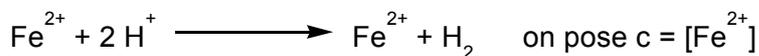


CINETIQUE DE DISSOLUTION DES CLOUS EN FER

1) Principe



On suppose que les clous en fer s'entourent d'une couche de Fe^{2+} à concentration constante, notée c_{surf} en un temps très court. La concentration en ions Fe^{2+} dans la solution est donc régie par un phénomène de diffusion.

Écrivons la loi de Fick : $\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(c)$

Soit dn le nombre d'ions Fe^{2+} passant en solution pendant le temps dt et S la surface des clous :

$$\frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = -D \frac{c - c_{\text{surf}}}{d} \quad d \text{ étant l'épaisseur de la couche de diffusion de } \text{Fe}^{2+}$$

$$\text{Or si } V \text{ est le volume de la solution: } \frac{dn}{dt} = V \frac{dc}{dt} \text{ . D'où : } \frac{V}{S} \frac{dc}{dt} = -D \frac{c - c_{\text{surf}}}{d}$$

- Intégrer cette équation différentielle.
- Que devient-elle dans le cas où t est petit, ou, ce qui revient au même, si $c \approx 0$?
- On se place dans ce dernier cas (c voisin de 0). Quelle quantité convient-il de tracer en fonction du temps pour obtenir une droite ?

2) Mode opératoire

On commencera par déterminer la longueur d'onde de travail. Pour ce faire on tracera le spectre d'absorption du complexe :

- On dispose d'une solution 0,1 M en HCl et 1,0 M en NaCl.
- On détermine c par spectrophotométrie: on oxyde le fer(II) en fer(III), on rajoute des ions thiocyanates et on mesure la concentration du complexe coloré qui se forme.

Introduire n clous soigneusement dégraissés à l'acétone dans un bécher ($n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$). Si les clous sont rouillés commencer par les décaper à la toile émeri. On dispose le bécher sur une agitation magnétique (le clou est son propre agitateur). La vitesse d'agitation doit être la même pour toutes les expériences. Verser 100 mL de solution et déclencher le chronomètre. Prélever 2ml de solution à la pipette toutes les minutes, les mettre dans un tube à essais, ajouter 4 gouttes d'eau de brome puis après 2 à 3 min, 3 gouttes de thiocyanate .

Mesurer D en fonction du temps pour la longueur d'onde choisie.

Attention: pour obtenir des résultats corrects il est nécessaire d'avoir des conditions bien reproductibles. On veillera donc à mesurer le volume prélevé avec une pipette, les solutions de brome et de thiocyanate seront introduites avec toujours le même compte-goutte. Enfin les solutions de brome s'éventent très rapidement; on veillera donc à refermer le flacon sitôt après usage. On rappelle également qu'il ne sert à rien de mesurer un volume avec précaution si c'est pour l'introduire dans un récipient sale ou mouillé !

3) Exploitation

Quel est le rôle de l'eau de brome ? Écrire la réaction mise en jeu. Pour répondre à cette question, on aura intérêt à tracer le diagramme potentiel pH du fer sur lequel on superposera celui du brome.

Montrer que l'on a $A=k.t$. Donner l'expression de k . Cette loi trouvée vous semble-t-elle vérifiée expérimentalement ? Quelles sont les causes d'erreurs possibles dans cette manipulation ?

Tracer k en fonction de n . Conclusion ?

Rechercher dans le Hand-Book la valeur du coefficient de diffusion de l'ion Fe^{2+} en solution aqueuse. Énoncer la loi de Beer-Lambert. À partir du spectre du complexe, déterminer son absorptivité. À l'aide d'un pied à coulisse mesurer la surface du clou. Peut-on, à partir de là, calculer une valeur pour k ?