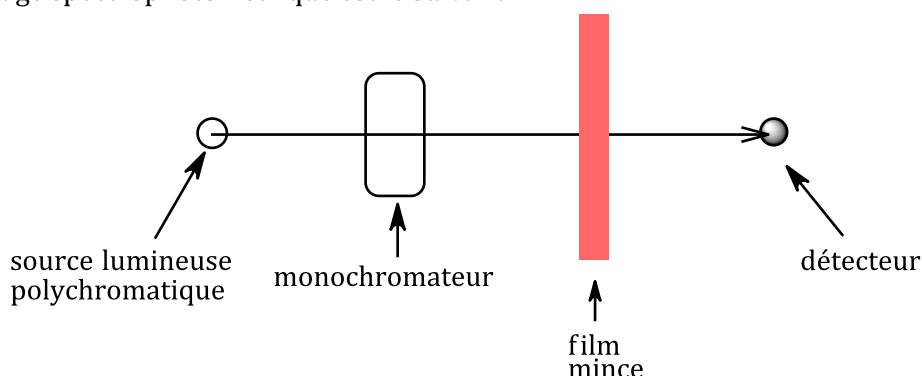


Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°2

I) Étude cinétique d'une isomérisation

Mise en œuvre de la spectrophotométrie

1) Le montage spectrophotométrique est le suivant :



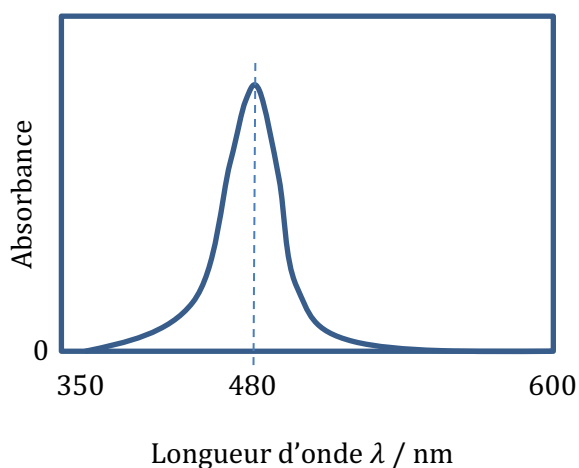
2) Pour réaliser une mesure d'absorbance à une longueur d'onde donnée, il faut au préalable « faire le blanc ». Pour cela, on dépose sur le film mince une couche de **solvant seul** (sans le soluté DTSIB), sur une épaisseur ℓ . On mesure alors le flux lumineux Φ_0 qui arrive sur le détecteur.

On peut alors placer la solution contenant le DTSIB sur le film, à la même épaisseur ℓ . On mesure alors le flux lumineux Φ au niveau du détecteur.

L'appareil peut alors calculer l'absorbance et l'afficher, en effectuant :

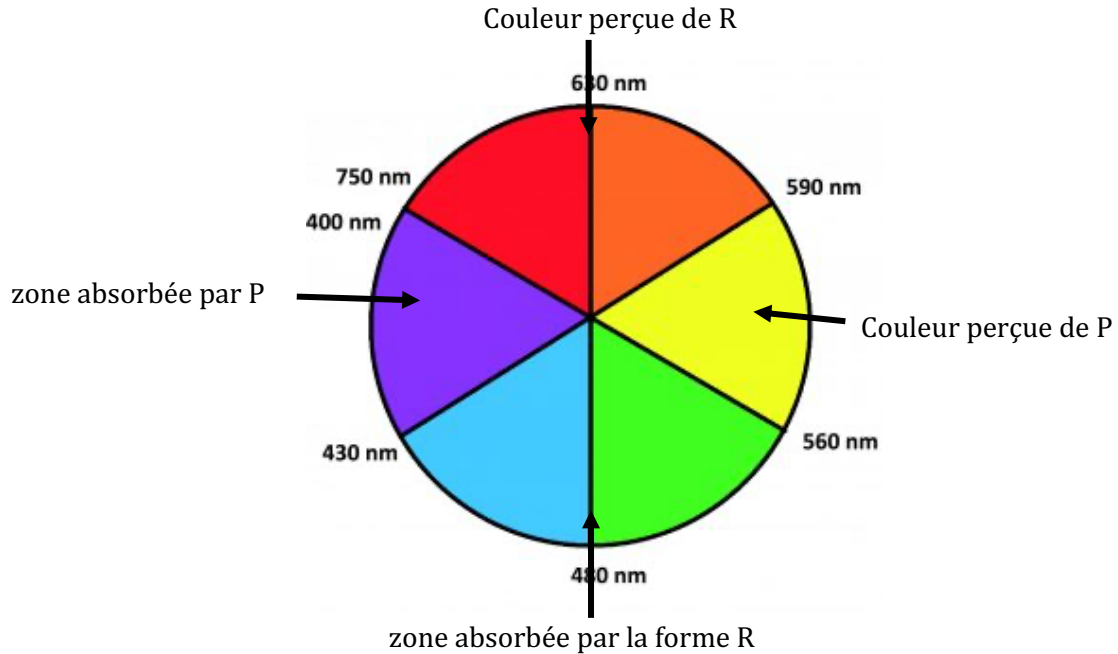
$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)$$

3) On indique que la longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme cétone R se situe à $\lambda = 480$ nm. Le spectre de cette espèce devrait donc avoir l'allure suivante :



Sur le spectre fourni de P, on voit que cette espèce absorbe une partie de la lumière visible, entre 400 et 420 nm environ (en-dessous de 400 nm, l'absorption est forte, mais cela n'a pas d'influence sur la couleur perçue car il s'agit du domaine UV). P absorbe donc le violet, c'est pourquoi il apparaît jaune, qui est la couleur complémentaire du violet, comme on le voit sur le cercle chromatique ci-dessous.

La forme R apparaît rouge/orange car elle absorbe la zone aux alentours de 480 nm (bleu-vert).



4) Tout d'abord, on voit sur le spectre de P que l'absorbance de la forme P est négligeable à 480 nm. À cette longueur d'onde, seule l'espèce R absorbe, ce qui simplifiera l'étude cinétique.

De plus, il s'agit de la longueur d'onde λ_{max} du maximum d'absorption de R. C'est donc un choix optimal pour suivre la concentration de R car, à cette longueur d'onde :

- la sensibilité est maximale (on détecte de petites variations de concentrations par de grandes variations d'absorbance) ;
- l'incertitude $u(A)$ due à l'incertitude $u(\lambda)$ est minimale, car on est en un point où $\frac{dA}{d\lambda} = 0$ sur le spectre de R.

Analyse du suivi cinétique

5) La vitesse de la réaction d'équation $R \rightarrow P$ est définie par :

$$v = -\frac{d[R]}{dt}$$

Dans l'hypothèse où la réaction est d'ordre 1, on aurait une loi de vitesse d'expression :

$$v = k \cdot [R]$$

L'équation différentielle est donc :

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

Pour résoudre l'équation, on écrit :

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

... et on intègre entre l'instant initial $t = 0$ où $[R] = C_0$ et un instant t quelconque :

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

On obtient :

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

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

En passant à l'exponentielle, on retrouve l'expression temporelle demandée pour l'ordre 1 :

$$[R] = C_0 \cdot \exp(-kt)$$

6) Pour relier l'absorbance à la concentration, on utilise la **loi de Beer-Lambert**, valable à une longueur d'onde donnée et pour des concentrations pas trop élevées :

$$A = \epsilon \ell [R]$$

... où ϵ est le coefficient d'absorption molaire de R à la longueur d'onde $\lambda = 480 \text{ nm}$.

En multipliant les deux termes de l'équation temporelle de la question précédente par $\epsilon \ell$, on trouve :

$$A = A_0 \cdot \exp(-kt)$$

... où $A_0 = \epsilon \ell C_0$ est l'absorbance de la solution à l'instant $t = 0$.

7) Pour obtenir une relation affine, on passe au logarithme :

$$\ln A = \ln A_0 - k \cdot t$$

On peut alors obtenir une relation linéaire en écrivant :

$$\ln A - \ln A_0 = -k \cdot t$$

Ainsi, en posant $y = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right)$, on trouve la relation linéaire du temps :

$$y = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k \cdot t$$

8) On introduit la formule de la précision donnée par l'énoncé :

$$=B2*0,02+0,001$$

9) Pour calculer une valeur de y au sort tenant compte de la variabilité :

- on tire au sort une valeur de A_0 dans l'intervalle $[A_0 - P_0; A_0 + P_0]$, où P_0 est la précision de la valeur A_0 ;
- on tire au sort une valeur de A dans l'intervalle $[A - P; A + P]$, où P est la précision de la valeur A .

La formule à taper dans C10 est alors :

$$=LN((C\$2+C\$3*(ALEA()*2-1))/(\$B\$2+\$B\$3*(ALEA()*2-1)))$$

10) Un grand nombre de tirages de y ayant été faits entre la cellule C10 et la cellule C1009, on doit calculer l'écart-type non biaisé de ces valeurs. La formule Libre_Office_Calc est pour cela :

$$=ECARTYPE(C10:C1009)$$

11) Le graphe montre que les résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse de l'ordre 1, c'est-à-dire avec la loi modèle : $y = -k \cdot t$. En effet :

- la droite de régression linéaire passe près de tous les points expérimentaux (à une distance

inférieure à 2 fois la barre d'erreur ; autrement dit, tous les résidus normalisés ont une valeur absolue inférieure à 2) ;

- les points expérimentaux sont répartis aléatoirement autour de la droite de régression, sans courbure apparente (autrement dit, les résidus normalisés semblent aléatoires) ;
- la droite de régression passe très près de l'origine (l'ordonnée à l'origine, $-0,047$, est inférieure à la moyenne des valeurs de $u(y)$).

Les résultats expérimentaux confirment que la réaction $R \rightarrow P$ est d'ordre 1.

12) La relation linéaire étant validée, on peut calculer le coefficient de proportionnalité de la relation $y = k \cdot t$ en faisant la moyenne des rapports $\frac{y_i}{t_i}$ pour tous les points du tableau de valeurs, à l'exception des deux derniers, que l'on retire car leur incertitude est nettement plus grande.

On calcule l'écart-type non biaisé et on le divise par $\sqrt{6}$ pour avoir l'incertitude sur la moyenne.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	t / s	0	25	50	75	100	125	150
2								
3	y	0	-0,440556428	-0,88238918	-1,374865665	-1,693319396	-2,268683541	-2,674148649
4								
5	$k = -(y/t) / (s-1)$		0,017622257	0,017647784	0,018331542	0,016933194	0,018149468	0,017827658
6								
7	moyenne k		0,01775					
8	écart-type k		0,00049					
9	inc-moy k		0,00020					
10			s-1					

En conclusion :

$$k = 0,01775 \text{ s}^{-1}$$

$$u(k) = 0,00020 \text{ s}^{-1}$$

13) À $t = 0$, $[R] = C_0$; au temps de demi-réaction $t = \tau$, on aura donc $[R] = \frac{C_0}{2}$. Dans la loi temporelle, cela donne :

$$\frac{C_0}{2} = C_0 \cdot \exp(-k \cdot \tau)$$

$$\frac{1}{2} = \exp(-k \cdot \tau)$$

En passant au logarithme :

$$-\ln 2 = -k \cdot \tau$$

D'où l'expression du temps de demi-réaction :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

On utilise la valeur de k obtenue à la question précédente pour calculer :

$$\tau = 39,05 \text{ s}$$

Comme qu'il s'agit d'un quotient, on utilise la loi de propagation approchée :

$$\frac{u(\tau)}{\tau} = \frac{u(k)}{k}$$

On trouve donc :

$$u(\tau) = \tau \times \frac{u(k)}{k} = 0,44 \text{ s}$$

Finalement :

$$\tau = 39,05 \text{ s}$$
$$u(\tau) = 0,44 \text{ s}$$

14) Comme on le voit dans l'expression $\tau = \frac{\ln 2}{k}$, la valeur du temps de demi-réaction **ne dépend pas de la valeur choisie pour C_0** . Ceci est une propriété caractéristique des réactions de décomposition d'ordre 1.

II) Étude d'une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse

1) On divise la quantité de matière apportée de chaque soluté par le volume total dans le becher, qui vaut : $V_{tot} = V_1 + V_2 + V_b = 31,0 \text{ mL}$. On trouve alors :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{I}^-]_0 = \frac{C_1 V_1 + C_i V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = \frac{C_t V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0016 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) La réaction ne mettant en jeu que des solutés, elle ne peut pas être rigoureusement totale. De plus, comme $K^\circ \gg 1$, on peut faire l'hypothèse qu'elle sera quasi totale.

On fait le bilan de matière en concentrations (volume constant dans cette question), après avoir déterminé que $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ était limitant (le premier à s'annuler, pour $x_{max} = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) :

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
état initial ($t = 0$)	0,0161	0,0333	0	0
équilibre ($t \rightarrow +\infty$)	traces ϵ	0,0011	0,0322	0,0161

(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

La concentration résiduelle ϵ d'ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se calcule en appliquant la loi de Guldberg et Waage dans l'état d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]^2} = \frac{0,0322^2 \cdot 0,0161}{\epsilon \cdot 0,0011^2}$$
$$\epsilon = \frac{0,0322^2 \cdot 0,0161}{K^\circ \cdot 0,0011^2} = 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien complètement négligeable devant la concentration initiale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ce qui valide l'hypothèse d'une réaction quasi-totale.

On peut donc conclure :

Au bout d'une durée « infinie », le système contiendra les solutés aux concentrations suivantes :
 $[\text{I}^-] = 0,0011 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0322 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{I}_2] = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La réaction (R) est très favorable thermodynamiquement. Elle est quantitative aux temps longs.

3) La concentration en I^- reste constante pour deux raisons :

- d'une part, tant qu'il y a des ions thiosulfate, tous les ions consommés par la réaction (R) sont régénérés par la réaction quasi instantanée (R') : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$;
- d'autre part, parce qu'il y a aussi des ions I^- dans la burette à exactement la même

concentration $C_i = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Donc à chaque fois qu'on verse un volume à la burette, cela ne dilue pas les ions I^- .

Si la réaction (R) admet un ordre cinétique, alors sa loi de vitesse s'écrit :

$$v = k_R \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha \cdot [\text{I}^-]^\beta$$

Or la concentration des ions I^- est maintenue constante. On peut écrire : $[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à chaque instant, donc :

$$v = (k_R \cdot [\text{I}^-]_0^\beta) \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha$$

La réaction est donc **d'ordre apparent α** , qui est l'ordre par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. La constante cinétique associée k est une constante cinétique apparente : $k = k_R \cdot [\text{I}^-]_0^\beta$.

4) La coloration bleue est due à la présence de diiode (l'empois d'amidon est un indicateur de la présence du diiode). Ceci se produit brusquement lorsque les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sont épuisés ; la réaction (R') s'arrête donc brusquement de détruire le diiode que (R) crée.

Lorsqu'on rajoute un volume à la burette, on apporte des ions thiosulfate : la réaction (R') peut donc reprendre et détruire le diiode présent. La coloration bleue disparaît... jusqu'à ce qu'elle réapparaisse quand le thiosulfate sera de nouveau épuisé...

5) Dans $V_b = 1,0 \text{ mL}$ délivré à la burette, il y a $C_t V_b = n_t$ d'ions thiosulfate. D'après le bilan de la réaction (R'), lorsque la coloration apparaît, c'est que la réaction (R') a détruit la quantité $\frac{n_t}{2}$ de diiode... qui avait été produit par la réaction (R).

Entre 2 apparitions de coloration bleue, **la réaction (R) avance donc de $\xi = \frac{n_t}{2} = \frac{C_t V_b}{2} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$** .

On en déduit que la quantité de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ diminue d'autant. On divise par le volume dans le becher, (qui vaut $V_1 + V_2 + iV_b$) pour avoir le tableau de concentrations demandé :

i (mL versés de la burette)		1	2	3	4	5
t_i/s	0	314	645	1016	1384	1785
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,0161	0,0153	0,0141	0,0129	0,0118	0,0107

6) Comme on l'a établi à la question 3, la vitesse s'exprime dans les conditions de cette expérience par : $v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha$. Si on fait **l'hypothèse que $\alpha = 1$** , alors la loi devient :

$$v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

La loi temporelle intégrée correspondante (obtenue en résolvant $-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$) est :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \exp(-kt)$$

En passant au logarithme, on obtient une relation affine entre la concentration $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ et le temps :

$$\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - kt$$

On peut réécrire cette relation en une relation linéaire :

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = -k \cdot t$$

En conclusion, pour vérifier l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$, on donc tracer un graphe d'abscisse le temps t et d'ordonnée $y = \ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}$ et y placer les points à partir de notre tableau de valeurs (obtenu à la question précédente). **Si l'alignement des points est jugé satisfaisant, alors le modèle de l'ordre 1 est validé.**

Pour juger de la qualité de l'alignement, il faut disposer des incertitudes sur chaque valeur de y , vérifier qu'elles sont petites par rapport à l'écart entre les valeurs extrêmes de y , vérifier que tous les

résidus normalisés sont inférieurs à 2 en valeur absolue, et qu'ils sont distribués aléatoirement (points disposés sans courbure apparente...). La droite de régression linéaire doit aussi avoir une ordonnée à l'origine du même ordre de grandeur que les incertitudes $u(y)$ sur les points.

Remarque : l'énoncé ne demandait pas de tracer le graphe. De toutes façons, on ne disposait pas des incertitudes, on ne pouvait donc pas vérifier correctement le modèle.

Si on admet que le modèle linéaire est valide, alors on peut calculer le coefficient de proportionnalité k en calculant le rapport entre $y = \ln \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0}$ et t pour chaque point du tableau, puis en calculant la moyenne des valeurs, l'écart-type non biaisé, et l'incertitude sur la moyenne en divisant ce dernier par $\sqrt{5}$.

Sur le tableur Libre_Office_Calc, cela donnerait :

	A	B	C	D
1	[S2O8(2-)]	y	t	k=-y/t
2	mol/L			s-1
3	0,0161		0	
4	0,0153	-0,050966	314	0,00016231
5	0,0141	-0,132644	645	0,00020565
6	0,0129	-0,221592	1016	0,00021810
7	0,0118	-0,310720	1384	0,00022451
8	0,0107	-0,408576	1785	0,00022889
9				
10			moyenne k	0,000208
11			écart-type	0,000027
12			inc-type-moy	0,000012

En conclusion :

$$k = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$u(k) = 0,12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

7) Comme établi à la question 3, la constante cinétique k que l'on détermine par ce protocole est une constante cinétique apparente. Elle inclut la concentration en ions iode :

$$k = k_R \cdot [I^-]_0^\beta$$

Si on recommence l'expérience en modifiant uniquement la concentration en ions iode, telle que $[I^-]'_0 = 2 \times [I^-]_0$, alors on trouve une constante cinétique apparente différente k' telle que :

$$k' = k_R \cdot [I^-]'_0^\beta$$

En divisant ces deux relations, on obtient :

$$\frac{k'}{k} = 2^\beta$$

En passant au logarithme :

$$\ln\left(\frac{k'}{k}\right) = \beta \cdot \ln 2$$

On peut donc trouver la valeur de β :

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{k'}{k}\right)}{\ln 2} = 1,26$$

Cette valeur ayant été établie à partir de seulement 2 points, et n'ayant pas d'idée de l'incertitude sur k' , on ne peut pas en dire davantage. β pourrait valoir 5/4, ou 4/3... Comme les ordres entiers sont fréquents, on pourrait aussi penser que $\beta = 1$, et qu'une incertitude importante sur k' serait à l'origine

de l'écart...

Si on fait cette dernière hypothèse $\beta = 1$, alors on peut estimer la constante cinétique réelle à partir de la valeur de k par :

$$k_R = \frac{k}{[I^-]_0} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$