

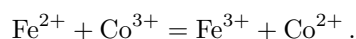
Cinétique chimique

Question de cours

Établir l'expression de l'accélération dans le cas d'un mouvement circulaire uniforme et la commenter (direction, sens, norme).

Exercice 1 : Cinétique d'une transformation redox

On s'intéresse à la transformation en solution aqueuse d'équation bilan



On mélange à 25 °C un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'ions Fe^{2+} de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le même volume d'une solution contenant des ions Co^{3+} à la même concentration. La concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ est déterminée expérimentalement au cours du temps.

$t \text{ (s)}$	20	40	60	80	100	120
$[\text{Fe}^{2+}] \times 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86

- 1 - Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre global 2.
- 2 - En déduire la valeur de la constante cinétique.
- 3 - Proposer une méthode de détermination des ordres partiels.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

Voir ici pour les réponses : http://www.sosryko.fr/atelier/ExosResolus/CinChim/ERCC_04_2Reactifs.pdf.
(la rédaction n'est sans doute pas celle que j'aurais faite.)

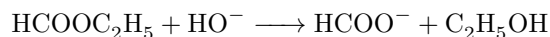
Cinétique chimique

Question de cours

Établir l'équation du mouvement du pendule simple.

Exercice 1 : Cinétique de saponification

On étudie la cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle par une solution aqueuse de soude,



Juste après le mélange, les concentrations sont telles que $[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0 = [\text{HO}^-]_0 = c_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. La transformation est suivie par conductimétrie.

1 - Rappeler la composition de la soude.

2 - En s'appuyant sur un bilan matière, exprimer l'avancement volumique $x(t)$ en fonction de la conductivité $\sigma(t)$ de la solution.

3 - On fait l'hypothèse que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à chaque réactif. Montrer que dans ce cas

$$y(t) = \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 kt.$$

4 - On représente figure y en fonction de t . Conclure et déterminer la constante de vitesse.

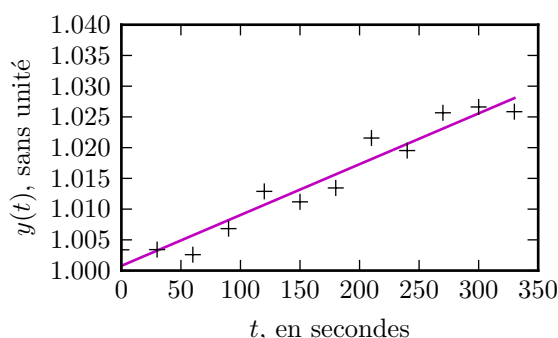


Figure 1 – Suivi cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle. La régression linéaire faite avec Python donne une droite d'équation $Y = aX + b$ avec $a = 8,3 \cdot 10^{-5}$ et $b = 1,00$.

5 - Déterminer le temps de demi-réaction.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 Solution aqueuse contenant les ions HO^- et Na^+ .

2 Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda(\text{Na}^+)c_0 + \lambda(\text{HO}^-)(c_0 - x) + \lambda(\text{HCOO}^-)x \quad \text{d'où} \quad x = \frac{\sigma - [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)] C_0}{\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)}.$$

3 Conditions initiales stœchiométriques donc ordre global 2 :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2$$

On fait la séparation des variables etc.

$$\int_0^{x(t)} \frac{dx}{(c_0 - x)^2} = k \int_0^t dt \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{c_0 - x(t)} - \frac{1}{c_0 - 0} = kt \quad \text{soit} \quad \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 kt.$$

| Primitive du type $-u'/u^2$.

4 La régression linéaire donne une droite de pente $c_0 k = 8,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ d'où

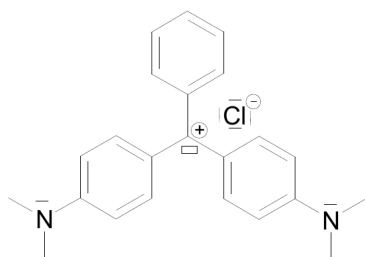
$$k = 8,16 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cinétique chimique

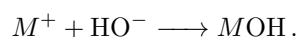
Question de cours

En s'appuyant sur un schéma, définir les coordonnées polaires, le vecteur déplacement élémentaire et la base polaire associée.

Exercice 1 : Décoloration du vert malachite



Le vert malachite, noté symboliquement $M^+ + Cl^-$, est représenté ci-contre. Il a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le carbocation M^+ suivant la réaction supposée totale



Cette réaction entraîne la décoloration de la solution, initialement de couleur bleu-vert. Cet exercice propose une étude cinétique de cette réaction.

On prépare initialement un mélange de volume supposé constant, en introduisant

▷ 20,0 mL d'une solution de vert malachite de concentration $C_1 = 7,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

▷ 75,0 mL d'eau ;

▷ 5,0 mL d'une solution de soude ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le chronomètre est déclenché au moment de l'ajout de la solution de soude dans le bécher. On mesure l'évolution temporelle de l'absorbance de la solution à 620 nm, seul le vert malachite absorbant de façon notable en solution. Les valeurs expérimentales de concentration déduites des mesures d'absorbance sont représentées figure 1.

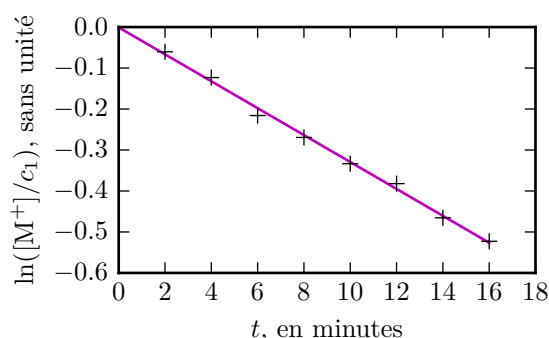


Figure 1 – Exploitation des mesures expérimentales. Cette courbe se rapporte à la première expérience où $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équation de la droite de régression linéaire est $y = -0,0341 x - 0,0005$.

- 1 - Calculer les concentrations initiales après dilution en vert malachite et en hydroxyde, notées c_1 et c_2 .
- 2 - Justifier le choix d'un suivi par spectrophotométrie et le choix de la longueur d'onde de travail.
- 3 - Rappeler la loi de Beer-Lambert, en définissant soigneusement toutes les grandeurs utiles et en précisant les paramètres dont elles dépendent. En déduire l'expression de la concentration en vert malachite $[M^+](t)$ à l'instant t en fonction de l'absorbance mesurée.

On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport à l'ion M^+ . On admet par ailleurs que la vitesse volumique de réaction ne dépend pas d'autres concentrations que celles de ces deux réactifs.

- 4 - Donner l'expression de la loi de vitesse en fonction de α et β , en notant k la constante de vitesse.
- 5 - En déduire que les conditions expérimentales choisies permettent d'écrire la loi de vitesse sous une forme simplifiée, faisant apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} à définir.
- 6 - Montrer que la figure 1 permet de vérifier que $\beta = 1$. En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente en précisant son unité.

Pour déterminer complètement la loi de vitesse, de nouvelles expériences sont réalisées, en faisant varier la concentration C_2 en ions hydroxyde. Les résultats obtenus sont utilisés pour tracer la figure 2.

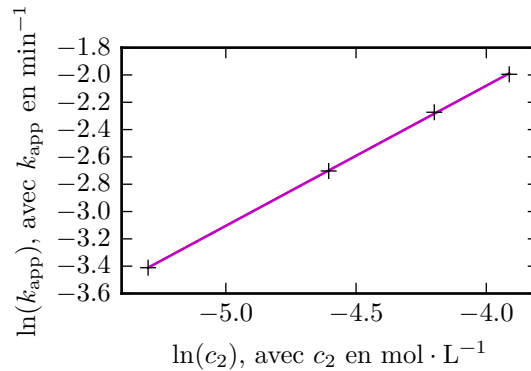


Figure 2 – Exploitation des mesures expérimentales. Cette courbe se rapporte à la seconde série d'expériences, où C_2 est variable. L'équation de la droite de régression linéaire est $y = 1,026 x + 2,025$.

7 - Montrer que la figure 2 ci-dessus permet de trouver les valeurs de α et de k . Indiquer les résultats obtenus en précisant les unités.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 Notons V_1 le volume prélevé de solution de vert malachite, V_2 celui de soude et V_0 le volume d'eau ajouté. Les quantités de matière prélevées en vert malachite et en ions hydroxyde valent respectivement $n_1 = C_1 V_1$ et $n_2 = C_2 V_2$. En notant $V_{tot} = V_0 + V_1 + V_2$ le volume total de la solution préparée, les concentrations initiales valent respectivement

$$\begin{cases} c_1 = \frac{n_1}{V_{tot}} = \frac{V_1}{V_{tot}} C_1 \\ c_2 = \frac{n_2}{V_{tot}} = \frac{V_2}{V_{tot}} C_2 \end{cases}$$

Numériquement,

$$c_1 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2 Parmi les réactifs et les produits, **une seule espèce est colorée**. Il est donc simple de relier l'avancement de la réaction à l'absorbance de la solution, ce qui justifie un suivi par spectrophotométrie. La solution de vert malachite est de couleur bleu-verte, ce qui signifie qu'elle absorbe les radiations du reste du spectre, plutôt rouge-orange. Pour obtenir une bonne précision sur les mesures, **il faut mesurer l'absorbance à une longueur d'onde très absorbée, donc dans la partie rouge du spectre**, critère que vérifie bien 620 nm (un laser He-Ne rouge émet à une longueur d'onde de 633 nm).

Parler de « couleur complémentaire » sans plus de justification est davantage une recette (efficace) qu'un argument scientifique. Il est attendu que vous justifiez plus que ça.

3 La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance A de la solution à la concentration en espèce colorée, ici $[M^+]$ en vert malachite, par

$$A = \varepsilon \ell [M^+]$$

où ℓ est la **longueur de solution traversée** par le faisceau lumineux (donc la longueur de la cuve de spectrophotométrie) et ε le **coefficient d'extinction molaire** du vert malachite, qui dépend de la **longueur d'onde** et du **solvant**. On en déduit alors

$$[M^+](t) = \frac{A}{\varepsilon \ell}$$

4 Par définition des ordres, la loi de vitesse s'écrit

$$v = k [\text{HO}^-]^\alpha [M^+]^\beta$$

5 Les concentrations calculées précédemment indiquent que $c_2 \gg c_1$, il y a donc **dégénérescence de l'ordre par rapport à l'ion HO^-** , ce qui permet de faire l'approximation

$$\forall t, \quad [\text{HO}^-](t) = c_2$$

La loi de vitesse s'écrit alors sous la forme

$$v = k_{\text{app}} [M^+]^{\beta} \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k c_2^{\alpha}$$

Utilisez absolument les notations de l'énoncé, ici c_2 plutôt que $[\text{HO}^-]_0$. Par ailleurs il est plutôt faux d'écrire $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^-]^{\alpha}$ sans préciser qu'il s'agit de la concentration initiale.

6 Comme le vert malachite est un réactif intervenant avec un coefficient stœchiométrique 1, la vitesse de réaction est égale à la vitesse de disparition du vert malachite,

$$v = -\frac{d[M^+]}{dt}$$

Supposons $\beta = 1$. Dans cette hypothèse, la loi de vitesse fournit l'équation différentielle

$$-\frac{d[M^+]}{dt} = k_{\text{app}} [M^+].$$

Par séparation des variables,

$$\frac{d[M^+]}{[M^+]} = -k_{\text{app}} dt$$

puis en procédant à l'intégration,

$$\int_{c_1}^{[M^+](t)} \frac{d[M^+]}{[M^+]} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad [\ln[M^+]]_{c_1}^{[M^+](t)} = -k_{\text{app}}(t - 0)$$

et enfin

$$\ln \frac{[M^+](t)}{c_1} = -k_{\text{app}} t$$

Ainsi, si la réaction est bien d'ordre partiel 1 par rapport à M^+ , la courbe représentant $Y = \ln([M^+]/c_1)$ en fonction de t est une droite passant par l'origine et de pente $-k_{\text{app}}$. Cela se retrouve sur la figure, où les points semblent distribués aléatoirement de part et d'autre de la droite de régression et sans aucune courbure. L'ordonnée à l'origine est très faible et peut être attribuée aux incertitudes de mesure. On déduit alors

$$\beta = 1 \quad \text{et} \quad k_{\text{app}} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Attention au fait que la constante de vitesse est **positive** et possède une **unité**. Comme l'équation de la droite de régression linéaire vous est donnée, il n'est pas nécessaire de retrouver sa pente à partir d'une lecture graphique.

7 Si la réaction admet un ordre partiel α par rapport à l'ion hydroxyde, la constante de vitesse apparente s'écrit $k_{\text{app}} = k c_2^{\alpha}$. Compte tenu de la courbe représentée, il faut en calculer le logarithme, qui donne

$$\ln k_{\text{app}} = \ln k + \alpha \ln c_2.$$

Ainsi, dans l'hypothèse de l'existence de l'ordre partiel, la courbe représentée est une droite dont la pente donne la valeur de α et l'ordonnée à l'origine le logarithme de la constante de vitesse. Comme c'est bien le cas, on déduit de la régression linéaire

$$\alpha = 1 \quad \text{et} \quad k = e^{2,025} = 7,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Attention, la constante k n'a pas la même dimension que la constante apparente ... et cette dimension ne peut se déterminer qu'après avoir trouvé α .