

Corrigé TP 7 = Cinétique

Hydrolyse de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$

1) $v = k_0 [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma$

← notation limitée car H_2O = solvant ici

$v \approx k [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]^\alpha$ avec $k = k_0 [\text{H}_2\text{O}]_0^\beta [\text{H}_3\text{O}^+]_0^\gamma$

car excès d'eau en solution aqueuse (eau = solvant)
 + excès de H_3O^+ si solution acide concentrée $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0$
 (dégenérescence de l'ordre)

2) $v = - \frac{d[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ (ordre 1 supposé)

$$\Rightarrow \int_{c_0}^{[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]} \frac{d[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]} = \int_{t=0}^t -k dt$$

$$\Rightarrow \ln [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] - \ln c_0 = -k(t-0)$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] = c_0 \exp(-kt)$$

3) suivi par titrages de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ sur des prélèvements à différents temps avec des trompes

- suivi conductimétrique car espèces chargées.

- suivi spectrophotométrique car espèce colorée.

4) à $t=0 \rightarrow$ bande d'absorption maximale à $\lambda_{\text{max}} \approx 510 \text{ nm}$ liée à la concentration de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$

↳ puis évolution de cette absorbance selon la diminution de $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ au cours de la réaction sans absorbance des produits. ($A \rightarrow 0$ pour $t \rightarrow \infty$) $\Rightarrow$ suivi cinétique par spectro bien adapté.

$$5) \quad T = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} \quad \left[A = -\log T = \log \frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}} \right]$$

avec $I_{0\lambda}$: intensité incidente à λ

$I_{t\lambda}$: intensité transmise après passage dans la cuve à λ .

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i l c_i$$

valable pour solutions diluées sinon formation d'agréats (diffusion + absorbance $\neq$) et intensité transmise trop faible qui sature le spectrophotomètre (A trop forte pour détecteur pas assez sensible)

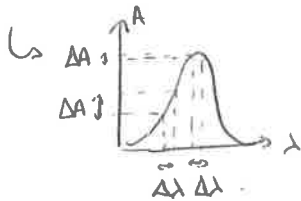
6) On se place à $\lambda_{\max} \approx 510 \text{ nm}$ où seul $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ absorbe.

$$\hookrightarrow A = \sum l [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] = \epsilon l c_0 \exp(-kt)$$

$$\hookrightarrow \ln A = \ln(\epsilon l c_0) - kt$$

$\Rightarrow$ tracer $\ln A$ en fonction de t $\rightarrow$ régression linéaire avec modélisation par droite affine avec pende = $-k$ (pas besoin de connaître c_0)

* $\lambda_{\max}$ car sensibilité maximale et incertitude minimale sur l'absorbance.



* Bain thermostaté : pour fixer T car k dépend de T

* Protocole = se placer en excès d'acide en solution aqueuse. (solution HCl concentrée)

$\hookrightarrow$ placer le bécher dans le bain thermostaté à T fixée avec $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

$\hookrightarrow$ Ajout de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ à c_0 en déclenchant le chronomètre

$\hookrightarrow$ Faire des prélèvements à différents temps et mesurer directement A (dans cuve plastique car solution colorée aqueuse)

+ blanc précédemment fait avec le solvant

7) Arrhenius : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$\hookrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Réaliser l'expérience précédente à différentes températures à l'aide du bain thermostaté $\Rightarrow$ en déduire différents k selon T .

$\hookrightarrow$ tracer $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ $\rightarrow$ regression linéaire avec modélisation par droite affine $\rightarrow$ pente = $-\frac{E_a}{R}$ $\Rightarrow$ on en déduit E_a .

8) Evolution de la vitesse de réaction différente hors du réacteur car température différente $\Rightarrow$ ne pas réintroduire l'échantillon car la concentration de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ sera différente pour un même temps

