Interrogation écrite de chimie Corrigé

Mercredi
20 octobre 2021

1) Spectrophotométrie

La détermination de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde λ_0 nécessite la mesure par le spectrophotomètre de deux flux énergétiques lumineux Φ_0 et Φ.

a) Préciser à quoi correspondent ces flux lumineux.

Φ_0 est le flux lumineux arrivant sur le détecteur après que le rayon a traversé une cuve de référence contenant uniquement le solvant, cette cuve était appelée le « blanc ».

Φ est le flux lumineux arrivant sur le détecteur après que le rayon a traversé la cuve de mesure contenant la solution à analyser.

b) Donner la définition de l'absorbance :

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

2) Ordre cinétique

Soit un système fermé, thermostaté, de volume constant, dans lequel une unique réaction chimique a lieu, d'équation :

$$\mathrm{A} + 3\mathrm{B} = \mathrm{C} + 2\mathrm{D} \qquad (\mathrm{R})$$

On réalise un suivi de la concentration de B au cours du temps, en mesurant la concentration $[\mathrm{B}]_i$ à différentes dates t_i.

a) La réaction (R) est une réaction avec ordre. On note α l'ordre partiel par rapport à A, β l'ordre partiel par rapport à B et k la constante cinétique.
En déduire l'expression de la loi de vitesse en concentrations que suit la réaction :

$$v = k \cdot [\mathrm{A}]^\alpha \cdot [\mathrm{B}]^\beta$$

b) Qu'appelle-t-on « ordre global » de la réaction ? On le notera n.

$$n = \alpha + \beta$$

c) L'expérience a été réalisée en introduisant les réactifs dans les proportions stœchiométriques de la réaction (R). Quelle est la relation entre les concentrations apportées $[\mathrm{A}]_0$ et $[\mathrm{B}]_0$ (concentrations à l'instant $t = 0$) ?

$$[\mathrm{A}]_0 = \frac{[\mathrm{B}]_0}{3}$$

Quelle est la relation entre les concentrations $[\mathrm{A}]_i$ et $[\mathrm{B}]_i$ à une date t_i ultérieure ?

$$[\mathrm{A}]_i = \frac{[\mathrm{B}]_i}{3}$$

d) Établir que la loi de vitesse suivie par la réaction (R) est alors équivalente à une loi de décomposition de B d'ordre n et de constante cinétique k' qu'on explicitera.

À tout instant, $[\mathrm{A}] = \frac{[\mathrm{B}]}{3}$, donc la loi de vitesse s'écrit : $v = \left(\frac{k}{3^\alpha}\right) \cdot [\mathrm{B}]^{\alpha+\beta}$

D'où : $v = k' \cdot [\mathrm{B}]^n$. Ceci est la loi de vitesse d'une réaction de décomposition de B d'ordre $n = \alpha + \beta$ et de constante cinétique apparente $k' = \frac{k}{3^\alpha}$.

Tournez la page…

En utilisant les résultats du suivi cinétique précédent, on souhaite tester l'hypothèse que l'ordre global de la réaction est $n = 2$.

e) Poser et résoudre l'équation différentielle, permettant d'obtenir la loi temporelle suivie par la concentration de B dans ce cas.

Par définition de la vitesse de réaction : $v = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t}$

Par hypothèse de l'ordre $n = 2$, la loi de vitesse serait : $v = k' \cdot [\mathrm{B}]^2$

L'équation différentielle est donc :

$$-\frac{1}{3} \cdot \frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = k' \cdot [\mathrm{B}]^2$$

Pour la résoudre, on écrit :

$$\frac{\mathrm{d[B]}}{[\mathrm{B}]^2} = -3k' \cdot \mathrm{d}t$$

... et on intègre entre $t = 0$ où $[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0$ et un instant t quelconque où $[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_t$:

$$\int_{[\mathrm{B}]_0}^{[\mathrm{B}]_t} \frac{\mathrm{d[B]}}{[\mathrm{B}]^2} = -3k't$$

$$\left[-\frac{1}{[\mathrm{B}]}\right]_{[\mathrm{B}]_0}^{[\mathrm{B}]_t} = -3k't$$

Finalement :

$$\frac{1}{[\mathrm{B}]_t} = \frac{1}{[\mathrm{B}]_0} + 3k' \cdot t$$

f) Quel graphe faut-il alors tracer pour montrer que les résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse d'un ordre $n = 2$? Donner les différents arguments à utiliser pour valider l'hypothèse, dans le cas où on a placé des barres d'erreur fiables sur le graphe (les incertitudes sur les mesures temporelles sont négligeables).

Sur un graphe d'abscisse t et d'ordonnée $\frac{1}{[\mathrm{B}]}$, on place les points expérimentaux $\left(t_i ; \frac{1}{[\mathrm{B}]_i}\right)$, ainsi que les barres d'erreur estimées sur $\frac{1}{[\mathrm{B}]_i}$.

On fait alors une régression linéaire et on trace la droite correspondante.

Si cette droite passe assez près de tous les points (résidus normalisés inférieurs à 2 en valeur absolue), que les résidus semblent répartis aléatoirement, qu'on a un nombre suffisant de points et que les barres d'erreurs sont assez faibles par rapport à l'écart entre les points, alors on peut valider avec confiance l'hypothèse de l'ordre 2.