

PCSI 2018/2019

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

I) Analyse d'un alliage au manganèse

A) Réalisation préalable d'une droite d'étalonnage

1) La solution (S0) est une « solution de permanganate de potassium $K(MnO_4)$ », qui est un solide ionique. Cela signifie que cette solution a été obtenue en dissolvant totalement ce solide ionique dans de l'eau, selon l'équation de dissolution : $K(MnO_4)_{(s)} \rightarrow K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$.

D'après cette équation de dissolution, la quantité de chaque ion dans la solution est égale à la quantité de $K(MnO_4)$ que l'on a dissous. En conclusion :

La solution (S0) contient les solutés $K^+_{(aq)}$ et $MnO_4^-_{(aq)}$, chacun à la concentration C_0 :

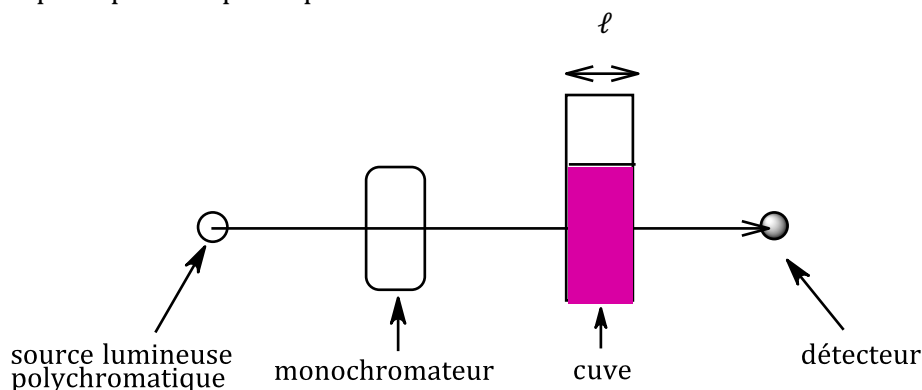
$$[K^+_{(aq)}] = [MnO_4^-_{(aq)}] = C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) On doit préparer un volume $V_f = 100 \text{ mL}$ de solution fille de concentration C . Il faut donc qu'elle contienne $n = CV_f$ de $K(MnO_4)$ dissous. Cette quantité est prélevée dans un volume V_p de solution mère de concentration C_0 , qui vérifie donc : $V_p = \frac{n}{C_0} = \frac{CV_f}{C_0} = 20,0 \text{ mL}$.

Protocole :

- On prélève 20,0 mL de solution mère (S0) au moyen d'une **pipette jaugée** (préalablement rincée avec la solution (S0)).
- On introduit ce prélèvement dans une **fiolle jaugée** de 100 mL (préalablement rincée à l'eau distillée).
- On ajoute de l'eau distillée dans la fiolle en plusieurs fois, en agitant entre chaque ajout.
- On fait la mise au trait et on ajoute une dernière fois pour obtenir une solution uniforme.

3) Schéma de principe d'un spectrophotomètre :



Pour mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée :

- On règle cette longueur d'onde grâce au monochromateur ;
- On « **fait le blanc** », c'est-à-dire qu'on remplit la cuve uniquement de solvant, on l'introduit dans l'appareil : celui-ci mesure alors le flux énergétique Φ_0 arrivant sur le détecteur ;
- On remplit la cuve de la solution à analyser, on l'introduit dans l'appareil : celui-ci mesure alors le flux énergétique Φ arrivant sur le détecteur.

L'appareil affiche alors l'absorbance, **définie** par :

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

4) D'après la figure 2, la longueur d'onde choisie pour l'étude de l'ion permanganate correspond à celle où **son absorbance est la plus élevée** : $\lambda = \lambda_{max} = 520 \text{ nm}$ (mais avec une faible précision car le spectre est pris avec un pas de longueur d'onde de 10 nm).

Ce choix présente deux avantages :

- il permet d'avoir des mesures les plus sensibles possible (détecter de faibles concentrations par une absorbance suffisamment grande) ;
- il permet de minimiser l'incertitude sur l'absorbance liée à l'incertitude sur la longueur d'onde, car $\frac{dA}{d\lambda} = 0$ sur un maximum d'absorbance.

5) D'après la loi de Beer-Lambert, en notant ϵ le coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate à $\lambda = 520 \text{ nm}$, l'absorbance suit la relation :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

Or, comme on l'a dit à la question 1, la concentration du soluté MnO_4^- est égale à la concentration C de la solution de permanganate de potassium, donc :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C$$

6) On introduit les données du tableau de valeurs ($C_i; A_i$) dans une calculatrice et on obtient les résultats de la régression linéaire suivants :

$$\begin{aligned} \text{Coefficient directeur : } a &= 2121 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \text{Ordonnée à l'origine : } b &= 1,38 \cdot 10^{-4} \\ \text{Coefficient de corrélation : } R &= 0,99986 \end{aligned}$$

7) La droite de régression, dont on vient de déterminer l'équation, a été tracée figure 1. On constate que tous les points sont très proches de cette droite, on ne distingue pas de courbure, le nombre de points (7) est significatif statistiquement, et le coefficient de corrélation est très bon (presque quatre « 9 »). De plus, l'ordonnée à l'origine $b = 1,38 \cdot 10^{-4}$ a une valeur très faible, très inférieure à la précision des mesures d'absorbance données dans le tableau de valeurs.

Toutes ces constatations amènent à conclure :

La loi de Beer-Lambert est très bien vérifiée. L'absorbance est proportionnelle à la concentration.

En assimilant la loi modèle $A = \epsilon \cdot \ell \cdot C$ à la droite de régression, on trouve :

$$\epsilon \cdot \ell = a$$

Donc, sachant que la longueur de la cuve est $\ell = 1,000 \text{ cm}$:

$$\epsilon = \frac{a}{\ell} = 2121 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

B) Préparation d'une solution diluée d'acide nitrique

8) Soit un volume V_s de solution, de masse m_s . La masse volumique de cette solution, de valeur donnée $\rho_s = 1,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, s'exprime :

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s}$$

La masse d'acide nitrique dissoute dans cette solution représente 60% de m_s , ce qui correspond à une quantité de matière :

$$n_{\text{HNO}_3} = \frac{0,60 \cdot m_s}{M} = \frac{0,60 \cdot \rho_s \cdot V_s}{M}$$

D'où la concentration molaire de la solution :

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_s} = \frac{0,60 \cdot \rho_s}{M} = 12,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La solution d'acide nitrique à 60% a une concentration $C_{\text{HNO}_3} = 12,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

9) Par définition, le facteur de dilution est le facteur par lequel on divise la concentration de la solution mère pour obtenir la solution fille, soit :

$$f = \frac{C(\text{HNO}_3)}{C_1} \approx 10$$

On dilue 10 fois la solution commerciale pour obtenir la solution de concentration C_1 .

C) Analyse de l'alliage

10) Si on fait l'hypothèse qu'une rupture d'équilibre a lieu, alors il faut vérifier que le quotient réactionnel est nécessairement encore inférieur à K° au moment où cette rupture se produit, c'est-à-dire au moment où l'avancement atteint ξ_{max} .

On réalise donc un bilan de matière pour la réaction (R1) pour $\xi = \xi_{max}$:

	Mn(s)	H ⁺ _(aq)	Mn ²⁺ _(aq)	H ₂ (g)
Quantités apportées	n_0	$C_1 V_1 \gg 2n_0$	0	0
Quantités si $\xi = \xi_{max} = n_0$	0	$C_1 V_1 - 2n_0 \approx C_1 V_1$ car grand excès	n_0	n_0

Pour calculer le quotient réactionnel Q_{max} , il faut connaître l'activité des quatre constituants de l'équation à la rupture de l'équilibre :

- le manganèse est un solide pur : $a_{\text{Mn(s)}} = 1$;
- les ions H⁺ n'ont quasiment pas changé de concentration, car ils étaient en grand excès ; si on admet qu'on peut encore assimiler activité et concentration malgré la concentration élevée, on peut estimer : $a_{\text{H}^+(\text{aq})} \approx \frac{C_1}{c^\circ} = 1,3$;
- le gaz dihydrogène se libère sous forme de bulles de gaz pur dans la solution, à la pression du laboratoire voisine de $p^\circ = 1 \text{ bar}$, donc : $a_{\text{H}_2(\text{g})} \approx \frac{p}{p^\circ} = 1$;
- on ne peut pas calculer numériquement la concentration de Mn²⁺ car on ne connaît pas la valeur de n_0 à ce stade. On sait en revanche que $C_1 V_1 \gg 2n_0$, car l'acide nitrique était un grand excès, donc on peut majorer : $[\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}] = \frac{n_0}{V_1} \ll \frac{C_1}{2} = 0,65 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Donc $a_{\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}} = \frac{[\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}]}{c^\circ} \ll 0,65$.

On peut maintenant calculer, ou plutôt majorer, le quotient réactionnel à la rupture d'équilibre :

$$Q_{max} = \frac{a_{\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}} a_{\text{H}_2(\text{g})}}{a_{\text{Mn(s)}} a_{\text{H}^+(\text{aq})}^2} \ll \frac{0,65 \times 1}{1 \times 1,3^2} = 0,4$$

Or $K^\circ_1 = 10^{+40,2} \gg 0,4$, ce qui démontre que $Q_{max} < K^\circ_1$: **l'équilibre chimique ne peut être atteint lorsque la dernière trace de manganèse disparaît.**

La réaction (R1) conduit nécessairement à une rupture d'équilibre, c'est-à-dire à la disparition totale du manganèse.

11) À la différence de la question précédente, les ions Mn^{2+} ne peuvent pas disparaître totalement car le constituant $Mn^{2+}_{(aq)}$ est un soluté. En effet, le quotient réactionnel de (R2) s'exprime par :

$$Q = \frac{a_{MnO_4^-}^2 a_{IO_3^-}^5 a_{H^+}^6}{a_{Mn^{2+}}^2 a_{IO_4^-}^5 a_{H_2O}^3} \approx \frac{[MnO_4^-]^2 [IO_3^-]^5 [H^+]^6}{[Mn^{2+}]^2 [IO_4^-]^5 c^{o6}}$$

Lorsque la réaction devient quantitative, il est impossible que $[Mn^{2+}]$ s'annule. En effet, Q tendrait vers $+\infty$ si $[Mn^{2+}]$ tendait vers 0, ce qui est impossible sans que Q atteigne la valeur K^o_2 .

La réaction (R2) est quasi-totale.

12) On utilise les résultats de la partie A sur la droite d'étalonnage pour déduire la concentration en ions permanganate dans la solution (S) :

$$[MnO_4^-]_S = \frac{A_S}{\epsilon \ell} = 7,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

D'où la quantité de matière correspondante :

$$n_{(MnO_4^-)_S} = [MnO_4^-]_S \times V_S = 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Or d'après le protocole, **l'intégralité du manganèse qui se trouvait dans l'échantillon de poudre d'alliage du départ se retrouve nécessairement dans la solution (S) à la fin sous forme d'ions permanganate**, puisque les réactions (R1) et (R2) ont été quantitatives. On en déduit que l'échantillon contenait une quantité de manganèse :

$$n_{Mn} = n_{(MnO_4^-)_S} = 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Pour calculer la teneur massique en manganèse de l'alliage, il suffit de rapporter la masse de manganèse $m_{Mn} = n_{Mn} M(Mn)$ à la masse m_0 de l'échantillon, soit :

$$w_{Mn} = \frac{n_{Mn} M(Mn)}{m_0} = 7,8 \cdot 10^{-4}$$

L'alliage étudié a une teneur massique en manganèse de 0,078%.

13) On réalise un bilan de matière de la réaction (R2) dans l'hypothèse où elle est quantitative, puis on calcule la quantité résiduelle d'ions Mn^{2+} pour vérifier qu'elle est bien négligeable.

Quantité apportée de periodate de potassium $K(IO_4)$: $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Comme il s'agit d'un solide ionique se dissolvant en $K(IO_4)_{(s)} \rightarrow K^+_{(aq)} + IO_4^-_{(aq)}$, il s'agit également de la quantité apportée en ions periodate.

D'où le tableau :

	$Mn^{2+}_{(aq)}$	$IO_4^-_{(aq)}$	$MnO_4^-_{(aq)}$	$IO_3^-_{(aq)}$	$H^+_{(aq)}$
Apporté	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	0	0	grand excès
État final	traces	$8,7 \cdot 10^{-3} - \frac{5}{2} \cdot 1,42 \cdot 10^{-5}$ $\approx 8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$\frac{5}{2} \times 1,42 \cdot 10^{-5}$ $= 3,5 \cdot 10^{-5}$	grand excès

quantités de matière en mol

Comme montré à la question 11, on sait que la réaction (R2) conduit nécessairement à un état d'équilibre chimique, on peut donc appliquer la loi de Guldberg et Waage à l'état final :

$$Q_{eq} = \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{IO}_3^-]^5 [\text{H}^+]^6}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{IO}_4^-]^5 c^{o6}} = K^{\circ}_2$$

... ce qui permet de calculer la concentration résiduelle en ions Mn^{2+} :

$$[\text{Mn}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{IO}_3^-]^5 [\text{H}^+]^6}{K^{\circ}_2 [\text{IO}_4^-]^5 c^{o6}}} = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Remarque : pour le calcul précédent, les concentrations de MnO_4^- , IO_3^- et IO_4^- s'obtiennent en divisant les quantités dans l'état final figurant dans le tableau par le volume de la solution, voisin de $V_1 = 100 \text{ mL}$ et la concentration de H^+ est voisine de $C_1 = 1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

D'où la quantité résiduelle en ions Mn^{2+} :

$$n_{\text{Mn}^{2+},f} \approx [\text{Mn}^{2+}]V_1 \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

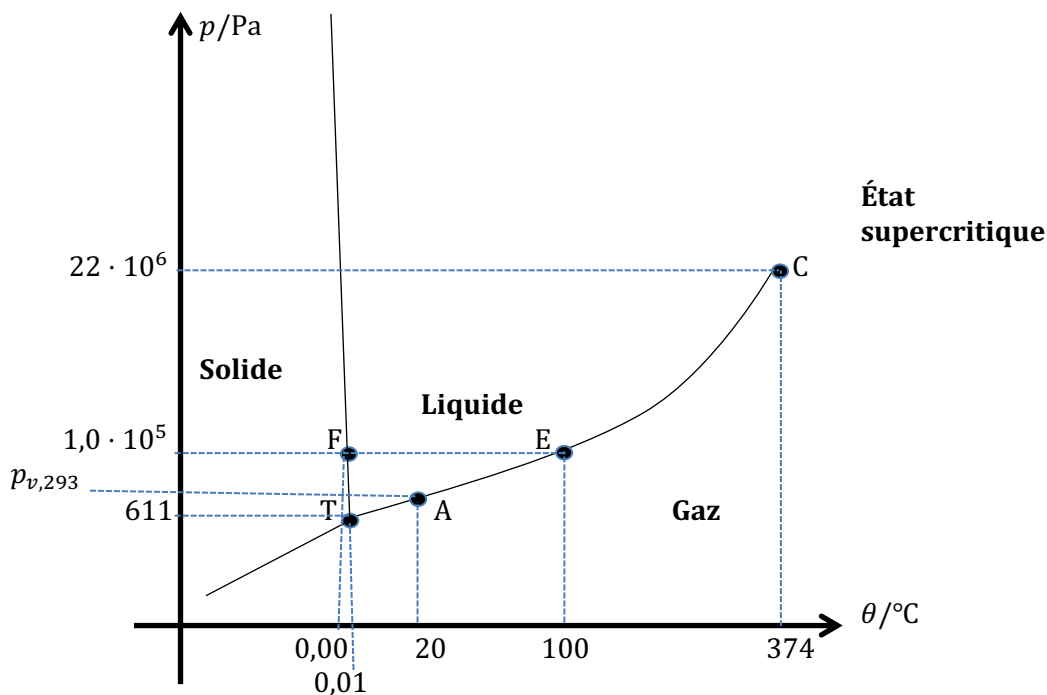
Cette quantité est bien infime devant la quantité initiale $1,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$, ce qui valide l'hypothèse.

La réaction (R2) était bien quasi-totale.

II) Décomposition de l'eau oxygénée

A) Évaporation de l'eau dans une éprouvette

1) Allure du diagramme de phases de l'eau :



2) Il y a de nombreuses applications envisagées en recherche pour l'eau supercritique, par exemple l'oxydation hydrothermale de polluants organiques. Mais ces applications ne sont pas encore développées à l'échelle industrielle, en raison des contraintes très fortes nécessaires pour atteindre l'état supercritique (pression supérieure à 220 bar et température supérieure à 374°C).

En revanche, le dioxyde de carbone supercritique ($\text{CO}_{2(sc)}$), que l'on peut obtenir à des pressions et températures plus raisonnables, est utilisé dans l'industrie, l'application la plus importante étant la décaféination du café.

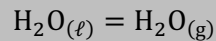
3) La pression de vapeur de l'eau à 293 K est la pression pour laquelle il y a **équilibre** entre l'eau liquide et l'eau gazeuse à 293 K. Il s'agit de l'ordonnée du point de la frontière Liquide/Gaz à l'abscisse

293 K = 20°C : **point A sur le diagramme de phases.**

Comme on le voit sur le diagramme, ce point A est compris entre les points T et E sur la frontière Liquide/Gaz, son ordonnée est donc **comprise entre $p_T = 611 \text{ Pa}$ et $p_E = 1,0 \text{ bar}$** . La seule valeur qui convienne parmi les valeurs proposées est donc $p_A = 23,4 \text{ mbar}$.

La pression de vapeur de l'eau à 293 K est : $p_{v,293} = 23,4 \text{ mbar}$.

4) L'évaporation de l'eau se symbolise par l'équation :



D'après la loi de Guldberg et Waage, la constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel lorsque la réaction a atteint l'équilibre chimique. Comme l'activité de l'eau liquide pure est égale à 1, on obtient :

$$K^\circ_{vap} = Q_{eq} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},eq}}{p^\circ}$$

Par définition, la pression d'équilibre de la vapeur d'eau en présence d'eau liquide est la pression de vapeur, donc, à $T = 293 \text{ K}$:

$$K^\circ_{vap} = \frac{p_{v,293}}{p^\circ} = 0,0234$$

5) L'air étant initialement sec, $p_{\text{H}_2\text{O},0} = 0$. On en déduit que le quotient réactionnel de la réaction d'évaporation est initialement nul :

$$Q_0 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},0}}{p^\circ} = 0$$

Donc $Q_0 < K^\circ_{vap}$: la réaction d'évaporation doit donc évoluer spontanément dans le sens direct, c'est-à-dire que **de l'eau liquide doit nécessairement s'évaporer.**

6) Dans l'hypothèse où il y a assez d'eau liquide pour saturer l'air en vapeur d'eau, autrement dit pour atteindre l'équilibre de la réaction d'évaporation, on sait qu'on aura dans l'état final :

$$p_{\text{H}_2\text{O},f} = p_{v,293} = 0,0234 \text{ bar}$$

Or pour des gaz parfaits, la pression totale dans une enceinte est égale à la somme des pressions partielles, soit ici :

$$p_f = p^\circ = p_{\text{H}_2\text{O},f} + p_{air,f}$$

On en déduit la pression partielle de l'air dans l'état final :

$$p_{air,f} = p^\circ - p_{\text{H}_2\text{O},f} = 0,9766 \text{ bar}$$

La quantité de matière d'air n_{air} n'a pas changé au cours de cette transformation. Initialement, le volume de gaz $V_i = 30 \text{ mL}$ ne contenait que de l'air, on avait donc :

$$p^\circ V_i = n_{air} RT$$

Dans l'état final, la phase gazeuse occupe le volume V_f ; on a alors la relation en pression partielle d'air :

$$p_{air,f} V_f = n_{air} RT$$

On en déduit :

$$p^\circ V_i = p_{air,f} V_f$$

D'où le volume final de la phase gazeuse :

$$V_f = V_i \times \frac{p^\circ}{p_{air,f}} = 30,72 \text{ mL}$$

Remarque : ce résultat n'a de sens que si on admet que le volume initial était connu avec une précision suffisante : $V_i = 30,00 \text{ mL}$. Sinon, on se contente de dire que le volume est multiplié par un facteur $\frac{p^\circ}{p_{air,f}} = 1,024$.

Le volume de la phase gazeuse n'a augmenté que de 2,4% lors de l'évaporation.

7) La quantité de matière d'eau nécessaire pour saturer la phase gazeuse de volume V_f en vapeur d'eau se calcule par application de la loi des gaz parfaits, sachant que la pression partielle de l'eau est alors égale à $p_{v,293}$:

$$n_{\text{H}_2\text{O},g} = \frac{p_{v,293} V_f}{RT} = 2,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Or on avait introduit au départ un volume d'eau liquide de $V_0 = 10 \text{ mL}$. La masse volumique de l'eau liquide étant de $\rho_{eau} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, on en déduit que la quantité de matière d'eau liquide apportée était :

$$n_{0,\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{eau} V_0}{M_{eau}} = 0,556 \text{ mol}$$

On constate qu'on a bien $n_{\text{H}_2\text{O},g} < n_{0,\text{H}_2\text{O}}$. Il y avait donc bien assez d'eau liquide pour saturer l'air en vapeur d'eau.

De plus, on constate que $n_{\text{H}_2\text{O},g}$ représente moins de 0,01% de la quantité $n_{0,\text{H}_2\text{O}}$. On peut donc considérer l'évaporation de l'eau comme négligeable.

B) Décomposition de l'eau oxygénée, étude thermodynamique

8) Étant donnée la valeur particulièrement élevée de la constante d'équilibre ($K^\circ = 2 \cdot 10^{+18} \gg 1$), on peut s'attendre à ce que la réaction de décomposition de l'eau oxygénée soit **quantitative** au bout d'une durée assez longue. On peut préciser que, comme le réactif est un soluté ($\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$), ce dernier ne peut disparaître totalement : la réaction devrait donc être **quasi-totale**.

On en déduit que l'avancement final $\xi_f = \xi_{eq}$ sera a priori très voisin de l'avancement maximal :

$$\xi_f \approx \xi_{max} = C_0 V_0 = 0,0100 \text{ mol}$$

9) L'eau étant le solvant, donc en grand excès, et son évaporation étant négligeable, on peut considérer sa quantité comme constante, ainsi que le volume de la phase liquide, qui restera égale à $V_0 = 10 \text{ mL}$.

L'air a **initialement** un volume $V_i = 30 \text{ mL}$ et une composition : $x_{\text{O}_2} = 0,20$ et $x_{\text{N}_2} = 0,80$. On en déduit :

- la quantité de matière initiale d'air : $n_{0,air} = \frac{p^\circ V_i}{RT} = 1,232 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;
- dont la quantité initiale de O_2 : $n_{0,\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot n_{0,air} = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$;
- et la quantité initiale de N_2 : $n_{0,\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \cdot n_{0,air} = 9,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Il faut maintenant faire le bilan de matière de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, dans l'hypothèse de quasi-totalité :

	H_2O_2	O_2
état initial	$C_0 V_0 = 0,0100$	$2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
état final	traces	$2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + \frac{\xi_{max}}{2}$ $= 0,005246 \text{ mol}$

Dans l'état final, on a maintenant :

- une quantité de O_2 : $n_{f,O_2} = 0,005246$ mol ;
- une quantité de N_2 (inchangée) : $n_{f,N_2} = n_{0,N_2} = 9,86 \cdot 10^{-4}$ mol ;
- donc une quantité de matière de gaz : $n_{f,gaz} = n_{f,O_2} + n_{f,N_2} = 0,006231$ mol.

Par conséquent :

Dans l'état final, la phase gazeuse est composée :

- de $x_{f,O_2} = \frac{n_{f,O_2}}{n_{f,gaz}} = 0,842$ (84,2%) de O_2 ;
- de $x_{f,N_2} = 1 - x_{O_2} = 0,158$ (15,8%) de N_2 .

Pour calculer le nouveau volume de phase gazeuse, on applique la loi des gaz parfaits :

$$V_f' = \frac{n_{f,gaz}RT}{p^\circ} = 152 \text{ mL}$$

Comme il y a toujours $V_0 = 10$ mL de phase liquide, on en déduit :

Le piston se fixe sur la graduation « 162 mL » dans l'état final.

Enfin, il reste à calculer la concentration résiduelle de H_2O_2 dans la solution. Pour cela, on applique la loi de Guldberg et Waage, l'état final étant un état d'équilibre chimique :

$$Q_{eq} = \frac{\sqrt{\frac{p_{f,O_2}}{p^\circ}}}{\frac{[H_2O_2]_f}{c^\circ}} = K^\circ$$

Or $p_{f,O_2} = x_{f,O_2}p^\circ = 0,842$ bar, donc :

$$[H_2O_2]_f = \frac{\sqrt{0,842}}{K^\circ} c^\circ = 4,6 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ceci correspond à une quantité infime $\epsilon = [H_2O_2]_f V_0 = 4,6 \cdot 10^{-21}$ mol de H_2O_2 résiduel, bien évidemment totalement négligeable devant la quantité initiale : **l'hypothèse de la décomposition quasi-totale est bien validée.**

La solution contient une concentration résiduelle infime de H_2O_2 : $[H_2O_2]_f = 4,6 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C) Décomposition de l'eau oxygénée, étude cinétique

10) Par définition de la vitesse v de réaction dans un volume constant, le nombre stœchiométrique de H_2O_2 dans l'équation de la réaction étant $\nu_{H_2O_2} = -1$, on a :

$$v = \frac{1}{\nu_{H_2O_2}} \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

En outre, si cette réaction est d'ordre $\alpha = 1$, c'est que sa loi de vitesse s'écrit :

$$v = k \cdot [H_2O_2]^\alpha = k \cdot [H_2O_2], \text{ où } k \text{ est la constante cinétique.}$$

D'où l'équation différentielle suivie par la concentration $[H_2O_2]$:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k \cdot [H_2O_2]$$

On résout aisément cette équation en écrivant :

$$\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = -k \cdot dt$$

... et en intégrant entre l'état initial et un état ultérieur quelconque :

$$\int_{C_0}^{[H_2O_2]} \frac{d[H_2O_2]'}{[H_2O_2]'} = -k \int_0^t dt'$$

$$[\ln[H_2O_2]']_{C_0}^{[H_2O_2]} = -k \cdot t$$

$$\ln[H_2O_2] - \ln C_0 = -k \cdot t$$

$$\ln[H_2O_2] = \ln C_0 - k \cdot t$$

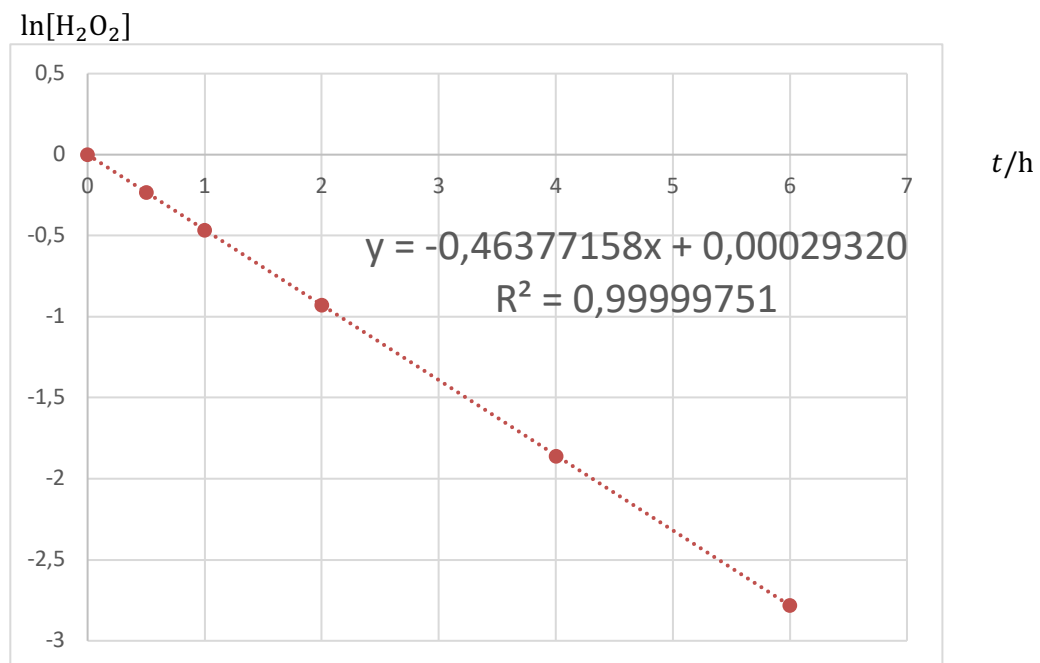
En passant à l'exponentielle, on obtient l'expression demandée :

$$[H_2O_2] = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

11) On doit vérifier que les résultats expérimentaux suivent bien la loi temporelle de l'ordre 1, que l'on vient d'établir. Pour cela, on la réécrit sous sa forme logarithmique, afin d'obtenir une **loi affine** :

$$\ln[H_2O_2] = \ln C_0 - k \cdot t$$

On place alors les points $(t_i; \ln[H_2O_2]_i)$ du tableau de valeurs sur un graphe, et on se demande si les points sont bien alignés :



Vérification de l'ordre 1 : $\ln[H_2O_2]$ en fonction du temps

On constate que les points paraissent très bien alignés. Après tracé de la droite de régression, on distingue à peine l'écart entre les points et la droite, aucune courbure n'est décelable. Le coefficient de corrélation est excellent, puisqu'il comporte cinq « 9 ». On peut donc affirmer que les résultats expérimentaux suivent bien la loi modèle affine de l'ordre 1.

La réaction est bien d'ordre 1.

Par assimilation avec la loi modèle $\ln[H_2O_2] = \ln C_0 - k \cdot t$, la constante cinétique est l'opposé du coefficient directeur de la droite de régression ($a = -0,464 \text{ h}^{-1}$), donc :

$$k = 0,464 \text{ h}^{-1}$$

12) La constante cinétique suit a priori la loi d'Arrhenius qui, si on l'écrit aux deux températures T et T' , permettent d'obtenir les deux relations :

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$k' = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right)$$

En divisant ces deux relations, on trouve :

$$\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right) = \exp\left(\frac{E_a(T' - T)}{RTT'}\right)$$

Soit :

$$k' = k \cdot \exp\left(\frac{E_a(T' - T)}{RTT'}\right)$$

Application numérique :

À $T' = 300$ K, la constante cinétique vaudrait :
 $k' = 0,952 \text{ h}^{-1}$