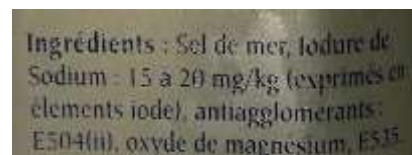


## Etude de la cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie

L'iodure de potassium  $KI_{(s)}$  est un précurseur de l'iodure d'argent ( $AgI$ ), un composé chimique important en photographie argentique. Il est utilisé dans certains désinfectants et certains traitements pour les cheveux.

Dans le domaine photovoltaïque, l'iodure de potassium est un composé de l'électrolyte des cellules solaires à pigment photosensible (cellules Grätzel, ou *Dye-Sensitized Solar Cell*), tout comme le diiode.

L'iodure de potassium est utilisé comme complément alimentaire pour l'alimentation du bétail ainsi que certains régimes humains. Dans ce dernier cas, c'est l'additif le plus commun utilisé pour « ioder » le sel de table (une mesure de santé publique a fait de prévenir une carence en iode pour les populations ne consommant que peu de fruits de mer et poissons). L'oxydation de l'iodure provoque de lentes pertes en iode contenu dans le sel iodé exposé à l'air.



sur l'étiquette d'un sel de table

L'iodure de métal alcalin (sodium ou potassium), avec le temps et une exposition à un excès de dioxygène et de dioxyde de carbone s'oxyde lentement en carbonate de métal et en diiode qui ensuite s'évapore.

Les solutions saturées d'iodure de potassium (SSKI) peuvent être utilisées comme traitement d'urgence pour l'hyperthyroïdie, un fort taux d'iodure arrêtant temporairement la sécrétion par la glande thyroïdienne de thyroxine.

L'iodure de potassium est utilisé pour saturer la thyroïde d'iode non-radioactif lorsqu'on utilise des composés contenant de l'iode radioactif en médecine nucléaire, que ce soit pour diagnostic (imagerie médicale) ou pour traitement, et que la thyroïde n'est pas ciblée.

Dans le cas d'un accident nucléaire, d'une attaque de centrale nucléaire ou de retombées radioactives après l'explosion d'une bombe atomique ou d'une « bombe sale », de nombreux radionucléides volatils, produits de fission, peuvent être relâchés. L'un des plus communs est l'iode 131 ( $^{131}I$ ), qui a la particularité d'être hautement assimilé par la thyroïde, pouvant mener à des cancers de la thyroïde. En saturant le corps avec une source d'iode non radioactif avant exposition (ingestion ou inhalation), on observe une diminution de l'absorption d'iode radioactif ( $^{131}I$ ) d'un facteur 90 ou supérieur.

En cas de contamination radioactive de l'environnement par l'iode 131, l'administration préventive d'iodure de potassium permet de saturer la thyroïde en iode stable (non radioactive) afin d'empêcher l'iode radioactif de s'y déposer et d'entraîner un cancer. Ceci ne peut évidemment pas protéger contre d'autres sources d'empoisonnement par radiation que les isotopes de l'iode, comme les radioisotopes du césium (césium 137 par exemple).



On s'intéresse ici à l'oxydation des ions iodure. Il s'agit d'une réaction lente dont on cherche justement à caractériser l'évolution.

L'oxydation des ions iodure peut être réalisée au laboratoire en solution aqueuse par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}(aq)$ .

### 1 – Etude théorique de la réaction d'oxydation des ions iodure

#### 1.1 – Des solides ioniques

Au laboratoire, les réactifs – l'ion iodure  $I^-_{(aq)}$  et l'ion peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}(aq)$  – ne se trouvent pas à l'état isolé. Les deux sont présents dans des solides ioniques : l'iodure de potassium et le peroxodisulfate de sodium.

En écrivant les équations de dissolution de ces solides dans l'eau, et en observant la charge électrique des ions impliqués, écrire la formule chimique de l'iodure de potassium et du peroxodisulfate de sodium.

#### 1.2 – La réaction d'oxydo-réduction étudiée

Lire au préalable les rappels sur les réactions d'oxydo-réduction.

L'ion iodure appartient au couple  $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$  ; l'ion peroxodisulfate appartient au couple  $S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq)$ .

1. Pourquoi la réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate est-elle envisageable, alors que celle du diiode avec les ions peroxodisulfate ne l'est pas ?

2. a. Ecrire les demi-équations électroniques associées aux deux couples en présence  
b. En déduire l'équation de la réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate. Pourquoi parle-t-on de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate ?
  3. Justifier l'utilisation de la technique de spectrophotométrie pour suivre l'évolution de la réaction.
- Nous travaillerons avec une solution de peroxodisulfate de sodium de concentration  $[S_2O_8^{2-}]_{(aq)} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
4. Quelle masse de peroxodisulfate de sodium solide faut-il peser pour préparer, par dissolution, 1,0 L de cette solution ?

## 2 – Etude spectrophotométrique

### 2.1 – Spectre d'absorbance du diiode

Suivre les opérations sur la notice du spectroscope « Faire un spectre d'absorbance ». Tracer ce spectre pour des longueurs d'onde comprises entre 370 nm et 600 nm avec la solution de diiode à  $c(I_2) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Reproduire l'allure de ce spectre ou l'imprimer éventuellement.
2. D'après ce spectre, à quelle longueur d'onde allez-vous travailler pour faire le suivi cinétique ?  
Faire une proposition « collégiale » dans le visible.

### 2.2 – Préparation du mélange réactionnel

Dans un bécher de 100 mL, mettre 5,0 mL de solution aqueuse de peroxodisulfate de sodium de concentration  $[S_2O_8^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Préparer 15 mL de solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration  $[I^-] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ne pas les ajouter maintenant dans le bécher.

2. Avec quelle verrerie prélever ces deux solutions ?
3. Pourquoi faut-il attendre avant d'introduire l'iodure de potassium au milieu réactionnel ?

### 2.3 – Suivi cinétique

Dans le « Module de Chimie » : faire CTRL+ALT+F3 et vérifier que la *Time Out* est de 600 ms.

Suivre les opérations sur la notice du spectroscope « Suivi cinétique ». Vous ferez les mesures d'absorbance pendant  $\Delta t = 300 \text{ s}$ .

**TRES RAPIDEMENT** : mélanger les deux réactifs (c'est  $t_0$  : déclencher le chronomètre), agiter et introduire la cuve contenant le mélange réactionnel dans le spectroscope. L'ordinateur trace  $A = f(t)$ .

Les mesures d'absorbance ne commencent pas à  $t_0$  car il y a un retard  $\delta t$  lié à la rapidité à introduire la cuve dans le spectroscope.

1. La première mesure a-t-elle lieu à l'instant initial de la transformation ? Justifier.
2. Comment pallier ce problème ?

### 2.4 – Exploitation des résultats

1. Expliquer pourquoi le milieu réactionnel devient de plus en plus coloré : quelle est l'espèce responsable ?
2. Comment qualifier cette réaction du point de vue cinétique ?
3. Comment évolue l'absorbance de la solution au cours du temps ? Justifier.
4. Rappeler la relation entre l'absorbance de l'espèce colorée en solution et la concentration de cette espèce (voir graphe) : comment appelle-t-on cette relation ?
5. Faire le tableau d'avancement de cette réaction. En déduire quel est le réactif limitant.
6. Quelle est la relation entre l'absorbance de l'espèce colorée en solution et l'avancement de la réaction à la date  $t$  ?
7. Tracer la courbe  $x = f(t)$  à l'aide de Synchronie (imprimer cette courbe) en tenant compte du retard  $\delta t$ . Ecrire la relation que vous avez créée dans le tableur.

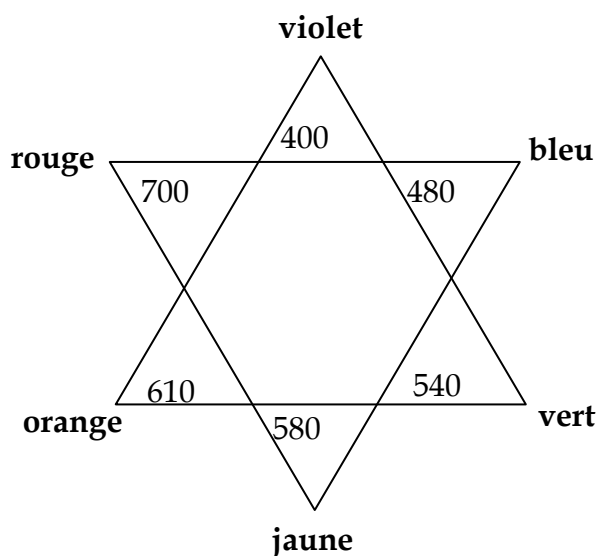
**Donnée** :  $k = 5,9 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$ .

### 2.5 – Caractéristiques cinétiques de la réaction

1. Définir et déterminer la vitesse volumique de réaction à la date  $t_1 = 100 \text{ s}$ .
2. Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de l'absorbance à la date  $t$ . Expliquer comment on peut déterminer cette vitesse à partir de la courbe  $A = f(t)$ . La déterminer pour  $t_1 = 100 \text{ s}$  à partir de cette courbe et des outils de Synchronie.
3. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Quand est-elle maximale ? Nulle ? Justifier.
4. Déterminer le temps de demi-réaction de ce système chimique.
5. Comparer l'avancement maximal théorique et l'avancement maximal expérimental.

Masses molaires des éléments chimiques

élément	Na	S	O	H
M (g.mol <sup>-1</sup> )	23,0	32,1	16,0	1,0



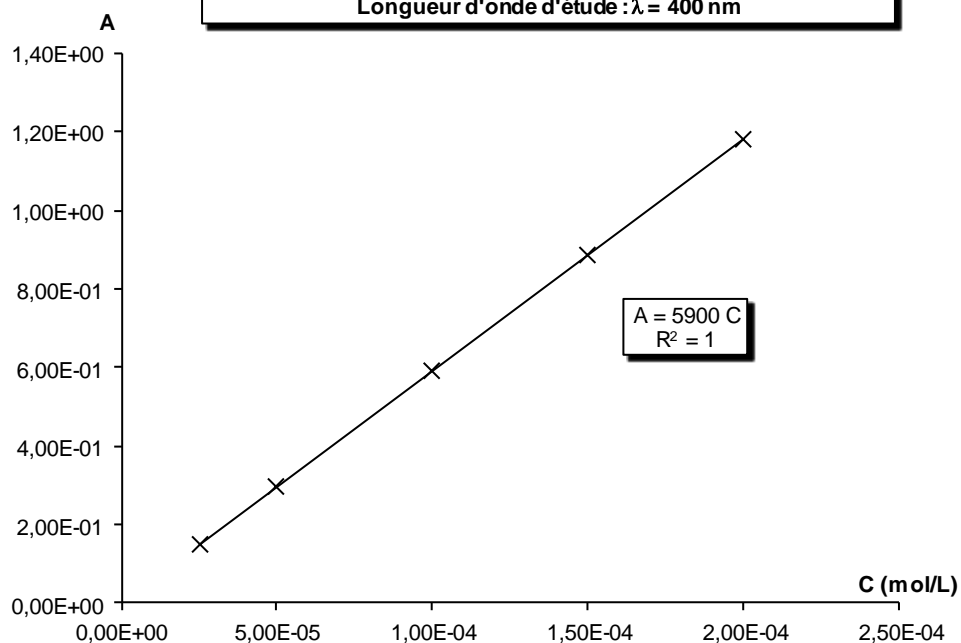
**Le cercle chromatique**

Sur une étoile à 6 branches, on place les couleurs selon leur succession dans l'arc-en-ciel.

Les couleurs complémentaires apparaissent alors diamétralement opposées !

Les longueurs d'ondes indiquées sont des valeurs approximatives (spectre visible entre 380 et 740 nm environ)

**Absorbance A de solutions aqueuses de diiode de concentration C  
Longueur d'onde d'étude :  $\lambda = 400$  nm**



équation de la réaction					
état du système	avancement				
état initial					
état intermédiaire					
état final					

MATERIEL	PRODUITS
<p>Salle 124</p> <p><b>Sur le bureau :</b></p> <p>2 fioles de 100 mL 1 éprouvette de 100 mL Marqueurs 1 éprouvette de 10 mL 1 pissette d'eau distillée</p> <p><b>Pour huit groupes :</b></p> <p>Burette 25 mL Agitateur magnétique Erlenmeyer de 100 mL 6 béchers de 100 mL 1 bécher de 250 mL 1 bécher de 25 mL 1 bécher de 50 mL Grand cristalliseur Pipette graduée de 20 mL Poire aspirante Chronomètre Epprouvettes graduées de 20 mL, 50 mL et 100 mL 2 pots de yaourts 1 bécher poubelle en plastique Pissettes d'eau distillée froide (les mettre au réfrigérateur la veille) Spectrophotomètre</p>	<p><b>Sur le bureau :</b></p> <p>solution d'eau oxygénée à 20 volumes diluée 20 fois : <b>2,5 L</b> acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup> : <b>1,5 L</b> permanganate de potassium non acidifié à 2,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> : <b>1,5 L</b> glace chlorure de fer III à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> : <b>200 mL</b></p>

**Exemple de valeurs A(t) obtenues par un groupe d'élèves (2002)**

t(s)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
A	0,26	0,48	0,69	0,85	1,00	1,11	1,21	1,30	1,38	1,43	1,49	1,53

t(s)	130	140	150	160	170	180	190	200	220	240	260	280	300
A	1,56	1,60	1,63	1,64	1,65	1,67	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,72	1,72

