

La cinétique - Q5

Réduction des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ en ions $Fe(CN)_6^{4-}$ par la vitamine C

Equation bilan :



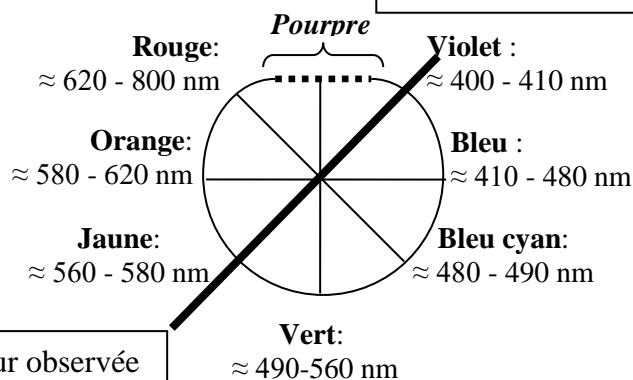
Suivi par spectrophotométrie :

$Fe(CN)_6^{3-}$ colorée \Rightarrow absorption dans le domaine du visible

$Fe(CN)_6^{3-}$ seule espèce colorée $A = \epsilon l [Fe(CN)_6^{3-}]$

► Cercle chromatique simplifié :

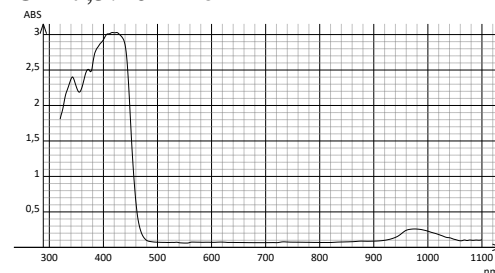
Couleur associée au maximum d'absorption



Détermination de λ_{max} :

spectre d'absorption (variation de A en fonction de λ)

Résultats expérimentaux : spectre réalisé à partir de la solution fournie $C = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$



Expression de A en fonction du temps

Nécessité d'exprimer $[Fe(CN)_6^{3-}]$ en fonction du temps :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} \quad \text{et} \quad v = k_H [AscH_2]^p [Fe(CN)_6^{3-}]^q$$

Conditions retenues : réactifs introduits en proportions stoechiométriques

$$\underline{-\frac{1}{2} \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = k_{app} [Fe(CN)_6^{3-}]^{p+q}}$$

$$k_{app} = 0,5^p k_H$$

x= avancement volumique de la réaction et $C_0 = [\text{AscH}_2]_0$

$$\frac{dx}{dt} = k'_{app} (C_0 - x)^{p+q} \quad [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 2C_0 - 2x \quad \mathbf{k'_{app} = 2^{p+q} k_{app}}$$

Résoudre l'équation différentielle : pour cela on peut faire des hypothèses sur la valeur de p+q

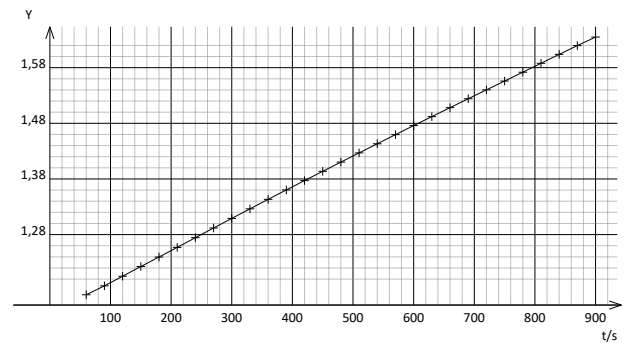
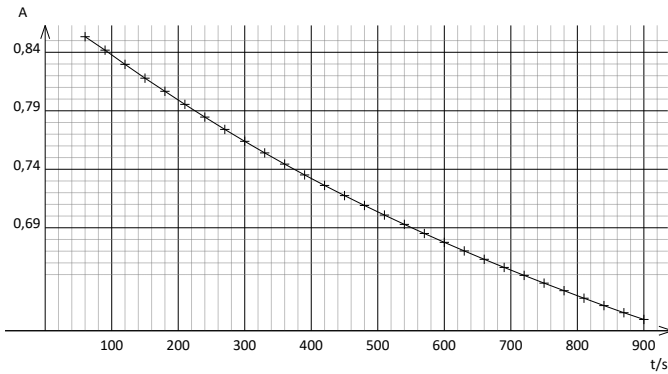
► Hypothèse : $p+q = 2$: $\frac{dx}{dt} = k'_{app} (C_0 - x)^2$, soit encore : $\frac{dx}{(C_0 - x)^2} = k'_{app} dt$

La résolution conduit alors sans difficulté à $\frac{1}{(C_0 - x)} - \frac{1}{C_0} = k'_{app} t$ ou $\frac{x}{(C_0 - x)} = k'_{app} t$

On introduit l'absorbance $A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 2 \epsilon l (C_0 - x)$ Soit $\frac{\epsilon l}{A} - \frac{\epsilon l}{A_0} = k'_{app} t$

$\frac{1}{A}$: fonction affine de t

Résultats



Modélisation

Ecart-type sur $Y = 2,460 \cdot 10^{-3}$

Intervalle de confiance à 95%

$a = (553 \pm 4) \cdot 10^{-6} / s$

$b = (1,1420 \pm 0,0020)$

$Y = at + b$

Suivi potentiométrique

Le potentiel de la solution s'identifie – à l'équilibre- au potentiel d'un couple redox présent dans la solution

$$\text{Ainsi : } E_{\text{solution}} = E_{\text{Fe}} \quad \text{et } E_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{2C_0 - 2x}{2x}\right) = E^{\circ}_{\text{Fe}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_0 - x}{x}\right) = E^{\circ}_{\text{Fe}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{k'_{\text{app}} t}\right)$$

Au niveau des mesures , on ne peut que mesurer une ddp entre une électrode indicatrice et une électrode de référence .

L'unique électrode de référence présente au labo est l'électrode au calomel saturé pour laquelle $E = 0,25\text{V}$

On pose $U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$

$$U = E^{\circ}_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{2C_0 - 2x}{2x}\right) = E^{\circ}_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_0 - x}{x}\right) = E^{\circ}_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{k'_{\text{app}} t}\right)$$

$$U = E^{\circ}_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} - \frac{RT}{F} \ln(k'_{\text{app}}) - \frac{RT}{F} \ln(t)$$

U est une fonction affine de Ln(t)