



J H Lambert
(1728-1777)

Séquence 6 : une réaction chimique est-elle toujours rapide ?



TP 11 : Comment suivre une réaction lente ?

Première partie : suivi d'une réaction colorée.

I . Avancement de la réaction

1 . Equation de la réaction

L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) de formule H_2O_2 se décompose lentement en présence d'ions iodure et en milieu acide (présence d'ions H^+). On obtient du diiode I_2 et de l'eau H_2O .

La molécule de diiode colore en orange le mélange réactionnel.

Il est donc possible de suivre en continu l'avancement de cette réaction par spectrophotométrie.

2 . Tableau d'avancement

Etat initial du système : Dans un bécher, on introduit :

- V = 10 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. L'acide sulfurique va apporter un large excès d'ions H^+ dans le mélange réactionnel.
- V' = 20 mL de solution d'iodure de potassium ($K^+(aq) + I^-(aq)$), de concentration molaire $c' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- V'' = 2,0 mL d'eau oxygénée (H_2O_2) de concentration molaire $c'' = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- On complète avec 8 mL d'eau distillée de manière à avoir un volume total de 40 mL.

Questions

- Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction.
- Calculer les quantités de matière initiales de chaque réactif (on ne tiendra pas compte des ions H^+ , en large excès)
- Construire et remplir les deux premières lignes du tableau d'avancement de la réaction
- Déterminer l'avancement maximal de la réaction. Identifier le réactif limitant.
- Compléter la dernière ligne du tableau.
- A votre avis, quelle va être l'allure de la courbe représentant la concentration du diiode au cours du temps lors de la transformation chimique ? Vous proposerez une représentation graphique qualitative.

II . Constitution d'une gamme d'étalons

1 . Protocole expérimental

On dispose d'une solution mère de diiode de concentration molaire $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le tableau ci-dessous indique les concentrations molaires des différentes solutions de l'échelle de teinte :

Binôme	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c(I_2)$ mmol.L^{-1}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$V_{\text{mère}}$									
A									

Question : Rédiger le protocole expérimental de la dilution à effectuer pour fabriquer 100 mL de solution étalon.

- Régler la longueur d'onde du spectroscope à $\lambda = 470 \text{ nm}$
- Pour une solution de référence (ou "blanc") fixer $A = 0$
- Mesurer l'absorbance de chacune des solutions de l'échelle de teinte et compléter le tableau ci-dessus.

2 . Courbe d'étalonnage et modélisation

Questions

- En utilisant le document annexe 1, justifier le choix de 470 nm pour la longueur d'onde du spectrophotomètre.
- A l'aide du tableur Regressi, tracer la courbe $A = f(c(I_2))$
- A l'aide du tableur Regressi, modéliser le nuage de points obtenu et calculer la constante de proportionnalité qui relie A et $c(I_2)$.

III . Courbe d'évolution temporelle de la concentration en diiode

1 . Protocole expérimental

- Régler le zéro du spectrophotomètre avec le même « blanc » que celui utilisé pour la courbe d'étalonnage.
- Dans un bécher, introduire :

10 mL de solution d'**acide sulfurique** ($c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$)

20 mL de solution d'**iodure de potassium** ($c' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

8 mL d'**eau** distillée

- Placer le bécher au bain marie et porter le mélange réactionnel à la température de 35°C.
- Ajouter rapidement **2,0 mL** d'**eau oxygénée** ($c'' = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et déclencher le chronomètre. Agiter le mélange.
- Remplir une cuve avec le mélange réactionnel et la placer dans le spectrophotomètre.
- Relever à intervalle de temps régulier les valeurs d'absorbance, à 470 nm. Compléter la deuxième colonne du tableau de l'annexe.

2 . Evolution temporelle des quantités de matière des réactifs et des produits.

Questions

- Sur une feuille de calcul du tableur généraliste CALC, créer une première colonne pour le temps. Rentrer au clavier les dates auxquelles ont été effectuées les mesures d'absorbance A.
- Créer une deuxième colonne pour l'absorbance. Rentrer au clavier les valeurs mesurées au spectrophotomètre.
- Créer une troisième colonne pour la concentration en diiode. Pour cela programmer le tableur en utilisant la relation de proportionnalité entre A et $c(I_2)$ trouvée au II.
- Créer une quatrième colonne pour l'avancement x de la réaction étudiée.
- Créer une cinquième colonne pour la quantité de matière de peroxyde d'hydrogène.
- De la même manière, créer une sixième et septième colonne pour les quantités de matière en ion iodure I^- et en diiode I_2 .

3 . Exploitation graphique

Questions

- Tracer, en les superposant, les trois graphiques :

$$n(H_2O_2) = f(t) \quad n(I^-) = f(t) \quad n(I_2) = f(t)$$
- Les résultats expérimentaux concordent-ils avec le bilan de matière théorique du I ?

Seconde partie : suivi cinétique par chromatographie

Le mot saponification provient du latin *sapo* (savon) désignant un mélange de suif et de cendres. Il traduit à la fois l'interaction entre un corps gras et un composé basique et son intérêt, la fabrication des savons.

Au XIX^{ème} siècle, Chevreul considéra les savons comme des sels résultant de l'action d'une base sur un acide gras naturel.

La saponification est une réaction lente à froid mais qui est nettement accélérée grâce à une élévation de température, ce qui fait qu'elle est assez rapide à chaud.

Cette réaction n'est pas colorée, mais peut être suivie par chromatographie sur couche mince en révélant les espèces chimiques sous UV.

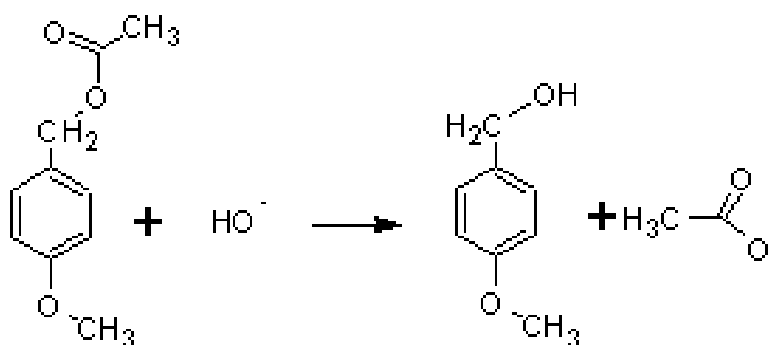
Protocole de l'expérience :
synthèse.

- Dans un flacon, verser 1,0 mL de la solution alcoolique d'ester constituée en proportions de 20 mL d'éthanol pour 0,5 mL d'acétate d'anisyle.
- Ajouter 1,0 mL d'une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration en ions HO^- de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déclencher immédiatement le chronomètre.

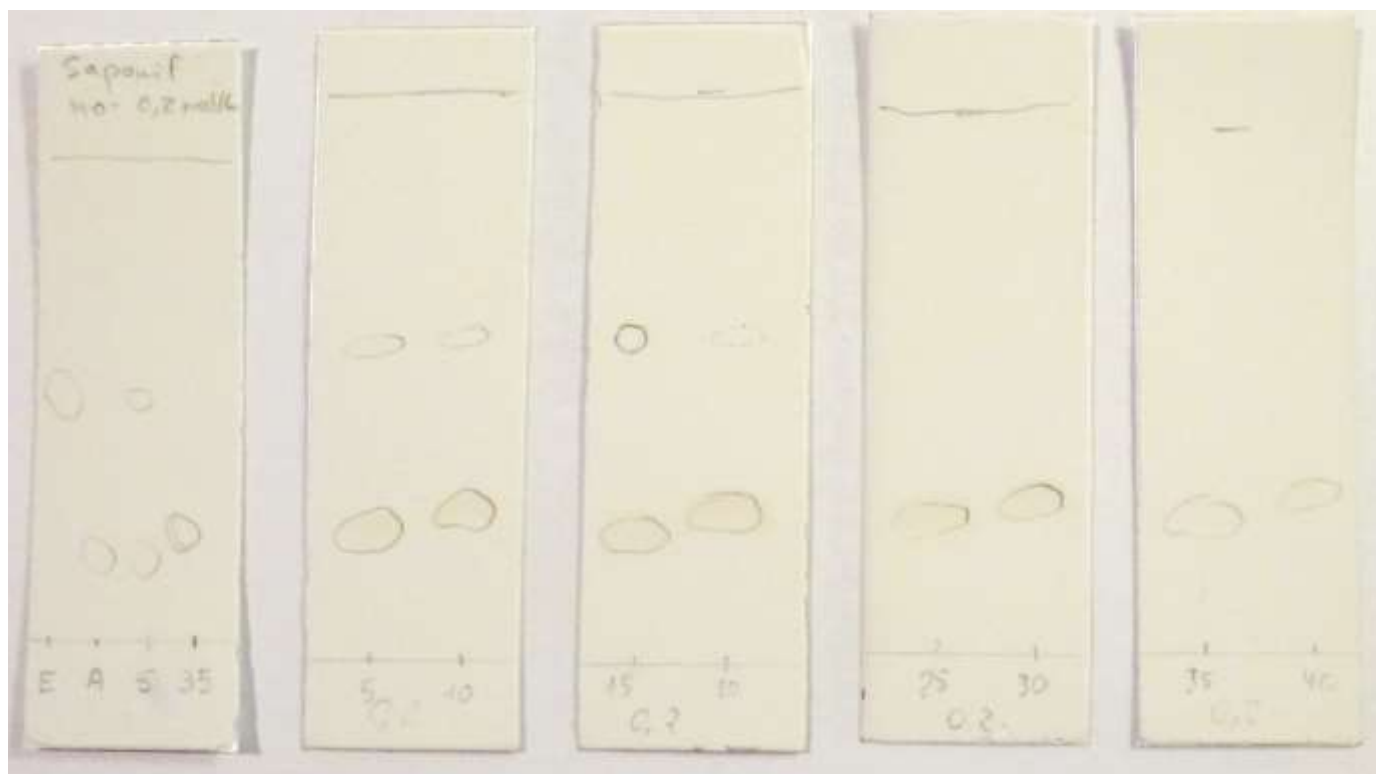
Suivi cinétique par chromatographie :

- Effectuer dès que possible un premier prélèvement du mélange réactionnel.
- Le déposer sur une plaque à chromatographie à côté des dépôts d'ester anisique E (l'acétate d'anisyle) et d'alcool anisique A (l'un des produits formés).
- Faire éluer la première plaque. L'éluant est un mélange cyclohexane – acétate d'éthyle.
- Répéter ces opérations toutes les 5 minutes.
- Une fois l'élution terminée, révéler les tâches sous UV et noter leur emplacement.

Equation de la réaction :



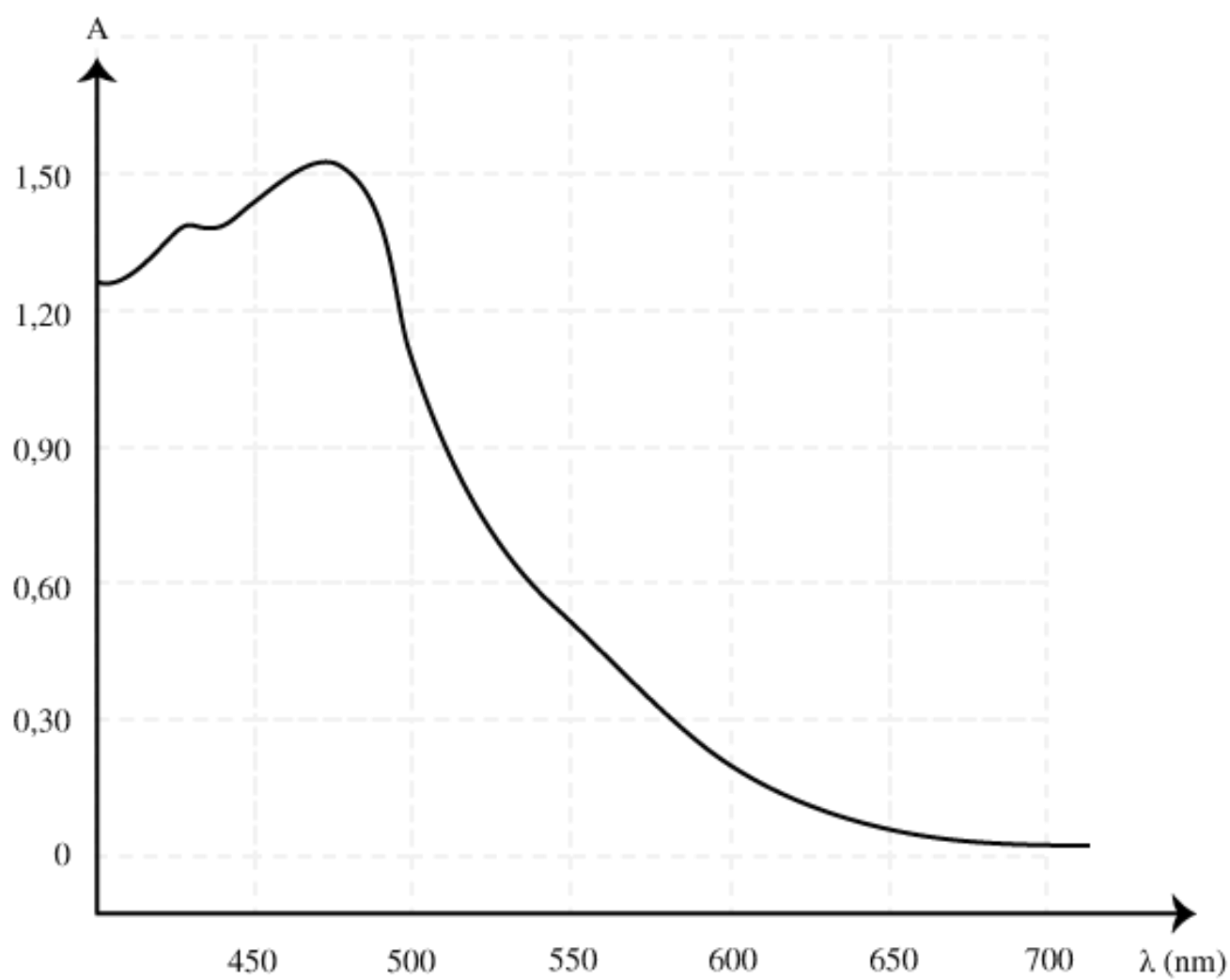
Chromatogramme obtenus aux différentes dates indiquées sur les plaques CCM.



Questions :

1. Pourquoi faut-il éluer rapidement les espèces chimiques ?
2. Quel problème se pose lorsque l'on observe les chromatogrammes donnés ci-dessus ?
3. En chimie, quand peut-on dire que la réaction est terminée ?
4. A partir de quelle date pouvez-vous dire que la saponification est terminée ?
5. La chromatographie est-elle une technique intéressante pour le suivi cinétique d'une réaction ? Justifier.
6. Faire un bilan de matière de cette réaction de saponification. Déterminer le réactif limitant.
7. Les résultats de la question précédente sont-ils justifiés par les chromatogrammes ?

ANNEXE 1 : spectre d'absorption du diode.



ANNEXE 2 : tableau récapitulatif du suivi spectrophotométrique

t		A	c(I ₂)	x	n(H ₂ O ₂)	n(I ⁻)	n(I ₂)
s	min :s		mol.L ⁻¹	mol	mol	mol	mol
15	00 :15						
30	00 :30						
45	00 :45						
60	01 :00						
75	01 :15						
90	01 :30						
105	01 :45						
120	02 :00						
150	02 :30						
180	03 :00						
210	03 :30						
240	04 :00						
270	04 :30						
300	05 :00						
330	05 :30						
360	06 :00						
390	06 :30						
420	07 :00						
480	08 :00						
540	09 :00						
600	10 :00						
660	11 :00						
720	12 :00						
780	13 :00						
840	14 :00						
900	15 :00						
960	16 :00						
1020	17 :00						
1080	18 :00						
1140	19 :00						
1200	20 :00						
1260	21 :00						
1320	22 :00						
1380	23 :00						
1440	24 :00						
1500	25 :00						
1560	26 :00						
1620	27 :00						
1680	28 :00						
1740	29 :00						
1800	30 :00						