

Correction des exercices du chapitre 16 (fin)

16.5 N° 27 p. 280 – Spectrophotométrie

1.a. Le diiode $I_{2(aq)}$ est coloré en solution aqueuse. On peut donc utiliser la spectrophotométrie.

1.b. Il faut choisir la longueur d'onde $\lambda = \lambda_{max}$ dans un domaine de longueur d'onde où le diiode absorbe seul. De plus, il faut de préférence en se plaçant au maximum d'absorption du diiode, pour améliorer la précision.

2.a. La solution de diiode et celle de propanone, de volumes V donnés au dixième de millilitre, seront prélevées à la pipette jaugée de 5,0 mL ;

L'eau distillée, de volume V_e donné au millilitre, sera prélevée à l'éprouvette graduée de 50 mL ;

La solution d'acide chlorhydrique, de volume V_a donné au dixième de millilitre, sera prélevée à la pipette graduée de 10,0 mL. Pour gagner du temps, on peut même envisager d'utiliser une burette graduée de 25,0 mL (car $2,0 + 5,0 + 7,0 + 10,0 = 24,0$ mL, donc en remplissant une fois la burette et en versant les différents volumes dans les tubes à essai, on gagne du temps par rapport à quatre prélèvements à la pipette graduée).

2.b. Liste du matériel nécessaire :

- deux pipettes jaugées de 5,0 mL ;
- un support pour les pipettes (pour éviter que les pipettes ne roulent sur la table!);
- une poire aspirante ;
- une éprouvette graduée de 50 mL ;
- une pissette d'eau distillée ;
- trois béchers de transvasement (pour éviter de prélever dans les flacons d'origine des solutions) ;
- quatre béchers de 100 mL (les béchers de 50 mL pourraient convenir, mais sont un peu petits si l'on veut agiter) ;
- quatre baguettes de verre ou agitateurs (pour homogénéiser, on peut aussi demander quatre barreaux aimantés et quatre agitateurs magnétiques, mais il ne faut pas trop rêver non plus) ;
- une burette de 25,0 mL sur son support avec son bécher « poubelle » (les petits pots de yaourt en verre) ;

- cinq cuves de spectrophotométrie (quatre cuves pour les essais, et une cuve supplémentaire pour faire le « blanc ») ;
- le spectrophotomètre.

3.a. On veut conserver le même volume total :

$$\begin{aligned} \text{Bécher n° 1} & 5,0 + 2,0 + 38 + 5,0 = 50 \text{ mL} \\ \text{Bécher n° 2} & 5,0 + 5,0 + 35 + 5,0 = 50 \text{ mL} \\ \text{Bécher n° 3} & 5,0 + 7,0 + 33 + 5,0 = 50 \text{ mL} \\ \text{Bécher n° 4} & 5,0 + 10,0 + 30 + 5,0 = 50 \text{ mL} \end{aligned}$$

Ceci afin de ne pas avoir à tenir compte de l'effet de la dilution sur la quantité initiale de diiode. En effet, selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration, si l'on change le volume pour une même quantité de diiode initiale, on va changer sa concentration et donc l'absorbance, avant même toute réaction de disparition de diiode.

3.b. Dilution de la solution de diiode par dix :

$$\text{Solution mère : } \begin{cases} c = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \\ V = 5,0 \text{ mL} \end{cases}$$

$$\text{Solution fille : } \begin{cases} c_i = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \\ V_t = 50 \text{ mL} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} cV &= c_i V_t \quad \text{donc} \quad c_i = \frac{cV}{V_t} \\ c_i &= \frac{1 \times 5,0}{50} \\ c_i &= 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Calcul de la masse de propanone introduite :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} \quad \text{donc} \quad m = \rho \times V \\ m &= 0,783 \times 5,0 \\ m &= 3,915 \text{ g} \end{aligned}$$

Calcul de la quantité de matière de propanone introduite :

$$n_p = \frac{m}{M} = \frac{3,915}{58,1} = 67,4 \text{ mmol}$$

Calcul de la concentration initiale de propanone dans le mélange :

$$c_p = \frac{n_p}{V} = \frac{67,4}{5,0} = 13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dilution de la solution d'acide chlorhydrique par un facteur qui dépend des essais :

$$\text{Solution mère : } \begin{cases} c' = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ V_a = \text{entre } 2,0 \text{ mL et } 10,0 \text{ mL} \end{cases}$$

$$\text{Solution fille : } \begin{cases} c_a = \text{restant à calculer} \\ V_t = 50 \text{ mL} \end{cases}$$

$$c'V_a = c_a V_t$$

$$c_a = \frac{c'V_a}{V_t}$$

$$c_a = \frac{1 \times \text{Entre } 2,0 \text{ et } 10,0}{50}$$

Essai	V_a (mL)	c_a (mol·L ⁻¹)
1	2,0	0,040
2	5,0	0,10
3	7,0	0,14
4	10,0	0,20

3.c. Les ions oxonium H_3O^+ sont les catalyseurs de la réaction, en catalyse homogène ; ils ne sont pas consommés, ils n'apparaissent d'ailleurs pas dans le bilan de la réaction, et donc ils vont conserver leurs concentrations indiquées pour chacun des quatre essais à la question précédente.

4.a. La quantité de diiode introduite est :

$$\begin{aligned} n_i &= c \times V \\ n_i &= 1 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-3} \\ n_i &= 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

La quantité de propanone introduite a été précédemment calculée :

$$n_p = 6,74 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Recherche du réactif limitant (un peu superfétatoire, étant donné les valeurs de concentration) :

$$\begin{aligned} \begin{cases} n_i - x_{max} = 0 \\ n_p - x_{max} = 0 \end{cases} \\ \Rightarrow \begin{cases} x_{max} = n_i = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ x_{max} = n_p = 6,74 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{cases} \end{aligned}$$

$x_{max} = 5,0 \times 10^{-6}$ mol, le réactif limitant est le diiode.

4.b. Puisque le réactif limitant est le diiode, et qu'il s'agit *a priori* de la seule espèce colorée, la réaction sera terminée lorsque la solution ne sera plus colorée et que l'absorbance sera nulle ($A = 0$).

4.c. Par définition, le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé. À ce temps, la quantité de diiode initiale aura donc été divisée par deux, et de même sa concentration, et par suite il en est de même pour l'absorbance A de la solution.

Par conséquent, le temps de demi-réaction sera déterminé lorsque l'absorbance de la solution aura atteint la moitié de sa valeur initiale.

Remarque

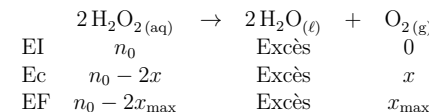
Il n'est pas possible de verser la totalité du volume total $V_t = 50$ mL dans une cuve couramment utilisée en spectrophotométrie. On verse en général 3 ou 4 mL dans une cuve. Si le mélange a été bien homogénéisé, la réaction se déroule de la même façon dans la cuve que dans la solution restante dans le bécher.

4.d. Pour prouver la proportionnalité entre deux grandeurs, ici $t_{1/2}$ et c_a , il faut tracer l'une en fonction de l'autre et modéliser le tracé par une droite d'interpolation moyenne. En testant les grandeurs en mode statistique à deux variables, à la calculatrice, ou sur Regressi, on obtient alors un coefficient de corrélation, qui doit être proche d'un pour montrer un bon accord (on exigeance 0,99 pour le coefficient de corrélation, au minimum).

16.6 N° 26 p. 279 – Recueillir un gaz

a. On peut recueillir le dioxygène par *déplacement d'eau*. Pour cela, on remplit un tube à dégagement d'eau, on le bouche et on le renverse sur un grand cristalliseur plein d'eau. On le débouche et l'on adapte un tube à dégagement sur un flacon où va avoir lieu la réaction.

b. Tableau d'avancement :



Quantité initiale de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) :

$$\begin{aligned} n_0 &= c_0 \times V_0 \\ n_0 &= 96 \times 10^{-3} \times 0,010 \\ n_0 &= 9,6 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,96 \text{ mmol} \end{aligned}$$

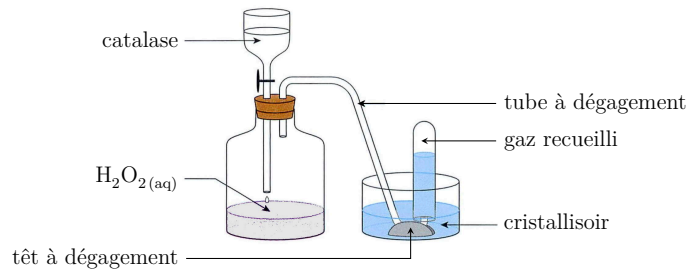


FIG. 1 – Montage de recueillement d'un gaz par déplacement d'eau.

D'après J.-P. DURANDEAU et coll., *Sciences Physiques 5^e/4^e*, collection *Étincelle*, Hachette 1998.

c. L'avancement maximal est $x_{\max} = \frac{n_0}{2}$:

$$x_{\max} = 0,48 \text{ mmol}$$

On applique la formule des « gaz parfaits », donnée de l'énoncé, avec $n = x_{\max}$ la quantité de matière de dioxygène obtenue :

$$V_{\max} = \frac{x_{\max}RT}{P}$$

$$V_{\max} = \frac{4,8 \times 10^{-4} \times 8,31 \times 293}{10^5}$$

$$V_{\max} = 1,17 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 11,7 \text{ mL}$$

d. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant de la réaction a été consommé.

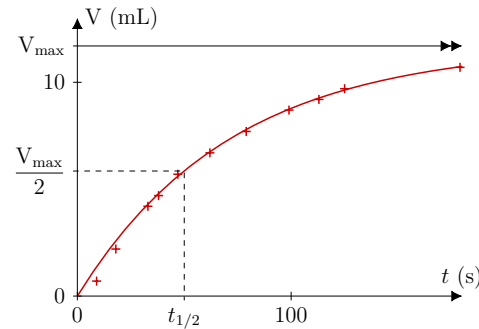
Par conséquent, au temps de demi-réaction, l'avancement x de la réaction a la moitié de sa valeur maximale (remarquez bien les notations $x(t)$ pour l'avancement x fonction du temps t) :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$

La quantité de dioxygène libérée vaut alors aussi la moitié de sa valeur maximale, donc son volume est $V_{1/2} = 5,9 \text{ mL}$.

e. Le volume trouvé au temps de demi-réaction n'est pas dans les mesures. Traçons la courbe $V = f(t)$, de façon à pouvoir interpoler pour trouver $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = 5,0 \text{ s}$$



Remarque

On peut modéliser la courbe par une exponentielle décroissante :

$$V(t) = V_{\max} \times (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

$$V(t) = 11,7 \times (1 - e^{-\frac{t}{72}})$$

avec $\tau = 72 \text{ s}$ et $t_{1/2}$ qui vaut (c'est une propriété de la fonction exponentielle) :

$$t_{1/2} = \tau \times \ln 2 = 50 \text{ s}$$

f. Si l'on ajoute une enzyme, un catalyse la réaction, qui va être (très fortement) accélérée.

À l'inverse, si l'on diminue la température, la vitesse de réaction va diminuer, car la température est un facteur cinétique.

16.7 La catalyse enzymatique

À faire en temps limité (50 minutes) et à me rendre.
Titre : « Devoir surveillé n° 8 ». N'oubliez pas d'indiquer votre nom et votre classe.