

**TP Révisions n°5 : Correction du sujet
0 de Centrale sur le suivi cinétique par
spectrophotométrie**

1) Spectrophotométrie pour suivre l'évolution de la réaction car celle-ci transforme une espèce colorée (Fe^{III}) en espèce incolore (Fe^{II}). La solution va se décolorer au fur et à mesure de la réaction.

2) On veut S_3 de H_2As_2 à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \Rightarrow m = cMV = 10^{-3} \times 176 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 35,2 \cdot 10^{-6} \text{ kg} = 35,2 \text{ mg}$$

Pas de précision suffisante \Rightarrow on fait une solution 10 fois + concentrée (1mg pour la balance) et on dilue 10 fois.

- \Rightarrow (1) On prélève 352 mg à la balance, on les introduit dans la fiole jaugée, puis on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge
- (2) On prélève 20 mL $\left(\begin{array}{l} \text{à la pipette jaugée} \\ \text{1/10 ère} \end{array} \right)$ de la solution précédente et on complète à l'eau distillée dans la fiole jaugée.

3) TP

4) $\left[\begin{array}{l} \text{Cubes} \\ \text{de } 1 \text{ cm} \end{array} \right] 1,2 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \Rightarrow$ Absorption molaire

Avec la solution S_1 : $d_{0,1} = 1,2 \cdot 10^3 \times 4 \cdot 10^{-3} = 4,8 > 1,5 = d_{\text{max}}$
(Fe^{III})

Il faut diluer au moins 4 fois \rightarrow on prélève 10 mL et on dilue dans l'éprouvette (pas besoin d'être très précis ici \rightarrow on cherche seulement λ_{max})
ou on prélève 50 mL et on dilue dans 200 mL (fiole).

- (1) On fait la dilution
- (2) On fait le blanc.
- (3) Tracé de l'absorbance pour tout le spectre et recherche du max $\rightarrow \lambda_{\text{max}}$

5) TP

6) Probablement violet \rightarrow absorption dans la couleur complémentaire \Rightarrow jaune oran $\rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 600 \text{ nm}$

7) On veut :

$$c(\text{H}_2\text{Asc}) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{\text{III}}) = 2 \times c(\text{H}_2\text{Asc}) = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

↑
proportions stoechiométriques

$$c(\text{H}^+) \text{ en excès } \Rightarrow c(\text{H}^+) \gg 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

↓
OK si

$$c(\text{H}^+) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ comme dans } S_2 \\ = 20 \cdot c(\text{Fe}^{\text{III}})$$

$$V_{\text{tot}} = 99 \text{ mL}$$

⇒ on choisit des "brigas de base" de 10 mL :

$$10 \text{ mL de } \text{Fe}^{\text{III}} \text{ dans } S_1 \text{ à } 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$10 \text{ mL de } \text{H}^+ \text{ dans } S_2 \rightarrow \text{dilué 4 fois} \quad \left. \begin{array}{l} \text{dilué 4 fois} \\ \text{4 fois} \end{array} \right\} V_{\text{tot}} = 40 \text{ mL}$$

$$20 \text{ mL de } \text{H}_2\text{Asc} \text{ dans } S_3 \text{ à } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

↓
dilué 2 fois

On peut prélever une cure et laisser évoluer en prenant des valeurs tous les 10s ou 30s ou 1min.

Sinon on peut reprélever au fur et à mesure toutes les 1 minutes mais pas précis.

8) [TP]

$$9) v = k \frac{[\text{H}_2\text{Asc}][\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2k}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0} [\text{H}_2\text{Asc}]^2 = k_{\text{app}} [\text{H}_2\text{Asc}]^2 = -\frac{d[\text{H}_2\text{A}]}{dt}$$

↳ constante

$$\Rightarrow -k_{\text{app}} dt = \frac{d[\text{H}_2\text{Asc}]}{[\text{H}_2\text{Asc}]^2} \rightarrow -k_{\text{app}} t = -\frac{1}{[\text{H}_2\text{Asc}]} + \frac{1}{[\text{H}_2\text{Asc}]_0}$$

⇒ on peut vérifier la validité en traçant $\frac{1}{[\text{H}_2\text{Asc}]}$ en fonction de t en fonction de $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 \Rightarrow$ affine.

↙ proportionnels ↘

$$\text{or } j_0 = \varepsilon [\text{Fe}^{\text{III}}] = \varepsilon \frac{[\text{H}_2\text{Asc}]_0}{2} \Rightarrow \left[\frac{1}{j_0} \text{ en fonction de } t \text{ affine} \right]$$

- 10) Faire des mesures à \neq températures (4 ou 5 points)
 \Rightarrow permet d'obtenir k_{app} en fonction de T .

$$\frac{2k_0}{[H_3O^+]_0} e^{-\frac{E_a}{RT}} = f(T).$$

on trace ensuite $\ln k_{app} = \ln \frac{2k_0}{[H_3O^+]_0} - \frac{E_a}{RT}$ en fonction de $\frac{1}{T}$

$\Rightarrow -\frac{E_a}{R}$ est la pente de la droite. (4 ou 5 points).

11) TP

12) On vérifie la relation affine du ②

13) cf ⑩ $\rightarrow E_a \approx 99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

14) Permet de comparer $v(20^\circ\text{C})$ et $v(5^\circ\text{C})$. grâce au calcul de $k(20^\circ\text{C})$ et $v(5^\circ\text{C})$:

$$\frac{v(20^\circ\text{C})}{v(5^\circ\text{C})} = \exp\left(-\frac{E_a}{R \times 293} + \frac{E_a}{R \times 278}\right) = 84. \quad \begin{array}{l} \text{si } T_{amb} = 20^\circ\text{C} \\ \text{si } T_{amb} = 25^\circ\text{C} \end{array}$$

\uparrow T_{amb} \uparrow T_{fng}

\Rightarrow différence très importante! \Rightarrow justifie la conservation au réfrigérateur.

15) $[H_3O^+]$ pas tout à fait constant \rightarrow encore + concentré?

⊛ Pas d'agitation de la solution dans le spectrophotomètre.

⊛ Action sur Fe^{III} et pas $O_2 \Rightarrow$ peut-être loi \neq lors de l'oxydation avec O_2 ?