

Pôle Pile et Cinétique

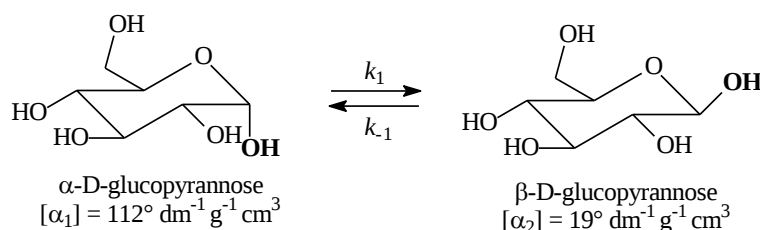


- Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre grâce à une pile
- Déterminer la stœchiométrie d'un complexe par l'étude d'une pile
- Réaliser un suivi cinétique par polarimétrie ou à l'aide d'un chronomètre

1- Réaliser un suivi cinétique par polarimétrie

Les solutions aqueuses de glucose présentant ce sucre sous la forme de deux solutés diastéréoisomères, les hémiacétals α -D-glucopyranose et β -D-glucopyranose représentés ci-dessous.

Les pouvoirs rotatoires *spécifiques*, notés ci-dessous $[\alpha_i]$, sont donnés à 20 °C et pour la raie D du sodium en solution aqueuse ($\lambda = 589 \text{ nm}$).



Étude théorique (peut être admise, les relations utiles pour l'expérience étant fournies)

L'isomérisation est modélisée par la réaction d'équation $G_\alpha(\text{aq}) = G_\beta(\text{aq})$. D'un point de vue cinétique, le modèle proposé met en œuvre deux réactions opposées d'ordre apparent 1 en glucose, associés à des constantes de vitesses apparentes notées k_1 et k_{-1} respectivement pour le sens direct et pour le sens opposé. La vitesse du sens direct s'écrit ainsi $v_1 = k_1[G_\alpha]$ et celle du sens inverse, $v_{-1} = k_{-1}[G_\beta]$.

L'équation différentielle rendant compte des variations de la concentration en isomère β peut s'écrire :

$$\frac{d[G_\beta]}{dt} + (k_1 + k_{-1})[G_\beta] = k_1 C_{\text{tot}}$$

Où C_{tot} représente la concentration totale initiale de glucose $C_{\text{tot}} = [G_\alpha] + [G_\beta] = \text{cte}$.

Pour déterminer les valeurs des deux constantes de vitesse, k_1 et k_{-1} , à la température de l'expérience, un suivi polarimétrique de l'isomérisation est mis en œuvre.



Ne pas attendre d'avoir conduit les calculs pour lancer les expériences



Justifier la forme de cette équation différentielle (sans y passer trop de temps).

Montrer qu'au bout d'un temps infini, la relation suivante est vérifiée : $K^0 = \frac{[G_\beta]_\infty}{[G_\alpha]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

Montrer que la valeur de la constante d'équilibre K^0 à la température du laboratoire peut être déterminée à partir d'une mesure de pouvoir rotatoire α_∞ , à l'équilibre chimique :

$$K^0 = \frac{[\alpha_1]\ell C_{\text{tot}} - \alpha_\infty}{\alpha_\infty - [\alpha_2]\ell C_{\text{tot}}}$$

Montrer que, si le modèle cinétique proposé est valide, le tracé du nuage de points $\ln(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$ doit pouvoir être modélisé par une droite de coefficient directeur $-(k_1 + k_{-1})$.

Mesure de la constante d'équilibre K^0



Allumer la lampe à vapeur de sodium au moins 10 minutes avant de procéder aux mesures.

Pour déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K^0 à la température du laboratoire, une solution aqueuse de glucose a été préparée par l'équipe technique, plusieurs jours avant la séance, de manière à considérer que l'équilibre chimique a été atteint.



La concentration totale en masse de glucose de cette solution vaut $C_{\text{tot}} = 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
La longueur de la cuve est $\ell = 2 \text{ dm}$.



Remplir la cuve avec de l'eau en la plaçant dans un récipient haut (bêcher ou éprouvette) pour la maintenir droite. Utiliser une pipette compte-gouttes pour assurer son remplissage à ras-bord sans débordement.

Sceller le tube avec la pastille en verre et visser le bouchon. Évacuer l'éventuelle bulle d'air dans le renflement latéral afin qu'elle ne soit pas sur le trajet optique.

Régler le zéro sur le polarimètre en recherchant l'équipénombre en tournant l'analyseur. Noter la valeur de l'angle de référence lu sur le vernier.

Vider et sécher la cuve (évacuer au maximum les gouttelettes d'eau sous peine de modifier la concentration de la solution de glucose qui va y être introduite ensuite).

Remplir la cuve avec la solution de glucose en renouvelant les précautions précédentes. Une fois la cuve remplie, rincer et sécher son extérieur pour éviter que la solution de glucose ne la rende collante.

Rechercher en manipulant l'analyseur le nouvel angle correspondant à l'équipénombre.



Questions qu'un examinateur pourrait vous poser à ce stade du TP

Rappeler le principe de fonctionnement d'un polarimètre de Laurent.

Comment utilise-t-on ce polarimètre ? Quelles précautions prendre lors du remplissage d'une cuve ?

Caractériser la relation de stéréoisomérisation de configuration entre les espèces α et β représentées. Commenter les valeurs tabulées de leurs pouvoirs rotatoires spécifiques.

Après avoir rappelé la relation de Biot, proposer un protocole expérimental pour déterminer les concentrations des espèces α et β , ainsi que la valeur de la constante d'équilibre K^0 à la température du laboratoire.

La polarimétrie peut-elle servir dans le cadre d'un dosage par étalonnage ?

Éléments de réponse

- Un polarimètre de Laurent est constitué dans l'ordre d' :
 - un polariseur dont le rôle est d'obtenir une onde polarisée rectilignement ;
 - une cuve contenant la solution dont on cherche à caractériser l'activité optique,
 - un analyseur dont le rôle est de déterminer l'angle de rotation du plan de polarisation à la suite de la traversée de la cuve

Attention : ne pas confondre la déviation d'un rayon lumineux qui est la propriété d'un dioptre et la déviation du plan de polarisation qui est la propriété d'une substance chirale.

- Avant de procéder à des mesures du pouvoir rotatoire, il faut régler le zéro en remplissant la cuve avec le solvant. Le zéro est obtenu en tournant l'analyseur jusqu'à observer une équipénombre. De part et d'autre de cette situation, on observe que c'est soit le centre de la figure, soit les parties latérales qui sont claires. Une fois le zéro réglé, on procède à la mesure du pouvoir rotatoire de la solution d'intérêt en l'introduisant dans la cuve. Le pouvoir rotatoire est calculé par différence entre l'angle lu sur le vernier pour le « zéro » et l'angle lu avec la solution étudiée.



Il ne doit pas y avoir de bulle d'air sur le trajet optique de la lumière à l'intérieur de la cuve. Les cuves sont remplies à ras-bord. La présence d'un renflement latéral permet d'y stocker une éventuelle bulle d'air. Une pastille en verre sert à fermer la cuve : elle doit être placée avant de visser le bouchon. Lors de son remplissage, il est judicieux de positionner la cuve verticalement et de la placer dans une éprouvette graduée ou un bécher haut pour maintenir cette position.



- Les espèces α et β sont des diastéréoisomères. Par conséquent, leurs pouvoirs rotatoires spécifiques ne sont pas opposés.
- La loi de Biot s'écrit : $\alpha = \sum_i [\alpha_i] \ell C_i$. Pour le protocole : voir plus bas.
- À l'image des dosages par étalonnage en spectrophotométrie s'appuyant sur la relation de Beer-Lambert, la polarimétrie peut être utilisée pour le dosage d'une espèce chimique par étalonnage. Pour cela, il faut que le milieu ne contienne qu'une seule espèce optiquement active pour que le pouvoir rotatoire soit proportionnel à la concentration de cette espèce chimique $\alpha = [\alpha_i] \ell C$.

Suivi cinétique



Le chronomètre sera déclenché dès la mise en contact du glucose solide et de l'acide chlorhydrique, même si la préparation de la solution n'est pas terminée.



Rincer et sécher la cuve du polarimètre.

Dans une fiole jaugée de 50 mL, préparer une solution d' α -D-glucopyranose à $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déclencher le chronomètre au moment de mettre en contact le solide et la solution. **Bien homogénéiser.**

Remplir la cuve du polarimètre en veillant à ne pas laisser de bulle d'air sur le trajet de la lumière.

Mesurer le pouvoir rotatoire toutes les 30 secondes pendant un peu plus de 10 minutes de manière à disposer d'une vingtaine de points de mesure.

Exploitation des mesures

- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre (la valeur tabulée à 20°C est proche de 2).
- Déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} , à la température de l'expérience.

2- Détermination de la formule d'un complexe

Présentation

La mesure de la tension à vide aux bornes d'une pile constitue une méthode fort utile pour déterminer les caractéristiques de complexe ou de précipités. Dans le cas présent, l'objectif est de déterminer la stœchiométrie du complexe $[Ag(NH_3)_p]^+$ et la valeur de sa constante thermodynamique de formation globale β .

La manipulation consiste en l'élaboration d'une « pile de concentration » c'est-à-dire d'une pile dont la valeur de la tension à vide est liée exclusivement à la différence de concentration d'une espèce chimique entre les deux compartiments. Ici, le potentiel d'électrode de chaque demi-pile sera exprimé à partir du couple oxydant-réducteur $Ag^+(aq)/Ag(s)$. La concentration en ion argent dans l'un des compartiments sera modifiée par introduction d'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac NH_3).

Réalisation des solutions



**Ne surtout pas jeter les solutions contenant l'argent à l'évier.
Ne pas les gaspiller (coût prohibitif : supérieur à 100 €/L)**



Constituer les piles suivantes en utilisant 2 béchers de 50 mL contenant respectivement :

À gauche : introduire un volume juste suffisant de solution de nitrate d'argent à $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour immerger l'électrode d'argent et le bas du pont salin.

À droite : réaliser le mélange des solutions suivantes :

- volume V_{Ag} de la solution de nitrate d'argent(I) (Ag^+, NO_3^-) à $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- volume V_{NH_3} d'ammoniaque à $C' = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- volume V_{eau} d'eau permutée.

Pile	V_{Ag}	V_{NH_3}	V_{eau}
1	1 mL	5 mL	19 mL
2	1 mL	10 mL	14 mL
3	1 mL	15 mL	9 mL
4	1 mL	20 mL	4 mL

Les solutions seront prélevées à l'aide de burettes graduées collectives placées sur la paillasse centrale.

Mesurer la tension à vide de chacune de ces piles.



Exemples de questions qu'un examinateur pourrait vous poser à ce stade de la manipulation

Justifier le choix de l'électrode d'argent dans la constitution des demi-piles.

Prévoir la polarité de la pile.

Faut-il étalonner le voltmètre/potentiomètre ?

Commenter les volumes et concentrations utilisés pour le compartiment de droite.

Éléments de réponse

- Comme dit précédemment, le réducteur du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ est un métal et peut à ce titre jouer le rôle d'électrode.
- La concentration en ion argent est diminuée à droite par l'introduction d'un ligand qui complexe cet ion. Par conséquent, d'après l'expression du potentiel d'électrode fourni par la relation de Nernst, le potentiel d'électrode à droite est inférieur au potentiel d'électrode à gauche. Le pôle « + » est ici la demi-pile de gauche. La borne COM est ainsi branchée à l'électrode de droite.

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$$

- Le potentiomètre n'est pas étalonné lorsqu'il est utilisé pour mesurer une tension. La situation serait différente si on l'utilisait pour mesurer un pH car il faudrait fournir à l'appareil les coordonnées de deux points afin de permettre de la conversion de la tension mesurée en pH .
- L'ammoniaque est 5 fois plus concentrée que la solution de nitrate d'argent. D'autre part, le volume introduit d'ammoniaque est au moins 5 fois supérieur à celui de la solution de nitrate d'argent. On en déduit que la quantité de matière d'ammoniac NH_3 au moins 25 fois supérieure à celle de l'ion argent. Cela permet de simplifier les calculs en traitant la concentration d'ammoniac comme constante par la formation du complexe. Le réactif limitant est systématiquement l'ion argent. L'avancement volumique s'identifie à sa concentration dans le mélange dans l'hypothèse d'une transformation totale.

Exploitation



Montrer, en supposant la formation du complexe quantitative, que la tension à vide de la pile peut se mettre sous la forme suivante :

$$e = \frac{RT}{F} \log(25\beta) + p \frac{RT}{F} \log \left(\frac{C'V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{tot}}C^\circ} \right)$$

Déduire des mesures effectuées la valeur de l'indice de coordination p et celle de la constante thermodynamique de formation globale β du complexe.

Critiquer positivement ou négativement l'hypothèse d'une formation quantitative du complexe.

Élément de réponse

Les valeurs tabulées sont $p = 2$ et $\log(\beta) = 7,2$ à 298 K.

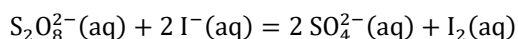
3- Détermination d'une loi de vitesse à l'aide d'un chronomètre



Pour éviter toute confusion, soyez attentifs aux noms et formules des ions soufrés utilisés dans cette manipulation : ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (réducteur) et ion peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ (oxydant).

Présentation

L'ion iodure I^- est oxydé en solution aqueuse par l'ion peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. L'équation de réaction modélisant cette transformation est la suivante :



La loi de vitesse est de la forme : $v = k [S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n$.

En complément des deux réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$, sont introduits dans le milieu réactionnel :

- De l'empois d'amidon qui forme un complexe avec le diiode et donne au milieu une teinte bleu nuit.
- Une quantité connue d'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ qui réagit avec le diiode formé beaucoup plus vite que celui-ci ne s'associe à l'empois d'amidon.

L'ion thiosulfate empêche ainsi l'accumulation du diiode. La teinte foncée n'est visible que lorsque l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ a été totalement consommé.

Les solutions à disposition ont les concentrations suivantes :

- | | | |
|---|----------------------|--|
| • solution de thiosulfate de sodium | $2Na^+, S_2O_3^{2-}$ | $C_{thio} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ |
| • solution de peroxydisulfate de sodium | $2Na^+, S_2O_8^{2-}$ | $C_P = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ |
| • solution d'iodure de potassium | K^+, I^- | $C_I = 1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ |

Réalisation



Conditionner une burette graduée avec une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+(aq), S_2O_3^{2-}(aq)$) de concentration $C_{thio} = 50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.



Dans l'ordre : rincer la burette, chasser la bulle d'air, régler le zéro avec une pipette jetable.

Dans un premier erlenmeyer (noté **1**) équipé d'un barreau aimanté, introduire :

- un échantillon de solution d'iodure de potassium ($K^+(aq), I^-(aq)$) de volume $V_I = 10 \text{ mL}$ mesuré précisément,
- un échantillon de la solution de peroxydisulfate de sodium ($2Na^+(aq), S_2O_8^{2-}(aq)$) de volume $V_P = 5,0 \text{ mL}$ mesuré précisément.

Laisser la transformation se dérouler après avoir agité le contenu de l'**erlenmeyer 1**.

Dans un second erlenmeyer (noté **2**) de volume supérieur à 100 mL et équipé d'un barreau aimanté, introduire :

- un échantillon d'eau permutée de volume $V_e = 40 \text{ mL}$,
- un échantillon de solution d'iodure de potassium ($K^+(aq), I^-(aq)$) de volume $V_I = 10 \text{ mL}$ précisément mesuré,
- un peu d'empois d'amidon.

À l'aide de la burette graduée, introduire dans l'erlenmeyer un échantillon de solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+(aq), S_2O_3^{2-}(aq)$) de volume $V_0 = 0,50 \text{ mL}$ précisément mesuré.

Ajouter précisément et rapidement un échantillon de la solution de peroxydisulfate de sodium ($2\text{Na}^+(\text{aq}), \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$) de volume $V_p = 5,0$ mL. Déclencher immédiatement le chronomètre et ne plus l'arrêter.

Noter la date t_1 à laquelle le milieu prend une coloration bleue (ou jaune s'il n'y a pas assez d'empois d'amidon) liée à la formation du complexe diiode-empois d'amidon.

Ajouter sans tarder un nouvel échantillon de volume $V_0 = 0,50$ mL de la solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+(\text{aq}), \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$) contenue dans la burette. Noter la durée t_2 à laquelle la teinte bleue est retrouvée.

Poursuivre jusqu'à avoir atteint la durée t_{10} : le volume de la solution de thiosulfate de sodium introduite vaut alors $V_{10} = 10 \times V_0$.

Reprendre l'erenmeyer 1 et titrer le diiode formé à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium. Le volume à l'équivalence est noté V_∞ .

Exploitation



Montrer que les conditions opératoires retenues permettent de se placer dans le cadre d'une dégénérescence d'ordre. Identifier l'ordre partiel qui peut alors être déterminé.

Justifier qu'en première approximation, la dilution induite par l'introduction de la solution de thiosulfate de sodium peut être négligée.

Dans l'hypothèse d'un ordre apparent égal à 1, montrer que le nuage de points $\ln\left(1 - i \times \frac{V_0}{V_\infty}\right) = f(t_i)$ doit pouvoir être assimilé à une droite.

En considérant l'hypothèse d'ordre 1 valide, mesurer la valeur de la constante de vitesse apparente.



Questions qu'un examinateur pourrait vous poser à ce stade du TP

Rappeler une utilisation classique des solutions de thiosulfate de sodium.

Proposer un protocole pour déterminer la valeur du second ordre partiel.

Éléments de réponse

- Les solutions de thiosulfate de sodium sont utilisées pour titrer le diiode. Il est par conséquent logique de l'utiliser pour consommer rapidement le diiode formé avant qu'il ne se lie à l'empois d'amidon.
- Pour déterminer la valeur du second ordre partiel, il est nécessaire de modifier la concentration initiale de l'ion iodure I^- . Pour cela, le protocole est reproduit à l'identique en réduisant le volume introduit de solution d'iodure de potassium à $V_i = 5$ mL. Cependant, un échantillon de solution de nitrate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de volume $V_{\text{KNO}_3} = 5$ mL est également introduit pour compenser la baisse du volume total du milieu réactionnel et également compenser la diminution de la force ionique (dont la valeur dépend des concentrations des ions et de leurs charges respectives). En effet, la force ionique influence la réactivité en solution aqueuse en contrôlant l'organisation du solvant (eau) autour des ions.