

## 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 :

$$\text{Bécher n° 1} \quad 5,0 + 2,0 + 38 + 5,0 = 50 \text{ mL}$$

$$\text{Bécher n° 2} \quad 5,0 + 5,0 + 35 + 5,0 = 50 \text{ mL}$$

$$\text{Bécher n° 3} \quad 5,0 + 7,0 + 33 + 5,0 = 50 \text{ mL}$$

$$\text{Bécher n° 4} \quad 5,0 + 10,0 + 30 + 5,0 = 50 \text{ mL}$$

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 :

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

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

$$cV = c_i V_t \quad \text{donc} \quad c_i = \frac{cV}{V_t}$$

$$c_i = \frac{1 \times 5,0}{50}$$

$$c_i = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calcul de la masse de propanone introduite :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{donc} \quad m = \rho \times V$$

$$m = 0,783 \times 5,0$$

$$m = 3,915 \text{ g}$$

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 :

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

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

$$c'V_a = c_aV_t$$

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

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

Essai	$V_a$ (mL)	$c_a$ (mol·L <sup>-1</sup> )
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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 :

$$n_i = c \times V$$

$$n_i = 1 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-3}$$

$$n_i = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

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) :

$$\begin{cases} n_i - x_{\max} = 0 \\ n_p - x_{\max} = 0 \end{cases}$$

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

$x_{\max} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ , 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

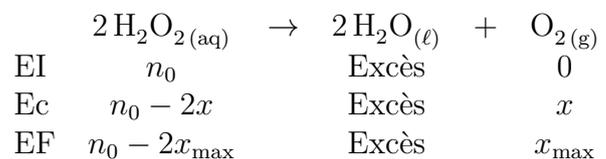
Il n'est pas possible de verser la totalité du volume total  $V_t = 50 \text{ mL}$  dans une cuve couramment utilisée en spectrophotométrie. On verse en général 3 ou 4 mL dans une cuve. Si le mélange a été bien homogénéisé, la réaction se déroule de la même façon dans la cuve que dans la solution restante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

$$n_0 = c_0 \times V_0$$

$$n_0 = 96 \times 10^{-3} \times 0,010$$

$$n_0 = 9,6 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,96 \text{ mmol}$$

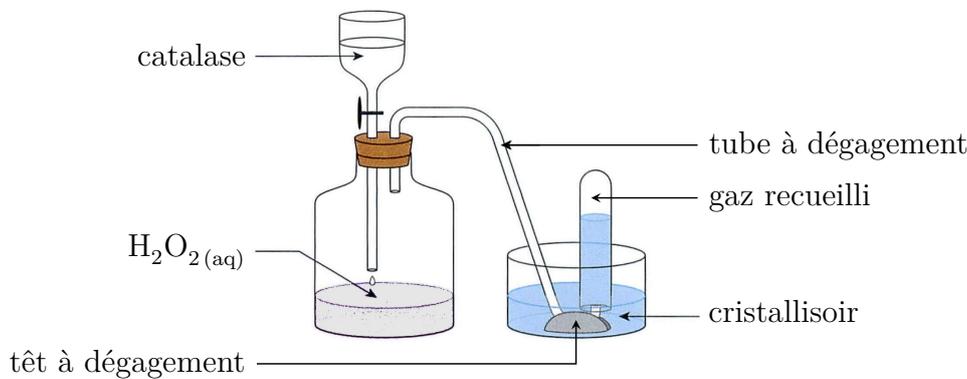


FIG. 1 – Montage de recueillement d'un gaz par déplacement d'eau.

D'après J.-P. DURANDEAU et coll., *Sciences Physiques 5<sup>e</sup>/4<sup>e</sup>*, 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.

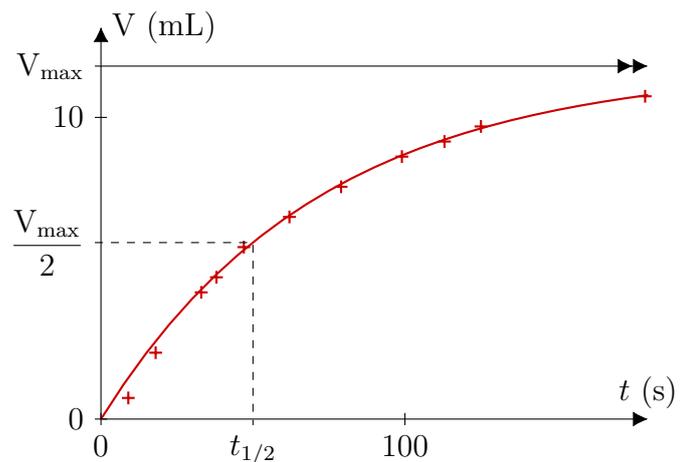
Par conséquent, au temps de demi-réaction, l'avancement  $x$  de la réaction a la moitié de sa valeur maximale (remarquez bien les notations  $x(t)$  pour l'avancement  $x$  fonction du temps  $t$ ) :

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

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 :

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

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

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.