DM4 : Cinétique chimique, régime sinusoïdal forcé

Vous devez rendre une copie par groupe de 3 (ou 2, mais je préfère 3). Le DM est là pour vous entrainer, donc il est plus que souhaitable que tous les membres du groupe fassent la totalité du DM.

Exercice 1 : Décoloration du vert de malachite

Le vert malachite (ion organique que l'on notera M^+ dans la suite pour simplifier) est un colorant qui a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes des poissons. Il est aujourd'hui interdit en Europe dans l'industrie agroalimentaire à cause de sa toxicité.

En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le cation M^+, entrainant la décoloration de la solution suivant la réaction supposée totale :

$$M^+ + HO^- \longrightarrow MOH \tag{1}$$

Dans ce problème, on se propose tout d'abord de vérifier la loi de Beer-Lambert et de mesurer le coefficient d'extinction molaire du vert malachite, puis d'étudier la cinétique de la réaction entre les ions hydroxyde et le vert malachite. Dans les parties A et B, pour toutes les questions, on travaille à une température de 25 °C.

I – Détermination du coefficient d'extinction molaire du vert de malachite

On définit l'absorbance A d'une solution à une longueur d'onde λ comme $A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$, où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse à la longueur d'onde λ avant la traversée de la solution, et $I(\lambda)$ son intensité après la traversée.

La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration c et à la distance ℓ parcourue par la lumière dans la solution :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)\ell c \tag{2}$$

$\varepsilon(\lambda)$ est le *coefficient d'extinction molaire* à la longueur d'onde λ.

1. Donner les unités de A, ℓ, ε et c en unités du système international.
2. Le graphique ci-dessous représente le spectre d'absorbance du vert de malachite dans le domaine du visible (A est l'absorbance). À quelle longueur d'onde λ est-il le plus judicieux de mesurer l'absorbance pour faire une étude cinétique de la réaction 1 ? Justifier. À partir de maintenant, on se placera toujours à cette longueur d'onde.

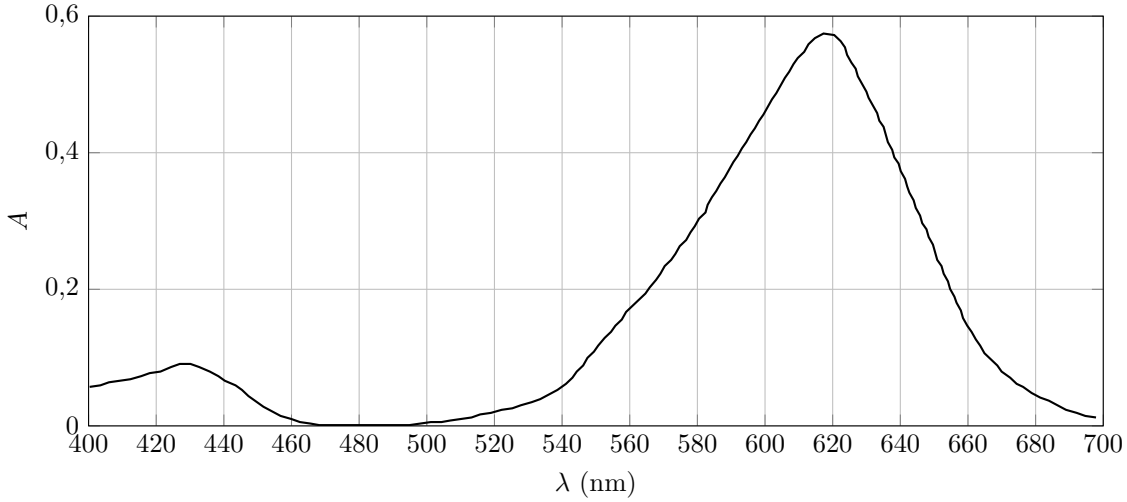


Figure 1 : Spectre d'absorption du vert de malachite.

À partir d'une solution mère de vert de malachite de concentratiom $C_M = 1{,}00 \cdot 10^{-5}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$, on prépare plusieurs solutions filles de concentrations différentes pour lesquelles on mesure l'absorbance à la longueur d'onde λ dans des cuves de largeur $\ell = 1{,}00\,\text{cm}$. On obtient le graphique présenté sur la figure 2.

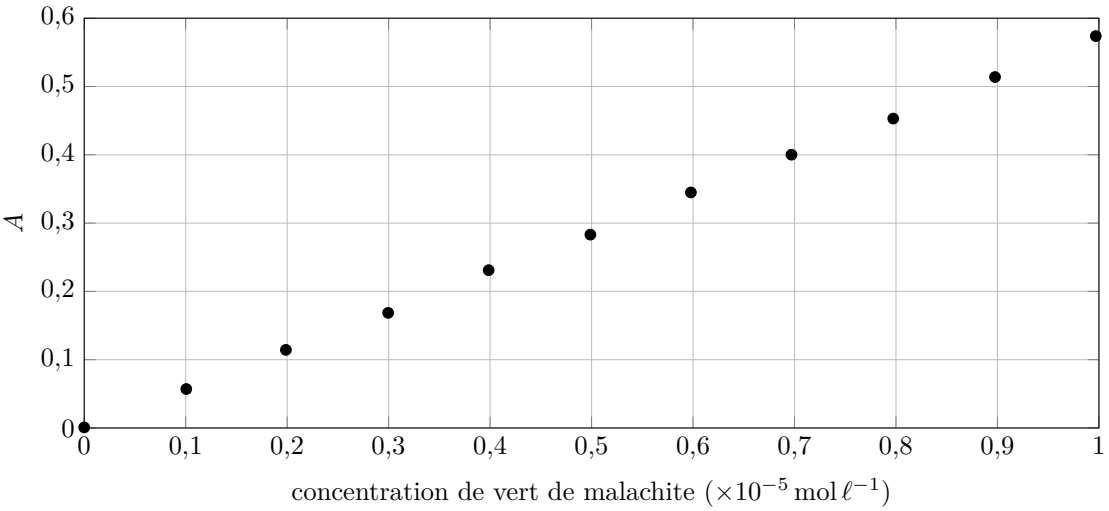


FIGURE 2 : Absorbance du vert de malachite en fonction de la concentration.

3. À partir de la solution mère de concentration $C_M = 1{,}00 \cdot 10^{-5}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$, proposer un protocole expérimental permettant de préparer une solution fille de concentration $C_F = 2{,}00 \cdot 10^{-6}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$. On prendra soin de nommer précisément la verrerie.
4. À l'aide du graphe expérimental ci-dessus, indiquez si la loi de Beer-Lambert est vérifiée et, le cas échéant, déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire ε du vert malachite à la longueur d'onde λ à laquelle on travaille (on n'oubliera pas de préciser son unité).

II – Détermination de la loi de vitesse

On prépare un mélange réactionnel en introduisant dans un bécher :

— un volume $V_1 = 20{,}0\,\text{m}\ell$ d'une solution de vert malachite de concentration $C_1 = 7{,}50 \cdot 10^{-5}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$;

— un volume $V_2 = 5{,}00\,\text{m}\ell$ d'une solution de soude (hydroxyde de sodium : $Na^+ + HO^-$) de concentration $C_2 = 1{,}00 \cdot 10^{-1}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$;

— un volume $V_3 = 75{,}0\,\text{m}\ell$ d'eau distillée.

On déclenche le chronomètre dès que l'on a fait le mélange. On mesure ensuite l'évolution temporelle de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ. On considèrera dans la suite que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution. On suppose que la réaction étudiée admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport au vert de malachite M^+, où α et β sont supposés entiers. On note k la constante de vitesse de la réaction.

5. Calculer les concentrations initiales dans le mélange réactionnel en vert malachite et en ions hydroxyde, notées respectivement c_1 et c_2. Commenter ces valeurs. Comment s'appelle ce type d'expérience en cinétique chimique ?
6. Déterminer (sans chercher à la résoudre) l'équation différentielle satisfaite par la concentration $[M^+]$ en vert malachite au cours du temps. On fera intervenir une constante de vitesse apparente que l'on notera k_{app}. Exprimer k_{app} en fonction de k et de la concentration initiale c_2 en ions hydroxyde.
7. Résoudre cette équation différentielle (c'est à dire, déterminer $[M^+](t)$) dans l'hypothèse où $\beta = 0$.
8. Même question dans l'hypothèse où $\beta = 1$.

La mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps a permis de connaître la concentration $[M^+](t)$ en vert de malachite a plusieurs instants :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652	0,612	0,571	0,532	0,498
$[M^+]$ ($\mu\text{mol}\,\ell^{-1}$)	c_1	14,0	13,1	12,2	11,4	10,7	9,98	9,30	8,70

TABLE 1 : Absorbance et concentration en vert de malachite au cours du temps.

9. À partir des données du tableau 1 expliquer quelles courbes il faudrait tracer pour tester les hypothèses $\beta = 0$ et $\beta = 1$.
10. Tracer les courbes permettant de tester les deux hypothèses (si le tracé est fait à la calculatrice, on donnera les paramètres des droites de régression). Avec laquelle des deux hypothèses les données sont-elles compatibles ?

11. Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse apparente k_{app}.

L'expérience précédente a été reproduite plusieurs fois en faisant varier la concentration initiale c_2 en ions hydroxyde HO^-. Les résultats obtenus ont permis d'établir la courbe ci-dessous, qui représente $\log(k_{\text{app}})$ en fonction de $\log(c_2)$ (où log est le logarithme décimal et c_2 est exprimée en $\text{mol}\,\ell^{-1}$ et k_{app} est exprimée en unités SI).

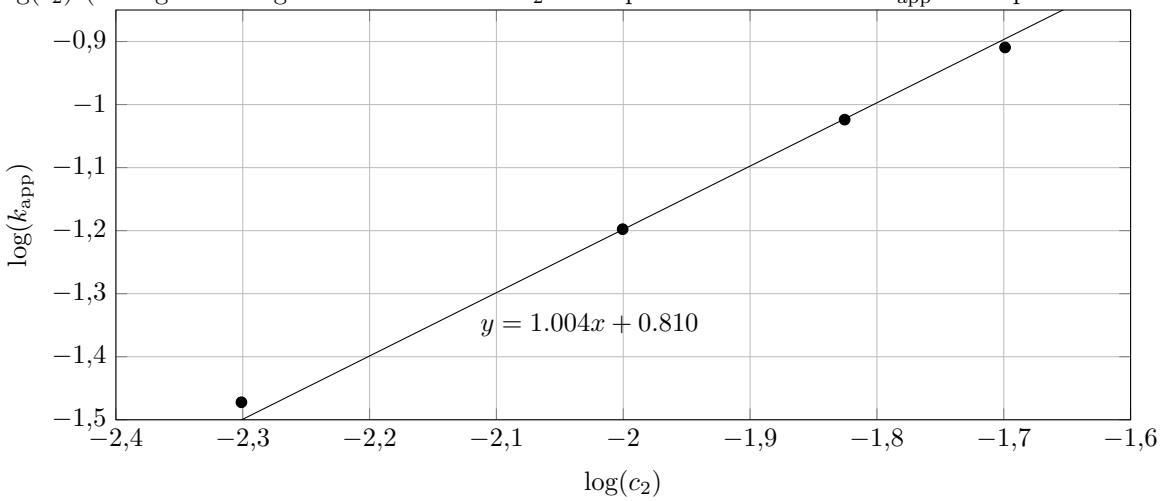


FIGURE 3 : Logarithme de la constante de vitesse apparente (exprimée en unitées SI) en fonction du logarithme de la concentration c_2 (en $\text{mol}\,\ell^{-1}$) en HO^-.

12. Montrer que la courbe de la figure 3 permet de trouver les valeurs de α et de k (constante de vitesse de la réaction étudiée), et indiquer les valeurs obtenues. Quel est l'ordre global de la réaction ?

13. Si on réalise la réaction $M^+ + HO^- \longrightarrow MOH$ avec initialement une concentration $c_0 = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$ en vert malachite et une concentration initiale identique en ions hydroxyde combien de temps faudra-t-il attendre pour que 95 % des ions M^+ aient réagi (on notera ce temps t_{95}) ?

III – Détermination de l'énergie d'activation

14. Jusqu'à présent, l'étude a eu lieu à la température $T = 25\,°\text{C}$. D'autres expériences, à la température $T' = 45\,°\text{C}$, ont montré qu'à cette température la constante de vitesse de la réaction vaut $k' = 10{,}7\,\text{mol}^{-1}\,\ell\,\text{s}^{-1}$. En déduire la valeur de l'énergie d'activation E_A de la réaction. On donne la valeur de la constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$.

Exercice 2 : Caractéristiques d'une bobine réelle

Pour étudier une bobine réelle B, on effectue le montage indiqué sur le schéma. C'est ainsi que l'on obtient l'oscillogramme (copie d'écran de l'oscilloscope) ci-dessous. Les calibres de l'oscilloscope sont identiques pour les deux voies : 2 V/division pour l'axe des ordonnées et 1 ms/division pour l'axe des abscisses.

Le générateur délivre une tension $u_e(t) = U_m \cos(\omega t)$. On donne : $R = 20\,\Omega$ et $C = 10\,\mu\text{F}$.

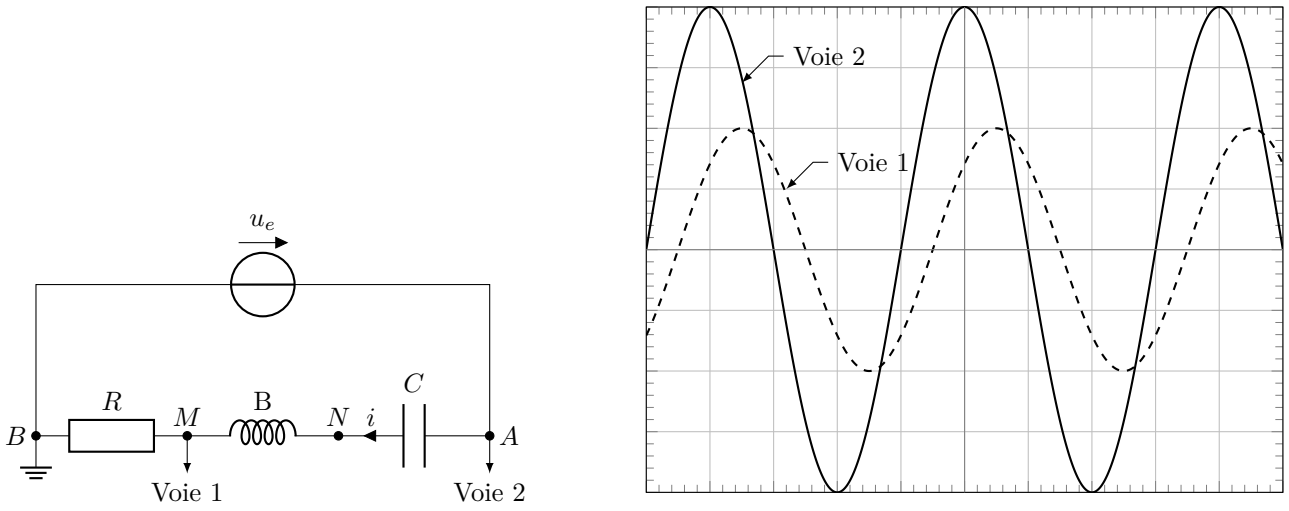


Figure 1 : À gauche : schéma du circuit utilisé. À droite : oscillogramme obtenu.

1. À partir de l'oscillogramme, déterminer les valeurs de la période T, de la pulsation ω, des amplitudes U_m (amplitude de la tension u_e) et I_m (amplitude de l'intensité i), et de l'impédance Z_{AB} (module de l'impédance complexe du dipôle AB).
2. Des deux tensions u_1 (voie 1) et u_2 (voie 2), laquelle est en avance de phase sur l'autre ?
3. Calculer le déphasage φ entre la tension $u_e(t) = U_m \cos(\omega t)$ et l'intensité du courant $i(t) = I_m \cos(\omega t - \varphi)$.
4. Montrez que, dans l'hypothèse d'une bobine idéale B de résistance interne (en série) r nulle, les valeurs numériques de Z_{AB}, φ et R sont incohérentes.
5. Il est donc nécessaire de prendre en compte la résistance interne r de la bobine. Calculer r.
6. En déduire la valeur numérique de l'inductance L de la bobine.
7. Calculer la fréquence de résonance d'intensité de ce circuit ; si on se place à cette fréquence, déterminer les caractéristiques des tensions aux bornes de R, (L, r) et C.