

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
MODULE : SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE
TRAVAUX DIRIGÉS - SÉRIE N° 2

Il est demandé aux étudiants (es) de faire preuve d'assiduité et de préparer les exercices avant de venir en séance

" Le hasard ne favorise que les esprits préparés ..."
Louis Pasteur Chimiste et Physicien Français du *XIX^e* siècle

EXO 1

Nous avons suivi par UV-Vis la cinétique de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et une solution de l'iodure de potassium (KI). La réaction fait intervenir deux couples d'oxydo-réduction (H_2O_2/H_2O) et (I_2/I^-). Les étapes du suivi temporel sont :

1. Mesurer le spectre $A = f(\lambda)$ de la solution de I_2 de concentration $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Le but est de déterminer la longueur d'onde de travail (λ_{max}).
2. Mélanger, dans un bécher, 15 mL d'une solution de KI (10^{-1} mol/L) et 10 mL d'une solution de H_2SO_4 (2 mol/L).
3. Mesurer la ligne de base (le blanc) de la solution de KI .
4. Introduire les différents paramètres de la séquence cinétique (durée de la mesure, intervalle de mesure Δt ... etc).
5. Ajouter dans le mélange précédent, 2 mL de l'eau oxygénée de concentration 10^{-2} mol/L . Agiter soigneusement puis introduire le mélange dans la cuve. Cette dernière est immédiatement insérée dans le puits de cuve du spectrophotomètre.
6. Démarrer l'enregistrement de la courbe de $A = f(t)$, **voir le tableau ci-dessous**.

En assumant une réaction de pseudo-premier ordre, la cinétique de la réaction est modélisée par l'équation suivante :

$$A(t) = A_0 + (A_\infty - A_0) \exp(kt) \quad (1)$$

Avec, $A(t)$: absorbance à l'instant t , A_0 : absorbance initiale $A_0 = A(t = 0)$, A_∞ : absorbance à $t \rightarrow \infty$ $A_\infty = A(t \rightarrow \infty)$, k : taux de réaction de pseudo-premier ordre et t : temps de la réaction.

1. Établir, de manière détaillée, le tableau d'avancement de la réaction. Quels sont les réactifs limitant et en excès ? Quelle est l'espèce chimique suivie ?
2. Quelle est la durée de la réaction mise en œuvre ? Quel est le rôle des ions H^+ ?
3. Exprimer l'avancement $x(t)$ de la réaction avec la loi de Beer-Lambert.
4. Tracer la courbe cinétique $x = f(t)$. Commenter le graphique.
5. Donner graphiquement la valeur de l'absorbance quand la réaction n'évolue plus.
6. Comparer les x_{max} théorique et expérimental. Commenter.
7. Déterminer graphiquement et analytiquement le temps de demi-réaction.

TABLE 1 – Résultats de la cinétique

Temps (s)	$A(t)$ (u.a.)	$A(t) - A_0$ (u.a.)	$\log(A(t) - A_0)$ (u.a.)
0	0,0200	0,0000	-Inf
140	0,4800	0,4600	-0,7765
280	0,6600	0,6400	-0,4462
420	0,7200	0,7000	-0,3566
560	0,7800	0,7600	-0,2744
700	0,8600	0,8400	-0,1743
840	0,9100	0,8900	-0,1165
980	0,9700	0,9500	-0,0512
1120	1,0400	1,0200	0,0198
1260	1,1000	1,0800	0,0769
1400	1,1400	1,1200	0,1133
1540	1,1700	1,1500	0,1397
1680	1,2000	1,1800	0,1655
1820	1,2300	1,2100	0,1906
1960	1,2400	1,2200	0,1988
2100	1,2500	1,2300	0,2070

8. Calculer, par la méthode graphique, la vitesse de la réaction à la date $t = 8 \text{ min}$.
Comment évolue cette vitesse au cours de l'avancement de la réaction ? Justifier votre réponse.

EXO 2

Nous souhaitons déterminer une courbe d'étalonnage avec cinq solutions d'acide acétylsalicylique ayant les concentrations : 0.06 mg/mL, 0.08 mg/mL, 0.09 mg/mL, 0.11 mg/mL et 0.13 mg/mL. Le tableau ci-dessous regroupe les absorbances enregistrées à $\lambda = 274 \text{ nm}$.

TABLE 2 – Absorbances à $\lambda = 274 \text{ nm}$

Concentration (mg/mL)	Absorbance (u.a.)
Étalon 1 (c_1)	0.295
Étalon 2 (c_2)	0.372
Étalon 3 (c_3)	0.418
Étalon 4 (c_4)	0.507
Étalon 5 (c_5)	0.598

1. Calculer la sensibilité de la méthode.
2. Calculer la limite de détection standard.
3. Calculer la limite de quantification standard.

On donne : $s_b = 1.15 \cdot 10^{-3}$ (u.a.)