Cinétique chimique et lumière

Bac S 2007 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1 Questions 1.1 et 1.2. Expliquer pourquoi un spectrophotomètre permet de suivre l'évolution de la transformation, puis compléter le tableau descriptif de l'évolution du système (figure 1 de l'annexe).

Données utiles $H_2O_2\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) = 2\,H_2O\,(l) + I_2\,(aq)$; seul I_2 est coloré ; $n_i(H_2O_2) = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol ; $n_i(I^-) = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol

1.1. Le diiode est la seule espèce colorée du système : lui seul absorbe la lumière visible, et c'est un produit de la réaction.
L'absorbance A de la solution est proportionnelle à sa concentration (loi de Beer-Lambert) : $A = k\,[I_2]$.

Mesurer A au cours du temps donne donc $[I_2]$, puis $n(I_2) = x$: on suit ainsi l'avancement de la réaction.

1.2. D'après les nombres stœchiométriques, quand l'avancement vaut x_f, il a disparu x_f mol de H_2O_2 et $2x_f$ mol de I^-, et il s'est formé x_f mol de I_2 (tableau ci-dessous).

État final : $n(H_2O_2) = 2{,}5 \times 10^{-4} - x_f$; $n(I^-) = 1{,}5 \times 10^{-3} - 2x_f$; $n(I_2) = x_f$ (en mol)

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant I^- : la quantité d'ions iodure diminue de $2x_f$, pas de x_f.

COMPRENDRE
Le suivi par spectrophotométrie ne prélève rien et ne perturbe pas le système : la mesure est continue, ce qui convient bien à une étude cinétique.

Équation de la réaction		H_2O_2(aq) +	2 I^-(aq) +	2 H^+(aq) =	2 H_2O(l) +	I_2(aq)
État du système	Avancement en mol	Quantité de matière en mol				
État initial	0	$2{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}5 \times 10^{-3}$	excès	excès	0
État final	x_f	$2{,}5 \times 10^{-4} - x_f$	$1{,}5 \times 10^{-3} - 2x_f$	excès	excès	x_f

1 · Figure 1 de l'annexe complétée (en orange : ce que l'élève écrit)

1.3 Déduire de la courbe $x = f(t)$ la valeur de l'avancement final.

À partir de $t \approx 1\,000$ s, la courbe présente un palier horizontal : l'avancement n'évolue plus, l'état final est atteint. L'ordonnée de ce palier se lit sur l'axe vertical.

$x_f = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol

MÉTHODE
L'avancement final est l'ordonnée de l'asymptote horizontale de la courbe $x = f(t)$, et non celle du dernier point de mesure.

1.4 Déterminer l'avancement maximal, puis le taux d'avancement final. La transformation peut-elle être considérée comme totale ?

Données utiles $n_i(H_2O_2) = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol ; $n_i(I^-) = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol ; $x_f = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol (1.3)

L'avancement maximal correspond à la disparition complète du réactif limitant (H^+ est en excès).

- Si H_2O_2 est limitant : $2{,}5 \times 10^{-4} - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol.
- Si I^- est limitant : $1{,}5 \times 10^{-3} - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{1{,}5 \times 10^{-3}}{2} = 7{,}5 \times 10^{-4}$ mol.

La plus petite valeur est la bonne : H_2O_2 est le réactif limitant et $x_{max} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol.

Taux d'avancement final : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = \dfrac{2{,}5 \times 10^{-4}}{2{,}5 \times 10^{-4}} = 1{,}0$

$x_{max} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol et $\tau = 1{,}0$: la transformation est totale.

PIÈGE
Comparer directement les quantités initiales sans diviser celle de I^- par son nombre stœchiométrique 2. Ici la conclusion serait la même, mais le raisonnement serait faux.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.5 \times 10^{-3}}{2} \approx 7.5 \times 10^{-4}$

1.5 Définir de manière générale le temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur finale.

$x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$

PIÈGE
Ce n'est pas la moitié de la durée totale de la transformation. La référence est l'avancement final x_f (égal à x_{max} seulement si la transformation est totale).

1.6 Déterminer graphiquement la valeur numérique du temps de demi-réaction.

Données utiles $x_f = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol (1.3)

$\dfrac{x_f}{2} = \dfrac{2{,}5 \times 10^{-4}}{2} = 1{,}25 \times 10^{-4}$ mol.

On trace l'horizontale d'ordonnée $1{,}25 \times 10^{-4}$ mol jusqu'à la courbe, puis on descend verticalement jusqu'à l'axe des temps : on lit une abscisse un peu inférieure à 160 s.

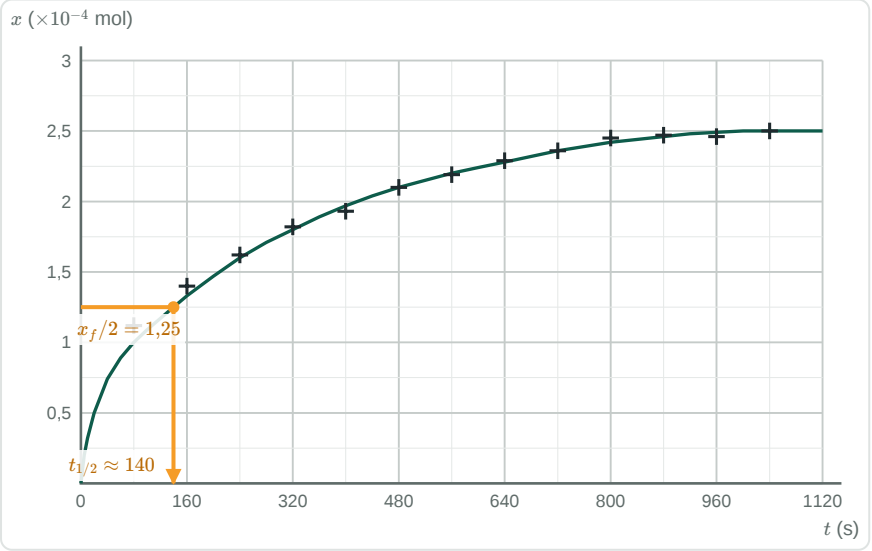
$t_{1/2} \approx 1{,}4 \times 10^2$ s

COMPRENDRE
La lecture se fait sur la courbe lissée, pas sur les croix de mesure. Sa précision ne dépasse pas la dizaine de secondes : toute valeur entre 130 s et 150 s est recevable.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{2.5 \times 10^{-4}}{2} \approx 1.25 \times 10^{-4}$



1.6 · Courbe du sujet et lecture du temps de demi-réaction

1.7 Comment évolue la vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ en fonction du temps ? Justifier en utilisant la courbe $x = f(t)$.

Le volume V de la solution est constant : v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date considérée.

La tangente est très inclinée à $t = 0$, de moins en moins inclinée ensuite, puis horizontale sur le palier final : son coefficient directeur diminue jusqu'à s'annuler.

La vitesse volumique de réaction est maximale à $t = 0$, diminue au cours du temps et tend vers zéro.

COMPRENDRE
Cette diminution s'explique par un facteur cinétique : les réactifs sont consommés, leur concentration baisse, donc la réaction ralentit.

2.1.1 Dans la relation $\theta = \frac{\lambda}{a}$ donnant l'écart angulaire du faisceau diffracté par une fente, que représentent λ et a ? Quelles sont les unités SI de θ, λ et a ?

- λ est la longueur d'onde de la radiation monochromatique ; elle s'exprime en mètre (m).
- a est la largeur de la fente ; elle s'exprime en mètre (m).
- θ est un angle ; il s'exprime en radian (rad).

λ et a en m ; θ en rad

PIÈGE
Utiliser cette relation avec θ en degrés. Elle n'est valable qu'en radians : le rapport de deux longueurs est sans dimension, comme le radian.

2.1.2 Quelle condition sur la largeur d'une fente est nécessaire pour que le phénomène de diffraction soit nettement observable ?

D'après $\theta = \frac{\lambda}{a}$, l'étalement du faisceau est d'autant plus grand que la fente est étroite. La diffraction est nettement observable si la largeur a est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ, ou plus petite.

Il faut une fente très fine : a de l'ordre de λ (quelques centaines de nanomètres pour le visible) ou inférieure.

COMPRENDRE
Avec la lumière, la diffraction reste visible pour une fente nettement plus large que λ, mais l'écart angulaire devient alors très petit. Un réseau a des fentes assez fines pour étaler largement la lumière.

3.1 Quelle est la relation entre la fréquence ν de la radiation et sa longueur d'onde dans le vide ?

Dans le vide, la radiation se propage à la célérité c ; sa longueur d'onde est la distance parcourue pendant une période $T = \frac{1}{\nu}$.

$\lambda = \frac{c}{\nu}$, avec λ en m, c en $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$ et ν en Hz

3.2 Calculer la fréquence de la radiation de longueur d'onde dans le vide 580 nm.

Données utiles $\lambda = 580$ nm ; $c = 3{,}0 \times 10^8\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$

$\nu = \frac{c}{\lambda}$ avec $\lambda = 580\ \mathrm{nm} = 580 \times 10^{-9}$ m.

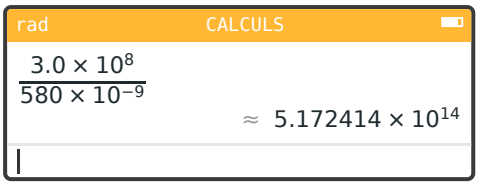
$$\nu = \frac{3{,}0 \times 10^8}{580 \times 10^{-9}} = 5{,}2 \times 10^{14}\ \mathrm{Hz}$$

$\nu = 5{,}2 \times 10^{14}$ Hz

PIÈGE
Laisser la longueur d'onde en nanomètres : il faut la convertir en mètres, $1\ \mathrm{nm} = 10^{-9}$ m.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($c = 3{,}0 \times 10^8\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$), même si λ en a trois.

À LA CALCULATRICE



3.3 Dans la relation $\Delta E = h\,\nu$ exprimant l'énergie perdue par l'atome, préciser la signification de chaque terme et son unité SI.

- ΔE : énergie perdue par l'atome, égale à l'énergie du photon émis, en joule (J).
- h : constante de Planck, en joule seconde ($\mathrm{J \cdot s}$).
- ν : fréquence de la radiation émise, en hertz (Hz).

ΔE en J ; h en $\mathrm{J \cdot s}$; ν en Hz

PIÈGE
L'électron-volt n'est pas une unité du système international : dans cette relation, l'énergie est obligatoirement en joules.

3.4 Calculer l'énergie perdue par un atome qui émet la radiation de longueur d'onde dans le vide 580 nm. L'exprimer en électron-volt.

Données utiles $h = 6{,}62 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$; $c = 3{,}0 \times 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; $\lambda = 580 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$

$$\Delta E = h\,\nu = \frac{h\,c}{\lambda}$$

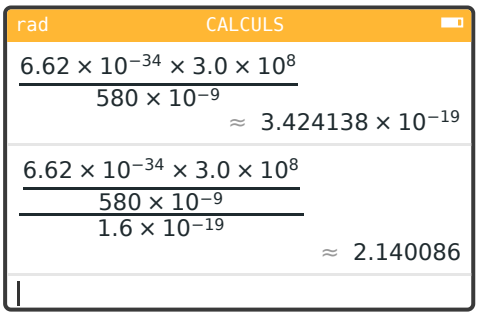
$$\Delta E = \frac{6{,}62 \times 10^{-34} \times 3{,}0 \times 10^{8}}{580 \times 10^{-9}} = 3{,}4 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

Conversion : $\Delta E = \dfrac{3{,}42 \times 10^{-19}}{1{,}6 \times 10^{-19}} = 2{,}1\ \mathrm{eV}$

$\Delta E = 3{,}4 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 2{,}1\ \mathrm{eV}$

MÉTHODE
Pour passer des joules aux électrons-volts, on divise par $1{,}6 \times 10^{-19}$. On garde la valeur non arrondie dans la calculatrice et on n'arrondit qu'au résultat final.

À LA CALCULATRICE



3.5.1 L'atome dans son état fondamental reçoit une radiation dont le quantum d'énergie est 2,1 eV. Cette radiation peut-elle interagir avec l'atome ? Justifier.

Données utiles niveaux d'énergie (figure 2) : $-5{,}1$ eV (état fondamental) ; $-3{,}0$ eV ; $-1{,}9$ eV ; $-1{,}5$ eV ; 0 eV

L'énergie de l'atome est quantifiée : il ne peut absorber un photon que si l'énergie de celui-ci est exactement égale à l'écart entre deux de ses niveaux.

Depuis l'état fondamental, l'atome atteindrait l'énergie $-5{,}1 + 2{,}1 = -3{,}0$ eV. Cette valeur est celle d'un niveau du diagramme (le premier état excité).

Oui : $E_1 - E_0 = -3{,}0 - (-5{,}1) = 2{,}1$ eV, la radiation peut être absorbée par l'atome.

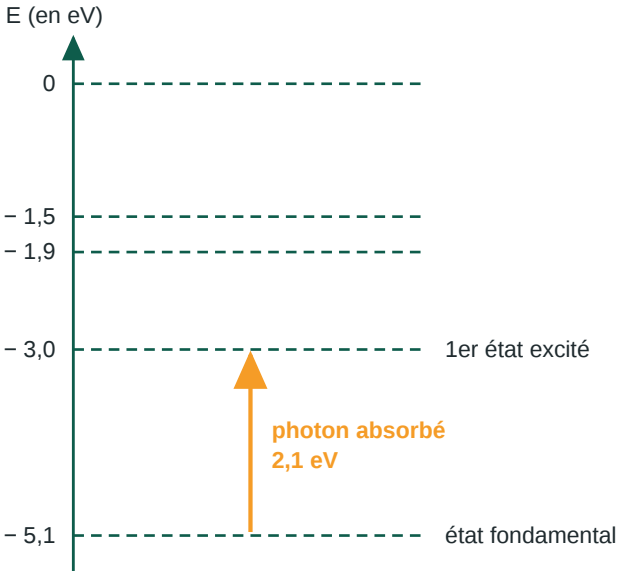
COMPRENDRE
C'est la même énergie que celle calculée en 3.4 : la radiation de 580 nm correspond à la transition entre ces deux niveaux, en émission comme en absorption.

3.5.2 Représenter la transition associée par une flèche sur le diagramme des niveaux d'énergie (figure 2 de l'annexe).

La flèche est verticale : elle part du niveau fondamental ($-5{,}1$ eV) et pointe vers le niveau d'énergie $-3{,}0$ eV.

Flèche orientée vers le haut, du niveau $-5{,}1$ eV au niveau $-3{,}0$ eV (figure ci-dessous).

PIÈGE
Une flèche sans sens, ou dessinée vers le bas, représente une autre transition. Elle doit s'appuyer exactement sur les deux niveaux concernés.



3.5.2 · Figure 2 de l'annexe complétée (en orange : la transition tracée par l'élève)

3.5.3 Cette transition correspond-elle à une émission ou à une absorption ?

L'atome passe du niveau $-5{,}1$ eV au niveau $-3{,}0$ eV : son énergie augmente de 2,1 eV. Cette énergie lui est apportée par le photon, qui disparaît.

C'est une absorption.

MÉTHODE
Flèche vers le haut : l'atome gagne de l'énergie, il absorbe un photon. Flèche vers le bas : il en perd, il émet un photon.

3.5.4 Que se passe-t-il pour l'atome si, dans son état fondamental, il reçoit une radiation dont le quantum d'énergie est de 3,0 eV ? Justifier.

Données utiles niveaux d'énergie (figure 2) : $-5{,}1$ eV ; $-3{,}0$ eV ; $-1{,}9$ eV ; $-1{,}5$ eV ; 0 eV

En absorbant ce photon, l'atome atteindrait l'énergie $-5{,}1 + 3{,}0 = -2{,}1$ eV.

Aucun niveau du diagramme n'a cette énergie (elle tombe entre $-3{,}0$ eV et $-1{,}9$ eV), et 3,0 eV ne suffit pas à ioniser l'atome, ce qui demanderait au moins 5,1 eV.

Le photon n'est pas absorbé : l'atome reste dans son état fondamental.

PIÈGE
Confondre le quantum de 3,0 eV avec le niveau d'énergie $-3{,}0$ eV. Ce qui compte est l'écart entre niveaux, pas la valeur d'un niveau.

COMPRENDRE
L'atome ne peut pas absorber une partie seulement du photon (2,1 eV sur 3,0 eV) : l'échange d'énergie se fait par quanta entiers.