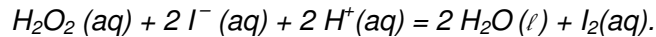


# Amérique du Sud 2007 - EXERCICE II. Cinétique chimique et lumière (7 points)

Correction © <http://labolycee.org>

## 1. Étude spectrophotométrique d'une réaction chimique.

1.1. Les transformations mettant en jeu une **espèce chimique colorée** peuvent être suivies par **spectrophotométrie**. C'est le cas de la transformation étudiée :



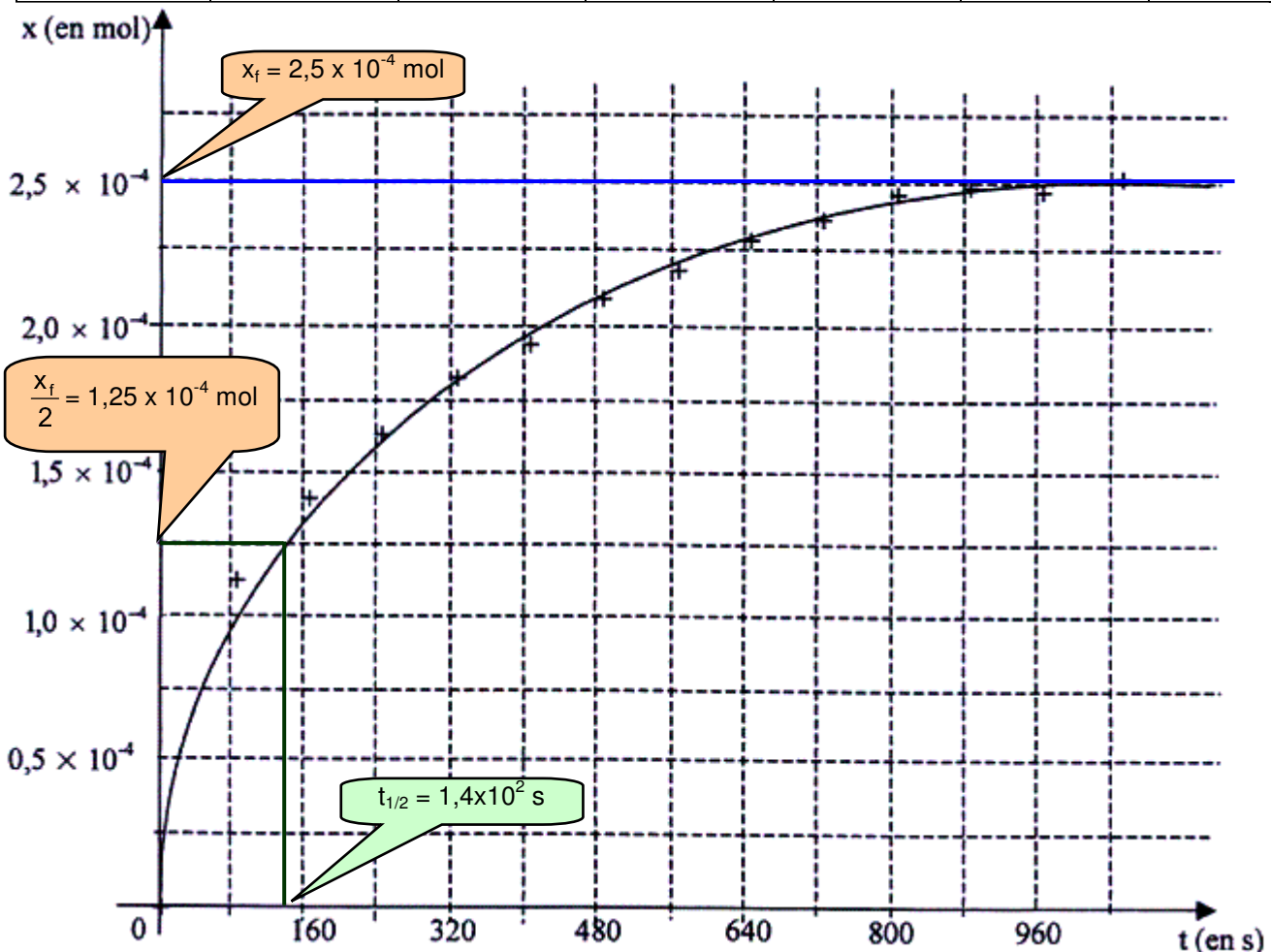
pour laquelle **seul le diiode  $\text{I}_2$  est coloré**.

Le **spectrophotomètre** mesure la valeur de l'**absorbance  $A_\lambda(t)$**  de la solution colorée au cours du temps, pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée. Or la **loi de Beer-Lambert** indique que l'**absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée**, soit ici  $A_\lambda(t) = k \cdot [\text{I}_2](t)$

Après un étalonnage du spectrophotomètre, la mesure de  $A_\lambda(t)$  permet de connaître  $[\text{I}_2](t)$  et donc de suivre l'évolution temporelle de la transformation chimique.

### 1.2. Tableau d'avancement

Équation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{I}_2(\text{aq})$				
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	$x_f$



1.3. Lorsque la valeur de l'avancement n'évolue plus, l'état final est atteint. Graphiquement la valeur de l'avancement final est  $x_f = 2,5 \times 10^{-4}$  mol.

1.4. Si la transformation est totale alors  $x_f = x_{\max}$  et le réactif limitant est totalement consommé.

Si  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  est limitant alors  $2,5 \times 10^{-4} - x_{\max} = 0 \Leftrightarrow x_{\max} = 2,5 \times 10^{-4}$  mol

Si  $\text{I}^-(\text{aq})$  est limitant alors  $1,5 \times 10^{-3} - 2x_{\max} = 0 \Leftrightarrow x_{\max} = 7,5 \times 10^{-4}$  mol

Le réactif limitant étant celui auquel est associé la plus petite valeur de  $x_{\max}$ , on en déduit que l'eau oxygénée est le réactif limitant et  $x_{\max} = 2,5 \times 10^{-4}$  mol.

Le taux d'avancement final est:  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{2,5 \times 10^{-4}} = 1,0$ .

Comme  $\tau = 1,0$  la transformation est totale.

**1.5.** Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale :  $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

**1.6.** Voir graphique précédent. Pour déterminer graphiquement  $t_{1/2}$ , on trace la droite  $x = \frac{x_f}{2} = 1,25 \times 10^{-4}$  mol.

Cette droite coupe le graphe  $x(t)$  en un point d'abscisse égale à  $t_{1/2}$ .

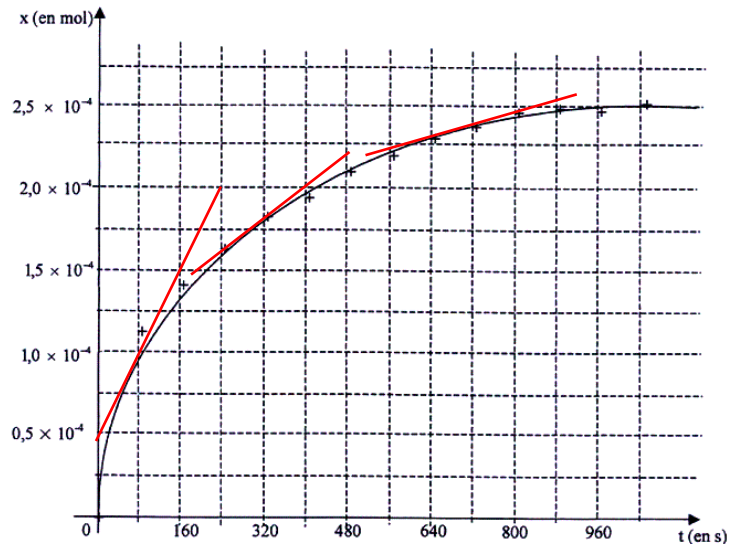
Graphiquement:  $800 \text{ s} \Leftrightarrow 10,0 \text{ cm}$

$t_{1/2} \Leftrightarrow 1,75 \text{ cm}$

donc  $t_{1/2} = 1,75 \times 800 / 10,0 = 1,4 \times 10^2 \text{ s}$

**1.7.** La vitesse volumique de réaction, définie par la relation  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ , est proportionnelle au terme  $\frac{dx}{dt}$  qui représente graphiquement, le **coefficient directeur de la tangente** au graphe au point considéré.

Or en traçant plusieurs tangentes sur le graphe, on constate que le terme  $\frac{dx}{dt}$  diminue au cours du temps. La vitesse de réaction diminue elle aussi au cours du temps.



## 2. Étude de la lumière utilisée dans le spectrophotomètre.

**2.1.1.**  $\lambda$  est la **longueur d'onde** de la radiation monochromatique considérée.  
a est la **largeur de la fente**.

$\lambda$  et a s'expriment en **m**.

$\theta$  s'exprime en **rad** (Le radian est une unité d'angle qui n'a **pas de dimension physique** contrairement à  $\lambda$  et a qui sont des longueurs).

**2.1.2.** Le phénomène de diffraction est d'autant plus observable que la largeur a de la fente est faible face à la longueur d'onde  $\lambda$ .

## 3. Émission ou absorption d'une radiation par un atome.

**3.1.** Relation entre la fréquence  $\nu$  de la radiation et sa longueur d'onde dans le vide  $\lambda$  :  $\lambda = \frac{c}{\nu}$

**3.2.**  $\nu = \frac{c}{\lambda}$

$\lambda = 580 \text{ nm}$  et  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  :  $\nu = \frac{3,0 \times 10^8}{580 \times 10^{-9}} = 5,2 \times 10^{14} \text{ Hz}$ .

**3.3.**  $\Delta E$  : énergie perdue par l'atome, en J  
h : constante de Planck en J.s  
 $\nu$  : fréquence de la radiation émise par l'atome, en Hz.

**3.4.** Énergie perdue par l'atome :  $\Delta E = h \cdot \nu$   
 $\Delta E = 6,62 \times 10^{-34} \times 5,2 \times 10^{14} = 3,4 \times 10^{-19} \text{ J}$

Or  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$  donc  $\Delta E = \frac{3,4 \times 10^{-19}}{1,6 \times 10^{-19}} = 2,1 \text{ eV}$

### 3.5.

**3.5.1.** Une radiation peut interagir avec un atome si la variation d'énergie  $\Delta E$  est égale à une transition entre deux niveaux d'énergie de l'atome.

Ici, entre l'état fondamental d'énergie  $E_0 = -5,1$  eV et le premier état excité de l'atome d'énergie  $E_1 = -3,0$  eV,

$$\Delta E = E_1 - E_0 = -3,0 - (-5,1) = 2,1 \text{ eV}$$

La radiation peut donc interagir avec l'atome et celui passera du niveau d'énergie  $E_0$  à celui d'énergie  $E_1$ .

**3.5.2.** Voir transition sur le diagramme ci-contre :

**3.5.3.** Cette transition correspond à une **absorption** car l'atome passe d'un niveau d'énergie donné à un niveau supérieur d'énergie.

**3.5.4.** Si l'atome, dans son état fondamental, reçoit une radiation dont le quantum d'énergie vaut 3,0 eV alors :

$$\Delta E = E_i - E_0 = E_i - (-5,1) = 3,0$$

$$E_i = 3,0 - 5,1 = -2,1 \text{ eV}$$

L'énergie  $E_i$  ne correspond à aucun des niveaux d'énergie de l'atome donc la radiation n'est pas absorbée par l'atome.

