

CORRECTION DEVOIR SUR TABLE N°2

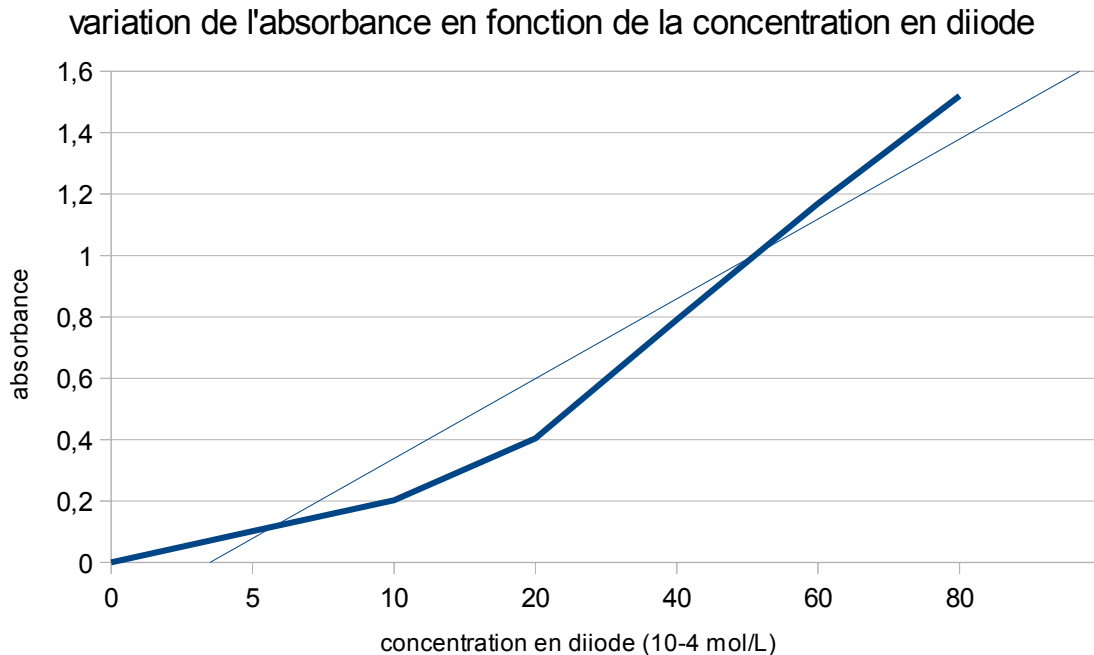
Réglage du spectrophotomètre

L'étude sera d'autant meilleure qu'elle se fera à une longueur d'onde où l'absorbance est la plus grande, c'est pourquoi on règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde de 490 nm ; valeur où le diiode absorbe le mieux la lumière.

Le réglage du blanc va lui permettre d'éliminer des mesures l'absorption due au solvant et à la cuve, on suivra ainsi au mieux l'absorbance du corps étudié, ici le diiode.

1) Etude préliminaire

1.1 soit le graphique suivant : (échelle non respecté)



1.2 La relation de Beer-Lambert s'écrit : $A = \epsilon l C$ avec

A : absorbance (sans unité)

ϵ : coefficient d'absorbance ($L \cdot mol^{-1} m^{-1}$)

l : longueur de la cuve (mètre)

C : concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$)

Le graphique précédent à l'allure d'une fonction linéaire son équation est donc du type $A = k [I_2]$

k est le coefficient directeur de cette droite (voir tracé fin)

Soient les points A (0 ; 0) et B (0,008 ; 1,52) on a alors

$$k = \frac{A_B - A_A}{[I_2]_B - [I_2]_A} \quad \text{A.N. : } k = \frac{1,52 - 0}{0,00800 - 0} = 190 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a donc la relation $A = 190 [I_2]$ soit à chaque instant $A^t = 190 [I_2]^t$

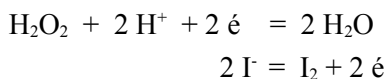
1.3 Il s'agit ici d'une dilution, il y a donc conservation du nombre de mole ; soit $n_{\text{mère}} = n_{\text{filie}}$

$$\text{On aboutit à la relation : } V_{\text{mère}} = \frac{[I_2]_{\text{filie}} V_{\text{filie}}}{[I_2]_{\text{mère}}} \quad \text{A.N. : } V_{\text{mère}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100}{0,10} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \text{ mL}$$

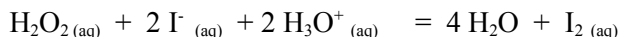
On prélève donc 5,0 mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL munie de son pipetteur et on verse ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100 mL, on complète la fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, en n'oubliant pas d'homogénéiser la solution à mi-fiole

2) Conditions expérimentales

2.1 soient les demi-équations électroniques suivantes :



La réaction d'oxydoréduction est donc :



2.2 Le tableau d'avancement est donc :

	avancement	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$	n_{I^-}	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	n_{I_2}
$t = 0$	0	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$	$n_{\text{I}^-}^0$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$	0	0
t	X	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - X$	$n_{\text{I}^-}^0 - 2X$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 - 2X$	X	X
t_{max}	X_{max}	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - X_{\text{max}}$	$n_{\text{I}^-}^0 - 2X_{\text{max}}$	X_{max}	X_{max}	X_{max}

A t final, d'après le tableau d'avancement on a :

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - X_{\text{max}} &\geq 0 \\ n_{\text{I}^-}^0 - 2X_{\text{max}} &\geq 0 \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 &\geq X_{\text{max}} & \text{c'est-à-dire :} & C_0 V_0 \geq X_{\text{max}} \\ n_{\text{I}^-}^0 / 2 &\geq X_{\text{max}} & & C_0' V_0' / 2 \geq X_{\text{max}} \end{aligned}$$

A.N. : $0,016 \times 1,0 \cdot 10^{-3} \geq X_{\text{max}}$ c'est-à-dire : $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \geq X_{\text{max}}$
 $0,060 \times 1,0 \cdot 10^{-3} / 2 \geq X_{\text{max}}$ $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \geq X_{\text{max}}$

Ces inégalités ne sont vérifiées que pour $X_{\text{max}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$; **le réactif limitant est donc l'eau oxygénée**

2.3 En fin de réaction nous avons donc, d'après le tableau d'avancement :

$$n_{\text{I}_2}^{\text{final}} = X_{\text{max}} = [\text{I}_2]^{\text{final}} V_{\text{tot}} \text{ d'où } [\text{I}_2]^{\text{final}} = \frac{X_{\text{max}}}{V_{\text{tot}}} \quad \text{AN : } [\text{I}_2]^{\text{final}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-3}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en diiode en fin de réaction est donc de $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2.4 On aurait pu suivre la transformation par conductimétrie, cette technique suit « l'évolution des ions en solution » sans intervenir sur les espèces présentes, voilà pourquoi comme la spectrophotométrie il s'agit d'une technique non destructive.

3) Etude cinétique

3.1 D'après le tableau d'avancement à chaque instant on peut écrire,

$$n_{\text{I}_2}^t = X = [\text{I}_2]^t V_{\text{tot}} \quad \text{or, on a } A^t = k [\text{I}_2]^t \text{ d'où la relation } X = \frac{A^t}{k} V_{\text{tot}}$$

Pour tracer le graphique on prendra $k = 200 \text{ L.mol}^{-1}$ et $V = 2 \text{ mL}$

$$\text{soit l'application numérique : } X = \frac{A^t}{200} 2 \cdot 10^{-3} = A^t 10^{-5} \text{ mol}$$

L'avancement est bien proportionnel à l'absorbance.

3.2 Il suffit alors de conserver le même graphique en indiquant sur l'axe des ordonnées $X (10^{-5} \text{ mol})$ (graphique de même allure). Et de rajouter un titre !

3.3 La vitesse volumique \mathcal{V} à la date t d'une réaction se produisant dans un volume V est définie par :

$$v \equiv \frac{1}{V} \frac{dX}{dt}$$

Avec v : vitesse volumique Unité : mol.L⁻¹.s⁻¹

V : volume de la solution (ici en litre)

X : avancement de la réaction à la date t (en mole)

On doit donc calculer le coefficient directeur (la pente) de la tangente à la courbe X = f(t) à l'instant t = 0
On utilise les points A (0 ; 0) et B (50 ; 1,5 10⁻⁵)

$$Pente = \frac{A_B - A_A}{t_B - t_A} \quad \text{A.N. :} \quad pente = \frac{1,510^{-5} - 0}{50 - 0} = 3,010^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{on a donc } v = \frac{1}{V} \text{ pente} \quad \text{A.N. :} \quad v = \frac{3,010^{-7}}{2,010^{-3}} = 1,510^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

Soit une vitesse volumique initiale de 1,5 10⁻⁴ mol.s⁻¹.L⁻¹

3.4 La vitesse volumique est donnée, à une constante près, par la pente de la tangente à la courbe X = f(t)
Graphiquement on s'aperçoit que la pente de la tangente de la courbe X=f(t) diminue au cours du temps, on peut donc affirmer que la vitesse volumique de la réaction diminue au cours du temps.

3.5 Par définition l'instant de demi réaction t_{1/2} est atteint lorsque l'avancement atteint la moitié de sa valeur

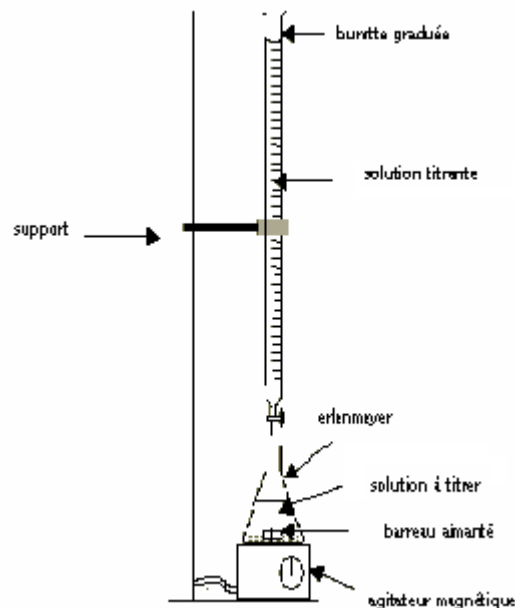
$$\text{finale, ici maximale, soit } X_{1/2} = \frac{X_{\max}}{2} \quad \text{A.N. :} \quad X_{1/2} = \frac{1,610^{-5}}{2} = 8,010^{-6} \text{ mol}$$

Graphiquement cela représente un temps t_{1/2} = 50 seconde (environ !)

3.6 La température est maintenant plus élevée, c'est un facteur cinétique qui va accélérer la réaction.
Les autres conditions initiales restent inchangées, on va donc atteindre le même avancement maximal mais plus rapidement ! L'allure de la seconde courbe est la même mais elle atteint X_{max} avant la première courbe.

4 – Titrage

4.1 Soit le schéma suivant



4.2 Une réaction de titrage doit être rapide, unique et totale !

4.3 L'introduction d'eau glacée va « arrêter » (fortement ralentir) la réaction en cours ce qui va permettre d'analyser l'évolution d'une réaction à une date relativement précise. Cette technique s'appelle la trempe.

4.4 Lors de la réaction de titrage le diiode gagne des électrons (I₂ + 2 e⁻ = 2 I⁻) il s'agit donc d'un oxydant.

4.5 A l'équivalence, on a :

$$n(I_2)_0 = 1/2 n(\text{thio})_{\text{éq}} \Rightarrow [I_2] \cdot V = 1/2 C V_E$$

D'où

$$[I_2] = C \cdot V_E / 2 V$$

AN :

$$[I_2] = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 16 \cdot 10^{-3} / 2 \times 5,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[I_2] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On retrouve bien la valeur trouvée en première partie