficient d'extinction molaire* longueur cuve du diode pour la longueur
d'onde 500nm en L.mol-1.cm-1

for i in range(len(Absorbance)):
    C=Absorbance[i]/(epsilonL)
    ConcentrationI2.append(C)
    ConcentrationS2O8.append(C0-C)

#Modélisation de l'évolution de la concentration en ion peroxodisulfate au cours du temps
def exponentielle_decroissant(t,a,b):
    return a*exp(-t*b)

init=[C0,0.01]
params1,covar1 = curve_fit(exponentielle_decroissant,Temps, ConcentrationS2O8,init)

C_modele = []

for val in Temps:
    cmodele=exponentielle_decroissant(val,params1[0],params1[1])
    C_modele.append(cmodele)

xmax=max(Temps)
ymax=max(ConcentrationS2O8)

plt.figure(1)

#Tracé de la concentration en ions peroxydisulfate en fonction du temps
plt.clf()
plt.plot(Temps,ConcentrationS2O8,'b+',label="Acquisition")

#Tracé du résultat de la modélisation
plt.plot(Temps,C_modele,'r-',label="Modélisation")
xlabel('temps en s')
ylabel('C(peroxydisulfate) en mol/L')

```

```

axis([0,xmax,0,ymax])
title ('C(permanganate) = f(t)')
plt.text(10,0.001,"Equation du modèle : C =" +str(round(params1[0],4))+"*exp(-
"+str(round((params1[1]),4))+"*t)",bbox=dict(facecolor='red', alpha=0.5))
plt.legend()
plt.grid

plt.show()

#Vitesse de réaction et modélisation

for i in range(len(ConcentrationS2O8)-1):
    v=-(ConcentrationS2O8[i+1]-ConcentrationS2O8[i])/(Temps[i+1]-Temps[i]) #Calcul de la vitesse volumique
    de réaction
    Vitesse.append(v)

def lineaire(x,a):
    return a*x

ConcentrationS2O8.pop() #enlève la dernière valeur
params2, covar2 = curve_fit(lineaire,ConcentrationS2O8,Vitesse)

coef = params2[0]          #Coefficient directeur de la droite modélisée

V_modele = []

for i in range (len(Temps)-1):
    vmodele=lineaire(ConcentrationS2O8[i],params2[0])
    V_modele.append(vmodele)

Cmax=max(ConcentrationS2O8)
Vmax=max(V_modele)

#Tracé de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en ion permanganate
plt.figure(2)
plt.clf()

plt.plot(ConcentrationS2O8,Vitesse,'b+',label="Acquisition")

plt.plot(ConcentrationS2O8,V_modele,'r-',label="Modélisation")

xlabel('C(permanganate) en mol/L')
ylabel('vitesse de la réaction en mol/(L.s)')
axis([0,Cmax,0,Vmax])
title ('v = f(C)')

```

```
plt.text(0.1,0.01,"Equation du modèle : v_mmol =" +str(round(coef,3))+"*C",bbox=dict(facecolor='blue',  
alpha=0.5))
```

```
plt.legend()  
plt.grid
```

```
plt.show()
```