http://lefevre.pc.free.fr	TP Chimie 2	Etude cinétique d'une transformation par une méthode physique	TS

Objectifs :
- *Comprendre le fonctionnement d'un spectrophotomètre et savoir l'utiliser*
- *Suivre l'évolution de la concentration d'une substance colorée intervenant dans une transformation chimique en mesurant son absorbance au cours du temps*
- *Déterminer graphiquement des vitesses volumiques de réaction et un temps de demi-réaction*

Principe de la manipulation

1. Absorbance et spectre d'absorption

On utilise le fait que toute solution colorée absorbe la lumière visible (400 nm < λ < 800 nm).
On rappelle les longueurs d'onde des radiations lumineuses visibles :

Couleur	*violet*	*indigo*	*bleu*	*vert*	*jaune*	*orange*	*rouge*
λ (nm)	400 - 430	430 - 450	450 - 500	500 - 580	580 - 600	600 - 650	650 - 800

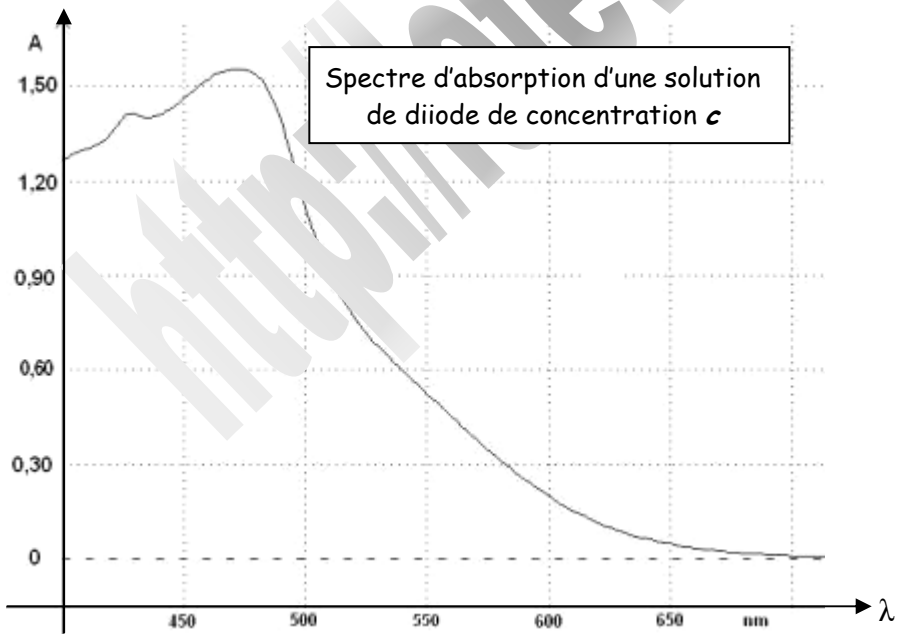
Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse un milieu absorbant, l'intensité lumineuse I du faisceau transmis est inférieure à l'intensité lumineuse I_0 du faisceau incident.
Lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse une substance colorée, les radiations peuvent être plus ou moins absorbées. Pour chaque radiation, le flux lumineux transmis au travers de la solution est inférieur (ou égal si la radiation n'est pas absorbée) au flux lumineux incident.

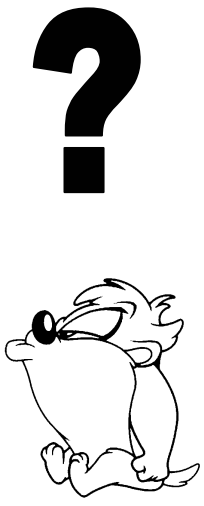
L'appareil appelé ***spectrophotomètre*** fournit, en fonction de la longueur d'onde λ du faisceau lumineux incident, une grandeur appelée absorbance et notée ***A***. **L'absorbance traduit l'aptitude du milieu traversé à absorber la radiation considérée.** L'absorbance est une grandeur sans dimension.

La courbe représentant l'absorbance d'une solution en fonction de la longueur d'onde est appelé ***spectre d'absorption*** de la solution.

☞ ***Exemple :***

On donne l'absorbance d'une solution de diiode en fonction de la longueur d'onde :





courbe n°1

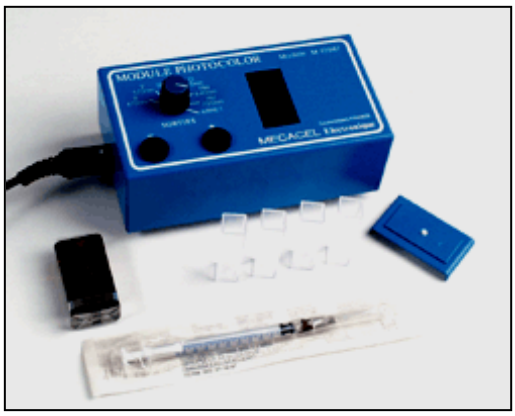
Remarque expérimentale pour l'obtention de cette courbe :

*Pour une solution de diiode de concentration **c** donnée, on a mesuré l'absorbance **A** pour différentes longueurs d'ondes (400 nm < λ < 700 nm). On a en effet réglé la longueur d'onde sur la valeur souhaitée, on a fait le « blanc » avec la solution étalon incolore, puis on a mesuré l'absorbance. Il a fallu répéter ce mode opératoire pour chaque longueur d'onde donnée.*

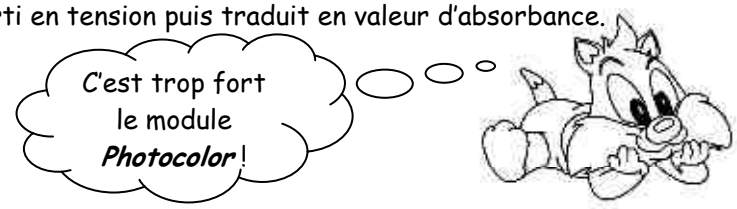
✍ En utilisant la courbe n°1, déterminer la longueur d'onde λ_A correspondant à l'absorbance maximale.

http://lefevre.pc.free.fr

2. Mode d'emploi du spectrophotomètre du labo

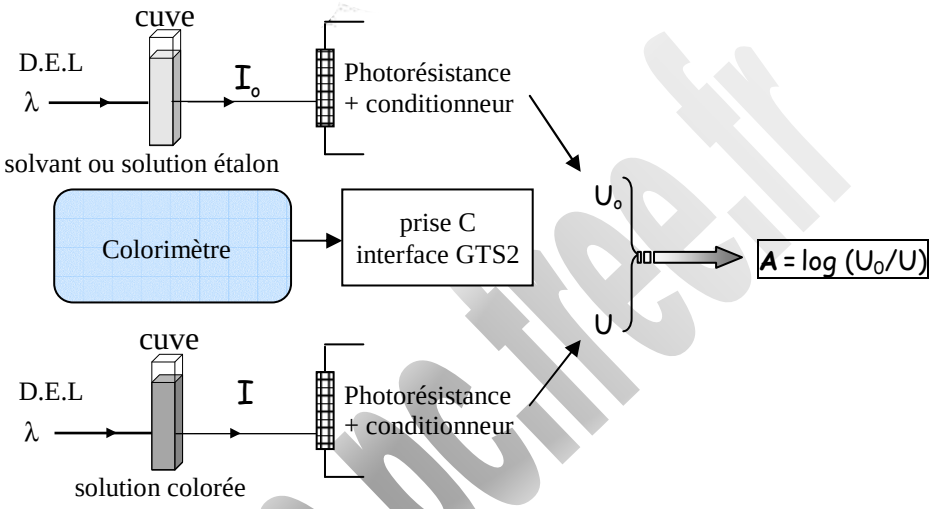


Un système permet de sélectionner une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée. **On travaillera donc par la suite avec une longueur d'onde λ fixe**. Cette radiation est dirigée vers l'échantillon à analyser. Le flux lumineux transmis est mesuré, converti en tension puis traduit en valeur d'absorbance.



Principe de la manipulation avec le module *Photocolor*

On choisit une certaine longueur d'onde λ grâce au bouton « sélecteur » (6 D.E.L. différentes). Le faisceau lumineux émis par la diode choisie traverse la cuve contenant la solution colorée à étudier. Une photorésistance, placée derrière la cuve, permet de mesurer le flux lumineux I transmis par le milieu absorbant. La comparaison avec la mesure obtenue I_0 pour la solution étalon seule (le « blanc ») permet d'en déduire l'absorbance ***A*** de la solution colorée pour la valeur choisie de longueur d'onde λ.



Remarque : une photorésistance est un dipôle électronique qui convertit un flux lumineux en une tension électrique exploitable par la suite.

Ainsi, la tension U proportionnelle au flux lumineux I reçu est envoyée sur un conditionneur électronique relié à l'entrée analogique « C » d'Orphy GTS2.

« blanc » → flux I_0 → tension $U_0 = a.\ I_0$

solution → flux I → tension $U = a.\ I$

L'absorbance ***A*** de la solution vaut dans ces conditions :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{U_0}{U}$$

L'absorbance est donc bien une grandeur sans dimension, qui peut varier de 0 (concentration nulle, c'est-à-dire solvant seul ou solution parfaitement incolore) à l'infini (opacité maximale).

3. Utilisation du spectrophotomètre pour suivre l'évolution d'une transformation chimique

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation entre une solution contenant des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ (solution A) à $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} et une solution contenant des ions iodure $I^-_{(aq)}$ (solution B) à 0,50 mol.L^{-1}. Cette transformation **lente** donne lieu à la formation de diiode $I_{2(aq)}$ (seule espèce colorée ici).

- Ecrire la réaction d'oxydoréduction mise en jeu dans cette manipulation.

Données : *couples ox/red :* $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ *et* $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

Les solutions (A) et (B), préparées à l'avance, sont mélangées au dernier moment qui définit l'instant $t_0 = 0$ du début de la transformation.

La concentration C du diiode formé peut être suivie par mesure de l'absorbance du milieu réactionnel à une longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale.

- Justifier l'intérêt de faire une étude de la cinétique de cette transformation par spectrophotométrie.
- Pourquoi faut-il travailler à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale du diiode ?

http://lefevre.pc.free.fr

Manipulation

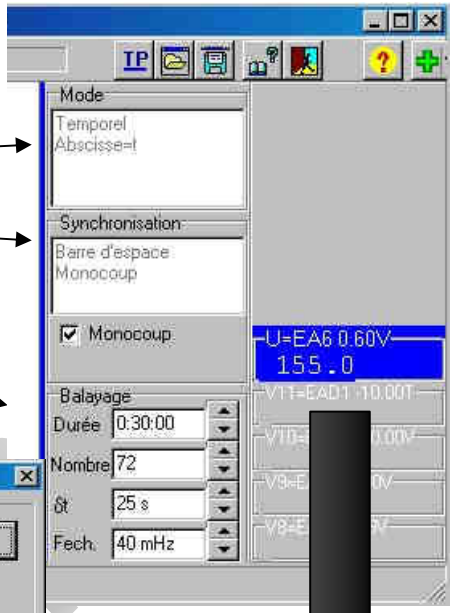
☛ *Réglage du spectrophotomètre :*

- Choisir sur le sélecteur du module *Photocolor*, la valeur de longueur d'onde λ = 470 nm.

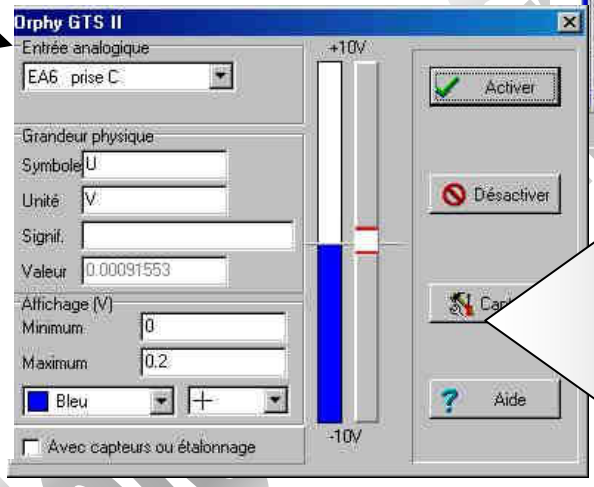
***Remarque importante** : dans tous les cas, sélectionner la DEL et alimenter en tension le module au moins 5 minutes avant les prises de mesures pour avoir une bonne stabilisation des circuits.*

- Placer correctement dans le module une cuve contenant la solution (A) (cuve à moitié remplie suffit). Refermer le volet d'obturation.
- Ouvrir le logiciel Orphy GTS2 2003
- Régler les ***paramètres d'acquisition*** :
  - Mode d'acquisition : temporel OK
  - Synchronisation : entrée clavier
  - Balayage :

  On choisira comme durée totale d'acquisition : **30 min** et comme intervalle de temps entre chaque mesure : **25 s** (ce qui fait bien **automatiquement** 72 points de mesure, **ne pas toucher aux autres paramètres**)
  - Paramétrage de la voie d'acquisition :



Entrée « EA6 prise C »
La tension lue en mV lorsque la cuve contenant la solution (A) est en place, permet de définir le calibre (U_{max}) à utiliser pour la suite.
***Exemple** : on prendra 0,2 V (= 200 mV) si la tension de affichée vaut 155 mV.*
Régler U_{max} pour votre système de mesure.



double clic

☛ *Acquisition :*

A LIRE INTEGRALEMENT AVANT EXECUTION !

- Laisser dans l'appareil de mesure la cuve contenant la solution (A) : c'est la mesure de **référence** (solution étalon incolore ou **« blanc »**) de concentration en diiode C = 0 **qui sera acquise automatiquement à t_0 = 0.**
- Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée, 10,0 mL de solution (A) et les verser dans un premier bécher puis prélever à l'aide d'une seconde pipette 10,0 mL de solution B que l'on versera dans un deuxième bécher.

Remarque importante : faire la manipulation à deux !

- À l'instant t_0 = 0, mélanger les solutions (A) et (B), **tout en déclenchant l'acquisition** (c'est donc la valeur C = 0 qui est acquise) et remplir une nouvelle cuve propre aux 2/3 avec ce mélange **homogénéisé**.

Clic gauche pour déclencher l'acquisition

Avant la 25ème seconde (donc avant l'acquisition du 2ème point de la courbe), **il faut avoir substitué cette cuve à celle de référence !** Bien replacer le volet d'obturation du module. Les prises de mesures sont effectuées automatiquement par le logiciel pour toute la durée choisie ; la partie du mélange réactionnel conservée à l'extérieur de l'appareil de mesures permet de suivre qualitativement l'apparition du diiode.

- Observer le tracé progressif à l'écran des variations de la tension U (donc du flux lumineux Φ transmis par le milieu de la réaction) et **bougez la « souris » de l'ordinateur** de temps à autre pour éviter la mise en veille de celui-ci.
- Pendant l'acquisition, répondez aux questions de la partie suivante.

Etude et exploitation des données

1. Établir le tableau d'avancement de la réaction chimique étudiée.
2. Calculer l'avancement maximal x_{max} théorique de la transformation et en déduire la valeur maximale C_{max} de la concentration en diiode en fonction de x_{max} et du volume de la solution V.

Donnée à retenir : *pour des solutions suffisamment diluées, pour une longueur d'onde λ donnée et pour une épaisseur* **l** *de solution traversée donnée, l'absorbance* ***A*** *d'une espèce absorbante en solution est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante.*

3. En déduire la relation entre l'absorbance A et la concentration C en diiode. On notera k le coefficient utilisé.
4. Définir la vitesse de réaction et établir son expression littérale en fonction de l'absorbance A et de k.

☞ *Traitement des données :*

- Lorsque l'acquisition est terminée, transférer les mesures vers le logiciel de traitement des données *Regressi*.

Tracé de U=f(t)

- *Renseigner la page courante :* symbole : U ; unité : V ; cocher « nouvelle page » puis « OK ».
- Retrouver la représentation graphique de la fonction U=f(t).
- Pour avoir les données et la courbe en même temps, cliquer sur « Fenêtre » puis « Mosaïque verticale ».
- Dans le tableau de valeurs, relever la valeur de la tension U_0 où U_0 représente la tension qui a été obtenue en plaçant la cuve contenant la solution A dans le colorimètre (cette tension apparaît à la première ligne du tableau). U_0 = .

Tracé de A=f(t)

- *Créer la fonction absorbance A :* type de grandeur : **grandeur calculée** ; symbole de la grandeur : **A** ; unité : expression de la fonction : **log (U_0/U)** où U_0 doit être remplacé par la valeur notée précédemment (valeur à écrire avec tous ses chiffres significatifs) puis « OK ».
- Faire apparaître la courbe A=f(t) (en cochant « zéro inclus » pour l'abscisse et l'ordonnée).

5. Quelle est l'allure de la courbe ?

- Modéliser la courbe A=f(t) (choisir le modèle qui semble le mieux convenir, demander au professeur si besoin).
- Relever la valeur : A_{max} = . (en utilisant la valeur calculée du modèle)

6. En utilisant les réponses des questions 2 et 3, déduire la valeur de k et préciser son unité.

Mesures de vitesse volumiques de réaction à t = 0 et à t = 1000 s

- Sur le graphe **avec la courbe modélisée**, changer le curseur de la souris en tangente (tangente simple).
- Placer la tangente à l'origine et cliquer pour la fixer. Relever la valeur de son coefficient directeur.
  (attention à faire attention à l'unité et aux sous-multiples employés par *Regressi*)
  $(dA/dt)_{t=0}$ = .
- Placer une seconde tangente à t = 1 ks et relever la valeur de son coefficient directeur.
  $(dA/dt)_{t=1000}$ = .

7. En déduire les valeurs de vitesse de réaction à ces deux dates.
8. Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?

- Imprimer.

Mesures du temps de demi-réaction $t_{½}$

- Sur le graphe, changer le curseur de la souris en réticule.
- Placer le réticule de manière à trouver $t_{½}$ (valeur qui apparaît **en appuyant sur la barre d'espace**).

9. Quelles sont les valeurs de $A_{½}$ et $t_{½}$?

- Remettre le bouton du module *Photocolor* sur la position arrêt (et non sur $\lambda = 470$ nm), changer les réglages de Orphy GTS2 et fermer les logiciels ouverts.

http://lefevre.pc.free.fr