

Thème : Utilisation de la notion de limite en chimie.

Titre : Temps et évolution chimique - Cinétique et catalyse.

Objectifs :

- ▷ réinvestir la définition (vue en Mathématiques) de la fonction exponentielle comme solution d'une équation différentielle en Chimie ;
- ▷ déterminer le comportement asymptotique d'une concentration.

Mise en place : l'activité commence par une séance de travaux pratiques réalisée dans le cadre du cours de sciences physiques et chimiques. Une fois l'activité expérimentale effectuée, les élèves en réalisent une exploitation en cours de mathématiques.

Contenu : concentration molaire, vitesse volumique d'une réaction, fonction exponentielle, calcul de limites.

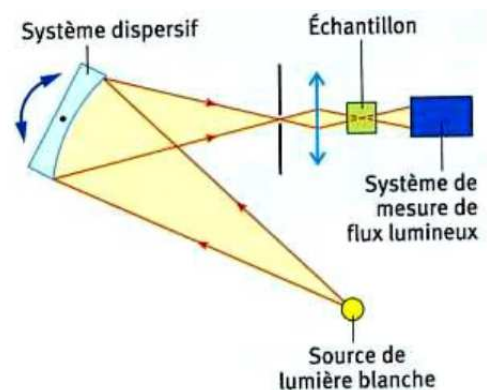
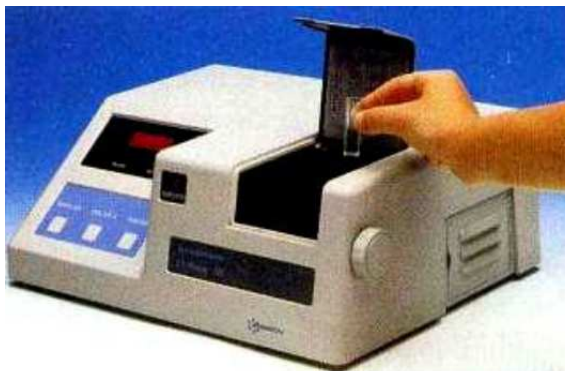
1 Activité expérimentale : suivi temporel d'une réaction par spectrophotométrie.

1.1 Le spectrophotomètre.

1.1.1 Mesure de l'absorbance d'une solution par spectrophotométrie.

Principe

- On utilise le fait que toute solution colorée absorbe une partie de la lumière visible (dont la longueur d'onde se situe entre 400 et 800 nm).
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.
 - Pour évaluer cette diminution, on utilise :
 - la transmittance T définie par $T = \frac{I}{I_0}$ (exprimée en pourcentage) ;
 - l'absorbance A définie par $A = -\log_{10}(T) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)$.
- À une transmittance T de 100% correspond une absorbance $A = 0$.
À une transmittance T de 1% correspond une absorbance $A = -\log_{10}(0,01) = 2$.



Principe (fonctionnement)

- Un système dispersif (prisme ou réseau) permet de sélectionner une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée.
- Cette radiation est dirigée vers l'échantillon à analyser. Le flux lumineux transmis est mesuré et converti en valeur d'absorbance.

1.2 Réaction étudiée.**Mode opératoire**

- dans un erlenmeyer, introduire :
 - 5,0 mL d'iodure de potassium $K_{(aq)}^+ + I_{(aq)}^-$ à $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (pipette) ;
 - 20 mL d'acide sulfurique $2H_{(aq)}^+ + SO_{4(aq)}^{2-}$ à $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ (éprouvette) ;
 - 5,0 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (pipette).
- Agiter et observer.

*ÊTRE AUTONOME - Travailler en équipe***Questions**

- (a) Que peut-on dire de cette réaction d'un point de vue cinétique ?
- (b) Écrire son équation (couples d'oxydo-réduction mis en jeu : $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $I_2(aq)/I_{(aq)}^-$).
- (c) Les ions hydrogènes $H_{(aq)}^+$ sont-ils des catalyseurs de cette réaction ?

RÉALISER - Observer et décrire les phénomènes

- (a) Quelle espèce chimique est responsable de la couleur de la solution ?
- (b) Cette réaction peut-elle être suivie par spectrophotométrie ? Pourquoi ?

*S'APPROPRIER - Être critique vis-à-vis des informations***1.3 Suivi temporel de la réaction.****Manipulation**

- Allumer le spectrophotomètre et régler la longueur d'onde à $\lambda = 470 \text{ nm}$.
- Faire le zéro du spectrophotomètre avec de l'eau distillée dans une cuve propre et sèche.
- Prévoir deux autres cuves propres et sèches (l'une pour accueillir le mélange, l'autre de réserve).
- Dans un bécher, préparer un mélange de volume V identique au 1.2, mais en déclenchant le chronomètre à l'instant où est introduite la solution de peroxyde d'hydrogène.
- Homogénéiser rapidement ce mélange, en remplir soigneusement la cuve jusqu'au niveau indiqué et mesurer l'absorbance de ce mélange dès que possible, puis toutes les trente secondes pendant environ une dizaine de minutes, jusqu'à ce que l'absorbance mesurée ne présente plus d'évolution notable.

Compléter le tableau suivant :

t (s)
A

RÉALISER - Effectuer une mesure ou un relevé de mesures
RÉALISER - utiliser un spectrophotomètre

Exploitation

- Tracer le graphe de la fonction A sur papier millimétré.
 - Décrire l'allure de la courbe.
 - Déterminer graphiquement la valeur de l'absorbance finale, notée A_f , lorsque le système n'évolue pas.
 - Quelle est la valeur correspondante du temps, notée t_f ?
- En observant la couleur de la solution de diode, justifier la valeur de la longueur d'onde choisie pour les mesures.
- Rappeler l'expression de la loi de Beer-Lambert.
- Déterminer les quantités de matière initiales d'eau oxygénée et d'ions iodure.
 - À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant et établir la relation entre $[I_2]_{max}$ (concentration molaire maximale de diode) et la quantité initiale de réactif limitant.
- Établir la relation $\frac{A(t)}{A_f}$, où $A(t)$ et A_f sont les absorbances de la solution respectivement aux instants t et t_f .
- Déterminer graphiquement la valeur $t_{\frac{1}{2}}$ (temps de demi-réaction).
 - A l'aide de l'ensemble des valeurs de $t_{\frac{1}{2}}$ trouvées par les divers groupes, déterminer la valeur moyenne de cette grandeur et un encadrement de cette valeur avec un intervalle de confiance au niveau de confiance 95%.
 - Comparer t_f et $t_{\frac{1}{2}}$. Conclure.

2 Exploitation mathématique.

Dans cette partie, on utilisera la définition et la propriété suivantes :

Définition (vitesse volumique d'une réaction)

On définit la vitesse volumique de réaction pour un réactif R à l'instant t par : $v(t) = \frac{1}{V} \frac{dn_R(t)}{dt}$.

Propriété (loi de la cinétique)

La vitesse volumique de réaction pour un réactif R à l'instant t est proportionnelle à la concentration molaire du réactif R . Plus précisément, on a : $v(t) = -K \times [R](t)$, où K est un réel positif correspondant à la constante apparente de cinétique.

Questions

1. (a) Exprimer $\frac{dn_{H_2O_2}(t)}{dt}$ en fonction de $\frac{d[H_2O_2](t)}{dt}$.
- (b) En déduire une relation entre $[H_2O_2](t)$ et $\frac{d[H_2O_2](t)}{dt}$.
- (c) Exprimer alors $[H_2O_2](t)$ en fonction de t .
2. (a) Exprimer $[H_2O_2](t)$ en fonction de $[I_2](t)$.
- (b) En déduire l'expression de $[I_2](t)$ en fonction de t .
- (c) Tracer la courbe représentative de $[I_2](t)$ en fonction de t .
Comparer la courbe obtenue à l'exploitation expérimentale.
- (d) Déterminer le comportement asymptotique de $[I_2](t)$.