Suivi cinétique d'une transformation par spectrophotométrie

Bac S 2011 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Partie A. Quel phénomène observe-t-on lorsque la lumière traverse une fente de petite largeur ?

Le faisceau s'étale après la fente au lieu de continuer en ligne droite : l'écran montre une tache centrale entourée de taches secondaires.

Il s'agit du phénomène de **diffraction**.

COMPRENDRE
La diffraction est nette quand la largeur de l'ouverture est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, ou seulement quelques centaines de fois plus grande, comme ici.

1.1.2 Dans la relation $\theta = \dfrac{\lambda}{a}$, préciser les unités de chaque grandeur.

θ en radian (rad) ; λ et a en mètre (m).

PIÈGE
Donner θ en degré. Un rapport de deux longueurs n'a pas de dimension : l'angle obtenu est forcément en radian.

1.1.3 Avec $\tan\theta \approx \theta$, établir que $L = \dfrac{2\lambda D}{a}$.

Dans le triangle rectangle formé par la fente, le centre de l'écran et un bord de la tache centrale :

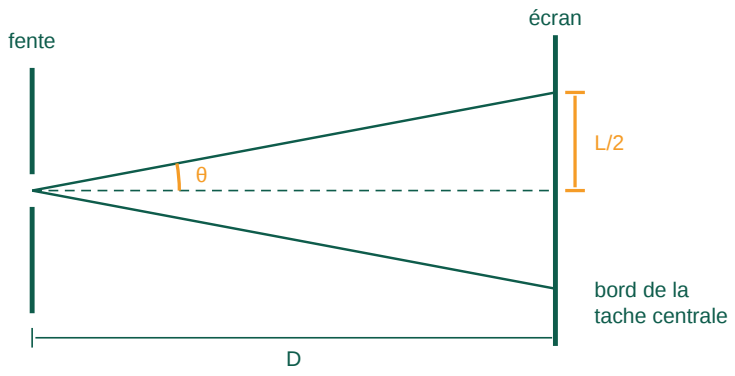
$$\tan\theta = \frac{L/2}{D} = \frac{L}{2D}$$

L'angle étant petit, $\tan\theta \approx \theta$, donc $\theta = \dfrac{L}{2D}$.

Or $\theta = \dfrac{\lambda}{a}$, d'où $\dfrac{L}{2D} = \dfrac{\lambda}{a}$.

$$L = \frac{2\lambda D}{a}$$

PIÈGE
Écrire $\tan\theta = L/D$. L'angle θ est mesuré entre l'axe et le bord de la tache : le côté opposé est la demi-largeur $L/2$.



1.1.3 · Triangle rectangle utilisé : côté opposé $L/2$, côté adjacent D

1.1.4 Déterminer la largeur de la tache centrale pour une radiation de longueur d'onde λ_1 égale à 500 nm.

Données utiles $\lambda_1 = 500$ nm ; $D = 2{,}0$ m ; $a = 100\ \mu$m

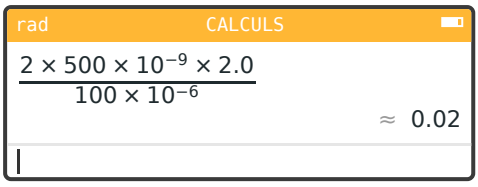
$$L_1 = \frac{2\lambda_1 D}{a} = \frac{2 \times 500 \times 10^{-9} \times 2{,}0}{100 \times 10^{-6}} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{m}$$

$L_1 = 2{,}0$ cm

PIÈGE
Laisser λ en nm ou a en µm. Les trois longueurs doivent être en mètre avant le calcul.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme D, la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



1.1.5 La fente est éclairée en lumière blanche ; la tache centrale mesure 2,8 cm pour $\lambda_2 = 700$ nm. Qu'observe-t-on sur l'écran ?

Données utiles $L_1 = 2{,}0$ cm pour 500 nm (1.1.4) ; $L_2 = 2{,}8$ cm pour 700 nm

Chaque radiation de la lumière blanche donne sa propre figure de diffraction, centrée au même point, avec une tache centrale d'autant plus large que λ est grande (2,0 cm à 500 nm, 2,8 cm à 700 nm).

Au centre, toutes les radiations sont présentes : leur superposition redonne du blanc. Sur les bords, elles ne se recouvrent plus toutes.

Tache centrale **blanche**, bordée de couleurs (irisée, rouge vers l'extérieur) ; les taches secondaires sont colorées.

COMPRENDRE
Le bord extérieur est rouge car seules les grandes longueurs d'onde s'étalent jusque-là.

1.2 Sachant que l'écart angulaire θ augmente avec la longueur d'onde, quelle sera la couleur la plus déviée par le réseau ?

La radiation la plus déviée est celle de plus grande longueur d'onde. Dans le visible, c'est l'extrémité rouge du spectre (vers 750 à 800 nm).

La couleur la plus déviée est le **rouge**.

2.1 Définir un milieu dispersif.

Un milieu est dispersif si la célérité d'une onde qui s'y propage dépend de sa fréquence.

COMPRENDRE
Pour la lumière, $n = c/v$: dans le verre, l'indice dépend donc de la radiation. C'est ce qui permet au prisme de séparer les couleurs.

2.2 Les radiations rouge et bleue arrivent avec le même angle d'incidence i_1. Pour laquelle l'angle de réfraction dans le prisme est-il le plus grand ?

Données utiles $n_R = 1{,}6$; $n_B = 1{,}7$; n_{air} identique pour les deux radiations

Loi de Descartes : $\sin i_2 = \dfrac{n_{air}\ \sin i_1}{n}$.

Le numérateur est le même pour les deux radiations et $n_R < n_B$, donc $\sin i_{2R} > \sin i_{2B}$.

Entre 0° et 90° le sinus est une fonction croissante, donc $i_{2R} > i_{2B}$.

L'angle de réfraction est le plus grand pour la radiation **rouge**.

COMPRENDRE
i_2 plus grand signifie un rayon plus proche de la direction incidente : le rouge est le moins dévié par le prisme, alors qu'il est le plus dévié par le réseau.

1.1 Partie B. L'ion iodure étant le réactif limitant et la réaction totale, déterminer la concentration du diiode dans le mélange à l'état final.

Données utiles $C_0 = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_0 = V_1 = 1{,}0\ \text{mL}$

L'ion iodure est limitant : $n_0 - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{C_0 V_0}{2}$.

D'après le tableau, $n(\text{I}_2)_f = x_{max}$, dans un volume $V_0 + V_1$:

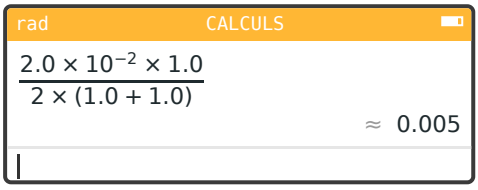
$$[\text{I}_2]_f = \frac{C_0 V_0}{2\,(V_0 + V_1)} = \frac{2{,}0 \times 10^{-2} \times 1{,}0}{2 \times (1{,}0 + 1{,}0)}$$

$\boxed{[\text{I}_2]_f = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

PIÈGE
Diviser par V_0 seul. Le diiode se trouve dans le mélange, de volume $V_0 + V_1 = 2{,}0$ mL.

MÉTHODE
Les volumes peuvent rester en mL ici : ils figurent au numérateur et au dénominateur, l'unité se simplifie.

À LA CALCULATRICE



1.2 Montrer que la valeur de la constante k est $2{,}0 \times 10^2$. Préciser son unité.

Données utiles $[\text{I}_2]_f = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.1) ; courbe $A(t)$

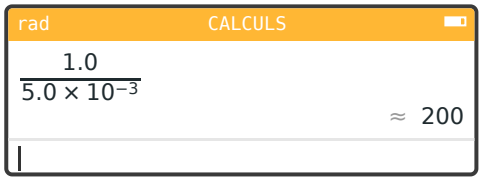
Aux grandes dates, la courbe $A(t)$ atteint un palier : $A_f = 1{,}0$. La réaction est alors terminée, donc $A_f = k\,[\text{I}_2]_f$.

$$k = \frac{A_f}{[\text{I}_2]_f} = \frac{1{,}0}{5{,}0 \times 10^{-3}} = 2{,}0 \times 10^2\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'absorbance est sans unité : k a l'unité inverse d'une concentration.

$\boxed{k = 2{,}0 \times 10^2\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{, valeur attendue.}}$

À LA CALCULATRICE



2.1 Montrer que $x(t) = \dfrac{V_0 + V_1}{k}\,A(t)$.

D'après le tableau d'avancement, $n(\text{I}_2) = x(t)$, donc $[\text{I}_2](t) = \dfrac{x(t)}{V_0 + V_1}$.

La loi donnée s'écrit alors $A(t) = k\,\dfrac{x(t)}{V_0 + V_1}$.

$\boxed{x(t) = \dfrac{V_0 + V_1}{k}\,A(t)}$

COMPRENDRE
L'avancement est proportionnel à l'absorbance : les courbes $A(t)$ et $x(t)$ ont la même allure, seule l'échelle verticale change.

2.2 Calculer le coefficient $\dfrac{V_0 + V_1}{k}$. Quelle est l'unité des valeurs portées sur l'axe des ordonnées du graphe $x(t)$?

Données utiles $V_0 + V_1 = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$; $k = 2{,}0 \times 10^2\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1.2) ; $A_f = 1{,}0$

$$\frac{V_0 + V_1}{k} = \frac{2{,}0 \times 10^{-3}}{2{,}0 \times 10^2} = 1{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

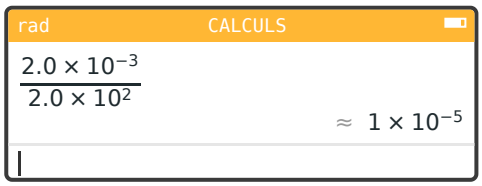
À l'état final : $x_f = 1{,}0 \times 10^{-5} \times 1{,}0 = 1{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} = 0{,}010$ mmol.

Sur le graphe, le palier se lit à 0,01.

Coefficient : $1{,}0 \times 10^{-5}$ mol ; l'axe des ordonnées est gradué en **millimole** (mmol).

PIÈGE
Laisser le volume en mL : k est en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, il faut $V_0 + V_1$ en litre pour obtenir des moles.

À LA CALCULATRICE



3.1 Définir la vitesse volumique de réaction v_R.

$v_R = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, avec V le volume du mélange réactionnel (ici $V_0 + V_1$, constant) et x l'avancement en mol ; v_R s'exprime en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$.

COMPRENDRE
Le programme actuel définit plutôt la vitesse volumique d'apparition d'un produit. Ici $[\mathrm{I_2}] = x/V$, donc $v_R = \dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t}$: c'est la même grandeur.

3.2 En précisant la méthode utilisée, décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps.

V étant constant, v_R est proportionnelle à $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$ à la date considérée.

On trace des tangentes à plusieurs dates : elles sont de moins en moins inclinées, puis horizontales sur le palier.

La vitesse volumique de réaction **diminue** au cours du temps et finit par s'annuler.

3.3 Quel facteur explique cette évolution ?

Le facteur cinétique en jeu est la **concentration des réactifs** : elle diminue au fil de la réaction, donc la vitesse diminue.

COMPRENDRE
La température, autre facteur cinétique, ne varie pas dans la cuve. Moins d'ions réactifs par unité de volume, c'est moins de rencontres efficaces par seconde.

3.4 Déterminer le temps de demi-réaction.

Données utiles $x_f = 0{,}010$ mmol (2.2) ; courbe $x(t)$

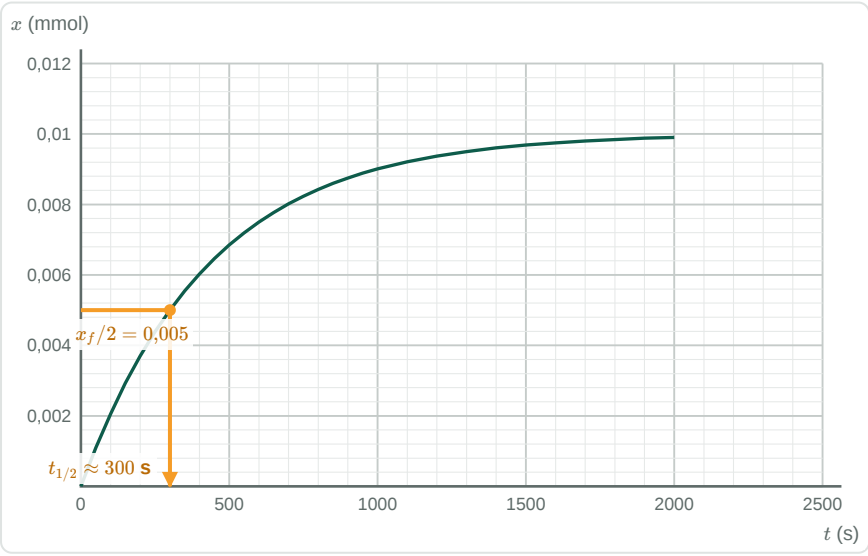
Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = \frac{0{,}010}{2} = 0{,}005 \text{ mmol}$$

On reporte cette valeur sur la courbe $x(t)$ et on lit l'abscisse du point correspondant.

$t_{1/2} \approx 3{,}0 \times 10^2$ s

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale de l'expérience (1000 s). On divise l'avancement final par deux, pas le temps.



3.4 · Courbe $x(t)$ du sujet, avec la lecture du temps de demi-réaction