

Correction DM n°4

- Exercices du livre (Bordas) 25 et 26 p416
- Exercices du livre Hachette 25,26 et 27 joints

Exo 25 : Suivi par spectrophotométrie

1. a. La solution étudiée suit la loi de Beer-Lambert, car l'absorbance A est proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorée.

b. $k = \frac{A}{C} = 320 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

c. À l'instant t : $[I_2(t)] = \frac{A(t)}{k}$

Or: $[I_2(t)] = \frac{n(I_2)(t)}{V_{\text{tot}}} = \frac{n(I_2)(t)}{V_1 + V_2}$

d'où: $n(I_2)(t) = A(t) \cdot \frac{V_1 + V_2}{k}$

d.

t (min)	1	2	4	6	8	10
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45
$n(I_2)(t)$ (μmol)	5	8	14	19	24	28

t (min)	12	14	16	18	20	30
A(t)	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74
$n(I_2)(t)$ (μmol)	31	34	37	39	41	46

t (min)	40	50	60	90
A(t)	0,77	0,79	0,80	0,80
$n(I_2)(t)$ (μmol)	48	49	50	50

2. a. Si x est l'avancement de la réaction d'équation:



alors: $n(I_2)(t) = x$

b. Le tracé de la courbe $x = f(t)$ est immédiat à l'aide des données du tableau.

c. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé. C'est aussi le temps au bout duquel:

$$n(I_2)(t_{1/2}) = x_{1/2} = \frac{n(I_2)(t_f)}{2} = \frac{x_f}{2} = 25 \text{ } \mu\text{mol}.$$

Sur le graphe, on lit: $t_{1/2} \approx 25 \text{ min}$ et $t_f \approx 60 \text{ min}$, soit:
 $t_f \approx 2,4 t_{1/2}$

Exercice 26 : saponification d'un ester : suivi conductimétrique

1. Le tableau d'avancement s'écrit :

Temps	Avancement	$C_4H_8O_2 + HO^-(aq) \rightarrow CH_3-CO_2^-(aq) + C_2H_5-OH(aq)$			
0	0	$C_0 \cdot V$	$C_0 \cdot V$	0	0
t	x(t)	$C_0 \cdot V - x(t)$	$C_0 \cdot V - x(t)$	x(t)	x(t)
t_∞	x_∞	$C_0 \cdot V - x_\infty$	$C_0 \cdot V - x_\infty$	x_∞	x_∞

2. a. Les espèces chimiques responsables du caractère conducteur de la solution sont les ions sodium $Na^+(aq)$, hydroxyde $HO^-(aq)$ et éthanoate $CH_3-CO_2^-(aq)$.

b. Au cours de la réaction, la concentration des ions $Na^+(aq)$ reste constante; en revanche, celle des ions $HO^-(aq)$ diminue et celle des ions $CH_3-CO_2^-(aq)$ augmente. Comme tout ion $HO^-(aq)$ qui disparaît

est remplacé par un ion $CH_3-CO_2^-(aq)$ et que $\lambda_{HO^-} > \lambda_{CH_3-CO_2^-}$ la conductivité de la solution diminue.

3. a. $\sigma_t = C_0 \cdot \lambda_{Na^+} + \left[\frac{C_0 \cdot V - x(t)}{V} \right] \cdot \lambda_{HO^-} + \left[\frac{x(t)}{V} \right] \cdot \lambda_{CH_3-CO_2^-}$ (1)

b. À $t = 0$: $x(t) = 0$
d'où: $\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \cdot C_0$
alors qu'à t_∞ : $x(t) = x_\infty = C_0 \cdot V$
et $\sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3-CO_2^-}) \cdot C_0$

c. (1) peut s'écrire :

$$\sigma_t = C_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + \left[\frac{x(t)}{V} \right] \cdot (\lambda_{CH_3-CO_2^-} - \lambda_{HO^-})$$

soit: $\sigma_t = C_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + \left[\frac{x(t)}{V} \right] \cdot (\lambda_{CH_3-CO_2^-} - \lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+} - \lambda_{Na^+})$

d'où: $\sigma_t = C_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + \left[\frac{x(t)}{V} \right] \cdot [(\lambda_{CH_3-CO_2^-} + \lambda_{Na^+}) - (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})]$

alors: $\sigma_t = \sigma_0 + \left[\frac{x(t)}{V} \right] \cdot \frac{[\sigma_\infty - \sigma_0]}{C_0}$

et $\sigma_t = \sigma_0 + x(t) \cdot \frac{[\sigma_\infty - \sigma_0]}{(C_0 \cdot V)}$

soit enfin: $x(t) = C_0 \cdot \frac{V(\sigma_0 - \sigma_t)}{(\sigma_0 - \sigma_\infty)}$

4. La relation trouvée permet de calculer les valeurs de l'avancement $x(t)$ à chaque instant:

t (min)	0	5	9	13	20	27	t_∞
σ (Sm^{-1})	0,250	0,210	0,192	0,178	0,160	0,148	0,091
$x(t)$ (mmol)	0	0,252	0,365	0,453	0,566	0,642	1,00

Le tracé de la courbe $x = f(t)$ est immédiat à l'aide des données du tableau.

a. Avancement maximal: $x_{\text{max}} = x_\infty = 1,00$ mmol.

b. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé.

C'est aussi le temps au bout duquel:

$$x(t) = x_{1/2} = 0,5 = \frac{x_\infty}{2} = 0,500 \text{ mmol.}$$

Sur le graphe, on lit $t_{1/2} = 16$ min.

Exo 27 : Etude d'un durcisseur de colle à bois

1. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé. C'est aussi le temps au bout duquel:

$$[\text{H}^+(t)] = [\text{H}^+(t_{1/2})]_1 = \frac{[\text{H}^+]_{\text{max}}}{2} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Sur le graphe, on lit $t_{1/2} = 1,8$ min.

2. Lorsque la température croît, l'évolution du système est plus rapide, c'est donc la courbe G_3 qui correspond à une température supérieure à $\theta_1 = 20$ °C.

3. a. Lorsque t devient très grand et tend vers l'infini, $\exp(-t/\tau)$ tend vers zéro, alors $[\text{H}^+(\text{aq})]$ tend vers sa valeur maximale. La constante A correspond donc à $[\text{H}^+(\text{aq})]_{\text{max}}$.

b. τ est homogène à un temps, il doit ici être exprimé en minute.

Lorsque $t = t_{1/2}$, $[\text{H}^+(\text{aq})]_{1/2} = 0,5 A$, alors que lorsque $t = \tau$, $[\text{H}^+(\text{aq})] = A(1 - \exp(-1)) = 0,63 A$;

τ est donc plus grand que $t_{1/2}$.

c. $A = [\text{H}^+(\text{aq})]_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

τ est la valeur de t pour laquelle $[\text{H}^+(\text{aq})] = 0,63 A$; sur le graphe, on lit $\tau = 2,6$ min.

d. A est indépendant de la température contrairement à τ qui diminue lorsque la température croît.

25 1. $N(E_1)/N(E_0) = A \exp(-E_1/(kT))/A \exp(-E_0/(kT))$
 $= \exp((E_0 - E_1)/(kT)).$

2. a. $N_1/N_0 \approx N_2/N_0 \approx 0.$

b. À 298 K, les atomes sont principalement dans leur état fondamental. $N_0 \gg N_1$ ou N_2 .

3. a. Ces photons seront principalement absorbés par le milieu.

b. Affaiblissement de l'onde.

4. Éviter l'absorption et favoriser l'émission stimulée.

26 1. $[\Delta\nu] = T^{-1} \cdot ((L^2 \cdot M \cdot T^{-2} \cdot \theta^{-1} \cdot \theta)/M)^{1/2}/(L \cdot T^{-1}) = T^{-1}.$
La relation est bien homogène à une fréquence.

2. Les atomes s'agitent dans des directions et des sens aléatoires. Les radiations émises par les atomes se déplaçant dans le sens de l'observateur seront perçus avec une fréquence plus élevée que celle produite par des atomes se déplaçant dans un sens opposé. Cette agitation des atomes émetteurs de radiations produit une largeur de la raie d'émission (raie produite par effet Doppler).

3. $\Delta\nu = 1,29 \text{ GHz}.$

4. $\Delta\nu/\nu = 1,29/4,7 \times 10^5 = 2,7 \times 10^{-6}.$

5. Oui, $\Delta\nu/\nu = 2,7 \times 10^{-6}.$