

DM06 : Réseau - Cinétique chimique (Temps indicatif 1h+1h)

Merci d'indiquer le temps passé à faire ce DM, ainsi que les aides éventuelles utilisées.

Exercice 1: Spectroscopie et résolution**1.1 Interférences à deux ondes**

On considère le dispositif de la figure 1. Une pupille dans le plan perpendiculaire à l'axe (Oz) est percée de deux trous d'Young identiques espacés de la distance a . Une onde plane progressive monochromatique de longueur d'onde λ (dans l'air, assimilé au vide) éclaire cette pupille en incidence normale. On observe la figure obtenue dans le plan focal image d'une lentille de centre optique O et d'axe optique (Oz) . On repère un point M de l'écran recevant les ondes issues des deux trous par ses coordonnées cartésiennes (x, y, f') .

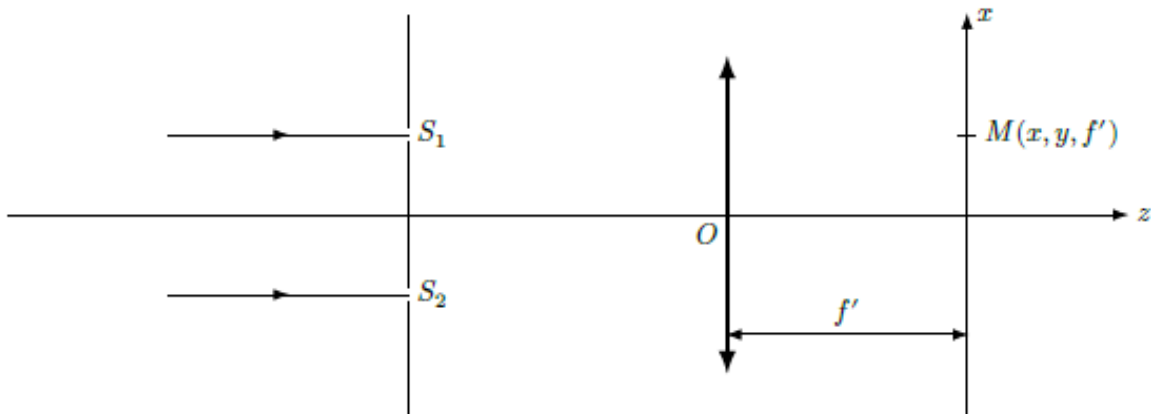


FIGURE 1

1. Établir l'expression de la différence de marche $\delta(M)$ en fonction de a , x et f' , en faisant les approximations jugées utiles.
2. Établir l'expression de l'intensité lumineuse $I(M)$. Décrire la figure que l'on observe sur l'écran.
3. Calculer numériquement l'interfrange pour $a = 100 \mu\text{m}$, $f' = 20 \text{ cm}$ et $\lambda = 499,3 \text{ nm}$ (longueur d'onde associée à une raie du nickel présent dans un échantillon).
4. La résolution d'un spectromètre est le plus petit écart entre deux longueurs d'onde que l'on peut séparer. Expliquer pourquoi le dispositif précédent à deux trous d'Young ne peut permettre d'atteindre la résolution voisine de 20 pm d'un spectromètre ICP-AES.

1.2 Interférences à N ondes

On considère à présent un réseau constitué de N ouvertures identiques ($N > 2$), distantes de a suivant l'axe parallèle à (Ox) . Ces N ouvertures sont éclairées par une onde plane progressive monochromatique en incidence normale de longueur d'onde λ . Sur la figure 2, l'angle θ , orienté selon le sens trigonométrique, indique une direction des interférences à l'infini à N ondes.

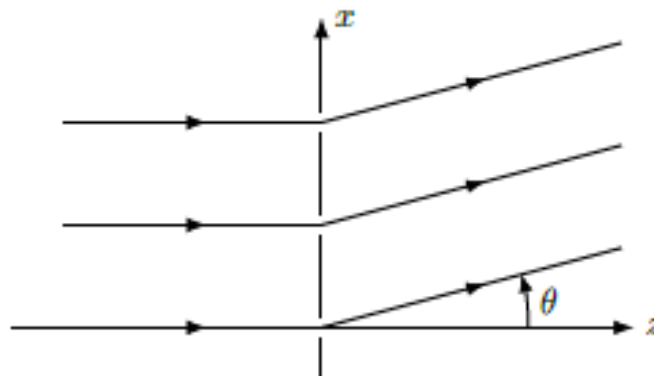


FIGURE 2

- Expliciter le déphasage φ entre deux ondes issues de trous successifs en fonction de λ , a et θ .
- Justifier qu'on observe un maximum d'intensité si on a $\varphi = 2p\pi$ avec p un entier relatif accessible. Comment appelle-t-on l'entier p ? Exprimer l'angle θ_1 correspondant au pic $p = 1$.
- Le réseau utilisé dans certains spectromètres ICP-AES comporte 1800 ouvertures par millimètre. Calculer numériquement θ_1 pour $\lambda = 499,3 \text{ nm}$. Pourquoi n'est-il plus envisageable d'utiliser le dispositif de projection (lentille et écran) décrit dans la partie précédente?
- Établir que la demi-largeur d'un pic d'intensité lumineuse est donnée par $\Delta\varphi = 2\pi/N$ et en déduire la demi-largeur angulaire $\Delta\theta$ du pic observé dans la direction θ_1 . Évaluer numériquement $\Delta\theta$, sachant que les N ouvertures éclairées du réseau occupent une largeur $\ell = 5 \text{ cm}$.
- On considère que la source émet une deuxième longueur d'onde λ' très proche de λ . On note θ'_1 l'angle d'observation du premier pic ($p = 1$) correspondant à la longueur d'onde λ' . On admet que l'on peut séparer les deux pics seulement si $|\theta'_1 - \theta_1| \geq \Delta\theta$. Obtenir l'expression de la résolution du dispositif en fonction des grandeurs utiles parmi λ , N et a .
- Évaluer numériquement la résolution du réseau utilisé. Proposer des raisons visant à expliquer la différence entre cette valeur et celle, voisine de 20 pm, d'un spectromètre ICP-AES.

Exercice 2: Suivi cinétique de la formation du dibrome

A température ambiante, le dibrome de formule Br_2 est un liquide brun-orangé très volatil dégageant des vapeurs toxiques de même couleur.

- Justifier la couleur du dibrome en vous servant de son spectre d'absorption, donné ci-après.

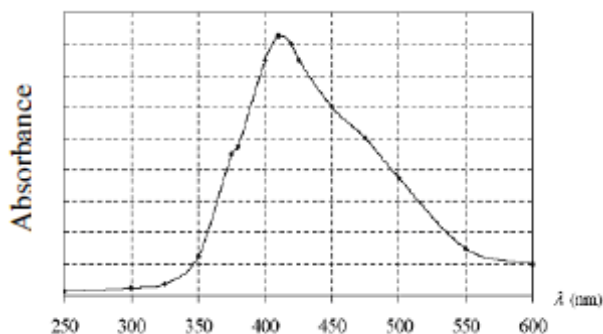


FIGURE 3 – Spectre d'absorption du dibrome gazeux.

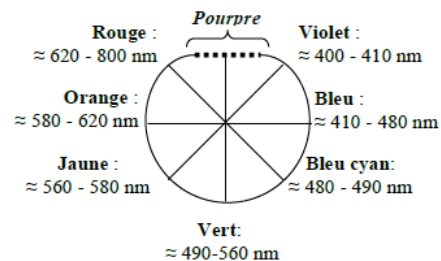
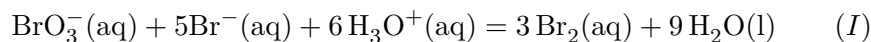


FIGURE 4 – Cercle chromatique simplifié.

On effectue la synthèse du dibrome en mélangeant un même volume d'une solution de bromate de sodium (NaBrO_3) de concentration $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution de bromure de sodium (NaBr) de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Une coloration brune apparaît après un certain temps.

L'équation de la réaction est la suivante :



- Cette réaction est réalisée dans des conditions où on constate que 90% des ions bromate ont réagi une fois l'équilibre atteint. Déterminer les concentrations des différentes espèces bromées à l'équilibre.

L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces $\text{BrO}_3^-(\text{aq})$, $\text{Br}^-(\text{aq})$ et H_3O^+ , et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

3. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0 °C à partir des concentrations initiales suivantes :

$$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{Br}^-]_0 = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la figure 5.

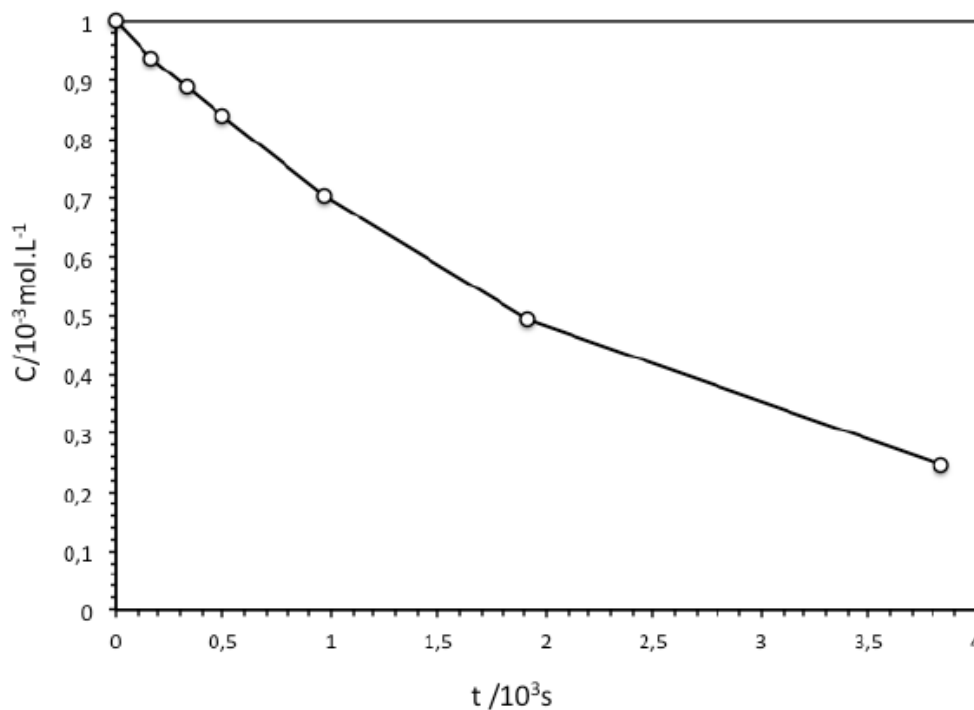


FIGURE 5 – Évolution de la concentration en ions bromate ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) en fonction du temps ($1 \times 10^3 \text{ s}$)

4. Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?
5. Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.
6. Établir la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.
7. En vous servant des figures 6 et 7 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

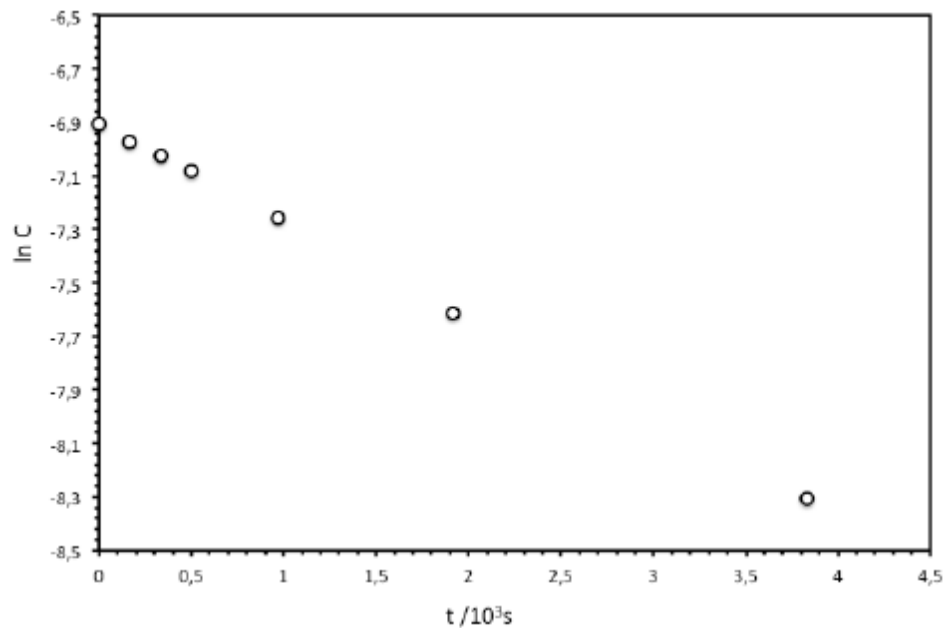


FIGURE 6 – Évolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (1×10^3 s)

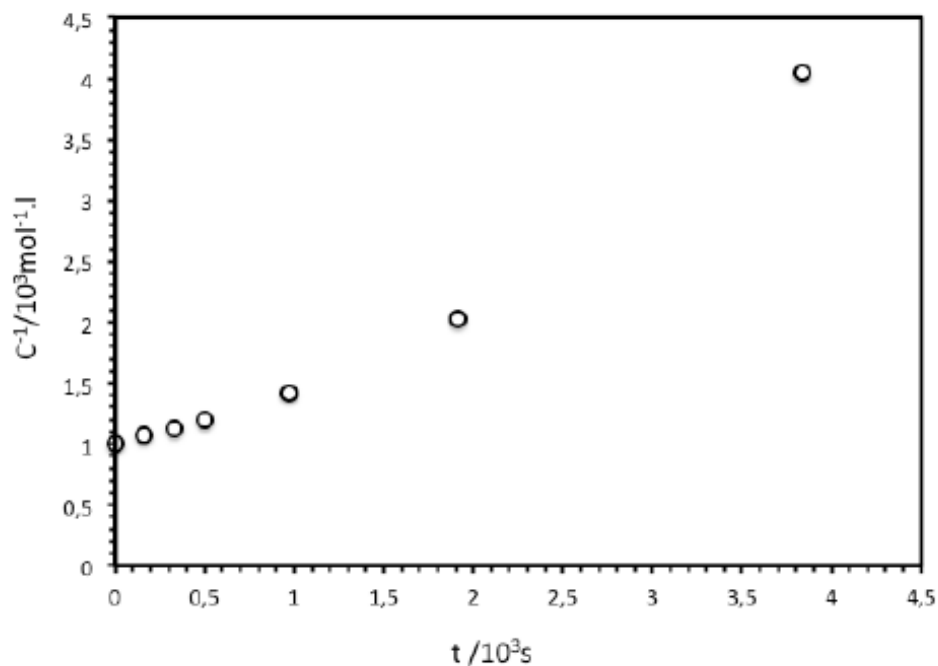


FIGURE 7 – Évolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (1×10^3 s)

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0 °C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[\text{Br}^-]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Vitesse initiale ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
N°1	0,10	0,10	$4,1 \cdot 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \cdot 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \cdot 10^{-5}$

8. Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .
9. Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.