

Proposition

de correction P.F. Ravet, relecture B. Delattre – lycée Pasteur – Neuilly sur Seine

D.1. Sans préjuger de la structure du cristal : estimation de la distance entre les noyaux : (le nombre d'atome par mètre cube est en d3)

INCORPORER Equation.3

INCORPORER Equation.3

remarques :

- le calcul ci-dessus correspond en fait à un agencement cubique simple des atomes (le plus intuitif en l'absence d'informations ?)

- structure cubique centrée d'où INCORPORER Equation.3 , a paramètre de la maille cubique vérifiant

INCORPORER Equation.3

INCORPORER Equation.3

D.2. Fe[Z = 26] : 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d6

4e période (4e ligne) ; (6+2) = 8e colonne du tableau à 18 colonnes.

D.3. Fe13+ (Z=26) possède 13 électrons : isoélectronique de l'atome d'aluminium Al (Z = 13) ;

Le cortège électronique est identique, mais la charge du noyau est deux fois plus grande dans le cas de Fe3+ : les électrons sont davantage attirés par le noyau, et Fe13+ présente le plus petit rayon (Al présente le plus grand rayon).

D.4.

Cr(4s1 3d5) (Cr2+(4s0 3d4) + 2 e-

Mn(4s2 3d5) (Mn2+(4s0 3d5) + 2 e-

Fe(4s2 3d6) (Fe2+(4s0 3d6) + 2 e-

On peut invoquer une stabilité particulière de la configuration présentant la sous couche 3d demi remplie associée à une couche n = 4 vide pour Mn2+.

E.1. Fe2+ + Ce4+ = Fe3+ + Ce3+

Quantité d'électricité échangée pour un avancement de 1 mole (1 mole d'avancement correspond à 1 mole d'électrons échangés ici) :

$Q = 1(e)(N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} [C \cdot mol^{-1}]) (6,02 \cdot 10^{23} [mol^{-1}]) = 9,6 \cdot 10^4 C$

$Q = 1 \cdot 10^5 C$ compte tenu du nombre de chiffre(s) significatif(s) de l'énoncé (1 mole, et non 1,0 mole)

Si on craint les représailles, dans le doute on encadrera :

$Q = 1(e)(N_A = 9,6 \cdot 10^4 C$

E.2. à l'équilibre lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions du mélange stœchiométrique :

[Fe3+]équil à l'équiv = [Ce3+] équil à l'équiv et [Fe2+] équil à l'équiv = [Ce4+] équil à l'équiv

INCORPORER Equation.3

INCORPORER Equation.3

Par unicité du potentiel à l'équilibre : $E_1 = E_2$ et $E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)$ soit pour Eéq :

INCORPORER Equation.3

INCORPORER Equation.3

E.3. à l'équilibre $E_1 = E_2$ soit à 25°C :

INCORPORER Equation.3

d'où INCORPORER Equation.3

on va dire « la constante est grande, on a de grandes chances d'avoir une réaction quasi totale » (avec une stœchiométrie 1/1 (1/1, cela risque de bien marcher ; pour voir que le dosage est effectif à plus de 99% à l'équivalence (ce qui nous intéresse pour un titrage), voir question E.4.2)

E.4.1.

On mesure

$$E' = E_{Pt} - EECS$$

L'énoncé écrit ensuite

« potentiel E' »,

que l'on peut lire

« différence de potentiel »

ou encore

« potentiel de l'électrode de Pt

par rapport à l'ECS »

$$E.4.2. E'(y=1) = E_{eq} - EECS = 1,245 - 0,25 = 0,995 \text{ V}$$

? « en déduire » ?

à l'équilibre lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions du mélange stœchiométrique :

$[Fe^{3+}]_{eq} = [Ce^{3+}]_{eq}$ et $[Fe^{2+}]_{eq} = [Ce^{4+}]_{eq}$

donc en utilisant la constante K du E.3. : INCORPORER Equation.3

d'où INCORPORER Equation.3

et donc $[Fe^{3+}]_{eq} = [Fe^{2+}]_0$ au centième de millionième près. (je nomme $[Fe^{2+}]_0$ la concentration qu'aurait la solution si la réaction de titrage n'avait pas lieu (donc $a/(2(V_0))$, et non a/V_0) ; en effet ce qui intéresse ici est sûrement le taux de réactif non consommé à l'équivalence, donc nFe^{II} restant à l'équivalence/ nFe^{II} introduit)

Finalement INCORPORER Equation.3 : le dosage est effectif à plus de 99,99999(87) %

Remarques :

α. on peut aussi écrire (mais je ne vois pas pourquoi « déduire de E' » ...)

$$E_{eq} = \frac{1}{2} (E^{\circ 1} + E^{\circ 2}) = E^{\circ 2} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \text{ d'où } ([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}])_{eq} = 10^{(E^{\circ 2} - E^{\circ 1})/2} = 1,2 \cdot 10^{-8}$$

β. on pouvait bien sûr résoudre

INCORPORER Equation.3

et trouver

INCORPORER Equation.3

E.4.3.

$$\text{Pour } y = 2 : [Ce^{4+}] = [Ce^{3+}] \text{ et } E' = E^{\circ 1} - EECS = 1,72 - 0,25 = 1,47 \text{ V}$$

(bien sûr, on ne lira jamais cette valeur expérimentalement à cause d'un potentiel mixte)

$$\text{Pour } y = 1/2 : [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] \text{ et } E' = E^{\circ 2} - EECS = 0,77 - 0,25 = 0,52 \text{ V}$$

E.4.4. Le saut de potentiel est très marqué (quand $y = 0,999$, il reste encore 1%0 de FeII non consommé, et E' est de l'ordre de $E^{\circ} + 0,06 \log(1000/1) - EECS = 0,89 - 0,25 = 0,74$ V, loin des 1,0 V à l'équivalence) : la brusque variation de potentiel correspond à l'équivalence, qui correspond à une consommation effective de plus de 99,99999(87)% du réactif à doser : la courbe permet un dosage précis.

E.5.

$Fe^{3+} + SO_4^{2-} = Fe(SO_4)^+$ INCORPORER Equation.3

Pour $y = 1/2$, l'énoncé précise : $[SO_4^{2-}] = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ :

Donc $[Fe(SO_4)^+] = 101,85[Fe^{3+}]$

(soit 70 : $Fe(SO_4)^+$ pour 1 : Fe^{3+})

en négligeant $[Fe^{3+}]$, sachant que l'on se place à la demi équivalence

($n(Fe^{III})_{total} = a/2$ ($n(Fe(SO_4)^+) + n(Fe^{3+})$), et $n(Fe^{2+})_{total} = a/2$), il vient :

$E'(y=1/2) = E^{\circ} - EECS = E^{\circ} + 0,06 \log[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] - EECS$

INCORPORER Equation.3

INCORPORER Equation.3

$E'(y=1/2) = E^{\circ} - EECS = 0,41$ V : on retrouve la valeur de 0,42 V mesurée.

Remarques :

α. on aurait pu faire un calcul plus 'complet' en ne négligeant pas 1 devant 70 ... :

à la demi équivalence :

$a/2 = n(Fe(SO_4)^+) + n(Fe^{3+}) = n(Fe^{3+})((10 + 1,85 + 1)$

... d'où

INCORPORER Equation.3

(identique (0,4086 V ici contre 0,409 précédemment))

β. On peut toujours se poser la question de savoir si à la demi équivalence, la transformation est effectivement à demi avancée (ici la constante est grande, on se doute que oui) :

(tableau en mol) $Fe^{2+} + Ce^{IV} + SO_4^{2-} = Fe(SO_4)^+ + Ce^{III}$ $K' = K/KD = 4,8.10^{19}$.

Solution équivalente $a/2$ 0 $a/2$ $a/2$

équilibre $a/2 - \xi$ $-\xi$ 10^{-2} ($V_{solution}$ $a/2 + \xi$ $a/2 + \xi$

(bien sûr, $\xi < 0$) ; en supposant $|\xi| \ll a/2$, il vient :

$-\xi = (a/2) \left((KD/K) / 10^{-2} = 2,1.10^{-18}((a/2) \right)$ qui est bien négligeable devant $a/2$: la transformation est bien demi-avancée à la demi équivalence.

F.1. $Fe^{3+} + I^- = Fe^{2+} + 1/2 I_2$

INCORPORER Equation.3

F.2. INCORPORER Equation.3

k est usuellement en s⁻¹ .mol^{1-(a+b)}.L^{(a+b)-1}

F.3.

La dilution sert de 'trempe chimique' (diminution de la vitesse de réaction par dilution) seulement si $(a+b) > 0$

Remarque :

si $(a+b) = 0$, la dilution ne modifie pas la cinétique ;

si $(a+b) < 0$, la dilution favorise la cinétique (personnellement je ne connais pas d'exemple correspondant)

F.4. $x(t)/t$ représente la vitesse moyenne entre la date $t = 0$ et la date t .

Lorsque la concentration en réactifs diminue à cause de l'avancement de la réaction, avec la loi cinétique proposée et si $(a+b) > 0$, il est normal de voir diminuer la vitesse moyenne de réaction.

Graphes $x(t)/t = f(t)$, t en s, $x(t)/t$ en $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$:

On estime avec l'ordonnée à l'origine

$$(dx/dt)_0 = 0,225 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

F.5.

On peut prendre le temps de perdre son temps à tracer $\ln(v_0) = f(\ln[\text{Fe}^{3+}]_0)$

pour les 3 premiers points : (c_0 étant identique : $\ln v_0 = a(\ln([\text{Fe}^{3+}]_0) + \text{cst}$

On en déduit la valeur de a : $a = 1$

On devait bien sûr utiliser l'indication de l'énoncé : a est entier.

En regardant le tableau de valeurs (les 3 premiers triplets), la vitesse initiale double quand la concentration en Fe^{3+} double, c_0 étant fixé : donc $a = 1$ (a entier)

De même en multipliant par 3 la valeur de c_0 , avec $[\text{Fe}^{3+}]$ fixé ($2 \mu\text{mol.L}^{-1}$), on observe que v_0 est multipliée par un facteur $52/5,7 = 9,1 = 32$, donc $b = 2$ (b entier)

On pouvait aussi proposer la régression linéaire

$\ln(v_0/[\text{Fe}^{3+}]_0) = f(\ln c_0)$ de pente b (on connaît maintenant $a = 1$) :

On trouve $b = 2$ (fallait être aveugle pour pas le voir)

F.6. on trace $v_0 = f([\text{Fe}^{3+}]_0)$, de pente k :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 (\mu\text{mol.L}^{-1}) \quad 8163272144512 \quad v_0 (\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad 5.711.122.55299354$$

On déduit $k = 0,69 \text{ L}^2.(\mu\text{mol})^{-2}.\text{s}^{-1}$

F.7. L'équation s'écrit INCORPORER Equation.3 soit INCORPORER Equation.3 que l'on intègre entre $t = 0$ et t :

INCORPORER Equation.3

soit INCORPORER Equation.3

relation entre le temps de demi réaction et τ : INCORPORER Equation.3 donc INCORPORER Equation.3