

**Les deux parties sont totalement indépendantes**

**Première partie : Dosage des ions iodures**

**Données à 298 K :**

Produit de solubilité de l'iodure d'argent  $\text{AgI(s)}$  :  $\text{p}K_s = 16,2$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

On dose par potentiométrie, une solution d'iodure de potassium de concentration approximativement égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La solution titrante est une solution de nitrate d'argent de concentration  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1) Choix du matériel**

Choisir le matériel adéquat dans la liste suivante :

- une électrode en argent,
- une électrode de platine,
- une électrode de verre,
- une électrode au calomel saturé,
- une électrode au sulfate mercurieux,
- une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,
- une cellule de conductimétrie,
- un millivoltmètre,
- un conductimètre,
- un pHmètre.

Faire valider par le professeur le choix du matériel avant de commencer la manipulation.
--

**2) Préparation de la burette**

Comme au concours CCINP, la burette sur votre paillasse est initialement remplie d'eau distillée. À la fin du TP, il faudra de même la remplir d'eau distillée à nouveau.

Vider la burette, la rincer avec un peu d'eau **distillée** puis avec **un peu** de solution de nitrate d'argent de concentration  $C_t = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . La remplir avec la solution de nitrate d'argent de concentration  $C_t = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . Faire toutes les vérifications nécessaires.

**3) Titrage de la solution d'iodure de potassium**

Prélever  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de la solution d'iodure de potassium, ajouter environ  $30 \text{ mL}$  d'eau distillée. Réaliser le titrage et faire tracer, **en direct**, la courbe adéquate avec le logiciel de votre choix ou sur papier millimétré.

#### 4) Exploitation du titrage

Dessiner le schéma du protocole. Préciser les observations expérimentales.

Interpréter le titrage.

Déterminer la concentration de la solution d'iodure de potassium.

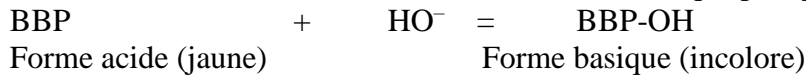
Déterminer l'incertitude élargie sur cette concentration (utiliser le fichier qui se trouve sur le site de la PSI\* à la rubrique TP ; c'est le troisième fichier qui s'affiche).

#### 5) Conclusion

Conclure en commentant et critiquant les résultats, ainsi que la méthode.

#### Deuxième partie : Suivi cinétique par spectrophotométrie

On considère la réaction dont on veut suivre la cinétique par spectrophotométrie :



On note  $\alpha$  l'ordre par rapport au BBP et  $\beta$  l'ordre par rapport à  $\text{HO}^-$ .

On cherche à déterminer  $\alpha$  et  $\beta$ .

<h3>A) Protocole</h3>
-----------------------

#### A.1) Préparation d'une solution de BBP de concentration connue

Une solution de BBP notée (S) est à disposition : elle a été préparée en dissolvant 0,25 g de sel ( $M = 696 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans une fiole jaugée de 500 mL complétée avec de l'eau.

Réaliser une solution de BBP à 2 % en volume de la solution (S) à disposition, dans une fiole jaugée de 25 mL.

À l'aide de cette solution, effectuer un balayage spectral et tracer le graphe de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Quel est l'intérêt de ce balayage en longueur d'onde ?

#### A.2) Préparation des différentes solutions d'hydroxyde de sodium

A	5 mL de solution de NaOH à $2 \text{ mol.L}^{-1}$	14,5 mL de $\text{H}_2\text{O}$
B	7 mL de solution de NaOH à $2 \text{ mol.L}^{-1}$	12,5 mL de $\text{H}_2\text{O}$
C	10 mL de solution de NaOH à $2 \text{ mol.L}^{-1}$	9,5 mL de $\text{H}_2\text{O}$
D	19,5 mL de solution de NaOH à $2 \text{ mol.L}^{-1}$	

Les solutions A, B, C et D sont préparées dans des béchers de 50 mL. Les volumes de solutions de NaOH et d'eau distillée sont prélevés à l'aide de deux burettes.

### A.3) Suivi cinétique

Dans la solution A : rajouter 0,500 mL de la solution (S) de BBP à disposition, à l'aide d'une pipette Eppendorf. Pendant 10 minutes, faire un suivi spectrophotométrique à une longueur d'onde bien choisie.

Procéder de même pour les solutions B, C et D. Exploiter les résultats obtenus à l'aide du logiciel EXCEL.

<b>B) Compte-rendu</b>
------------------------

Q.1) Exprimer la loi de vitesse en fonction de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{BBP}]$ .

Q.2) Calculer la concentration de la solution (S) de BBP, sachant qu'elle a été préparée en dissolvant 0,25 g de sel ( $M = 696 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans une fiole jaugée de 500 mL complétée avec de l'eau.

Q.3) Calculer  $[\text{OH}^-]_A$  ; conclure.

Q.4) En déduire la forme de l'expression de la vitesse de réaction ; on appelle  $k_{\text{app}}$  la nouvelle constante de vitesse de la réaction.

Q.5) Établir la loi cinétique si  $\alpha = 1$ .

Q.6) Exprimer l'absorbance à un temps  $t$  quelconque et à  $t = 0$  en fonction de  $[\text{BBP}]_t$  et  $[\text{BBP}]_0$  ; en déduire l'expression de l'absorbance en fonction du temps si  $\alpha = 1$ .

Q.7) Quelle courbe faut-il tracer pour infirmer/confirmer l'ordre  $\alpha = 1$  ?

Q.8) Rappeler l'expression de la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$  ; expliciter les termes. Remplir le tableau suivant :

	$[\text{OH}^-]$	$\ln [\text{OH}^-]$	$k_{\text{app}}$	$\ln k_{\text{app}}$
A				
B				
C				
D				

Q.9) Tracer  $\ln k_{\text{app}}$  en fonction de  $\ln [\text{OH}^-]$ . Déterminer l'ordre global de la réaction.