SPE MP **2026-2027**

DM SCIENCES PHYSIQUES N°5 (partie chimie) .

Exercice 1 :

Dans un réacteur de volume V , on introduit no mole d'éthanal pur qui se décompose selon la réaction totale en phase vapeur : $CH_3CHO_{(g)} = CH_{4\,(g)} + CO_{(g)}$

On mesure , au cours du temps , la pression totale P du mélange gazeux maintenu à 447°C .

t en mn	0	4	9	14	20	26,5	34	42,5	53
P en hPa	283	297	312	326	340	354	368	382	397

Donnée : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

1- Exprimer la pression initiale Po en fonction de la concentration initiale co en éthanal .
2- Faire un tableau d'avancement en fonction de l'avancement volumique x . Trouver une relation liant la concentration en éthanal C à t , aux pressions P et Po et à la concentration Co initiale en éthanal .
3- On suppose que la réaction est d'ordre 2 . Déterminer l'expression de la concentration en éthanal au cours du temps (on appellera k la constante de vitesse) . En déduire que $\frac{P-P_0}{2P_0-P}$ est une fonction affine du temps .
4- Vérifier expérimentalement que la réaction est bien d'ordre 2 . En déduire la constante de vitesse .

Exercice 2 :

On considère la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle $CH_3COOC_2H_5$ noté ester par la suite par l'hydroxyde de sodium :

ester + HO^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH

On admet que la réaction admet un ordre . La constante de vitesse est notée k , les ordres partiels par rapport à l'ester et à l'ion hydroxyde sont notés a et b respectivement , la concentration en ester à un instant t donné est notée c .
Les concentrations initiales des deux réactifs sont égales à co = 10^{-2} $mol.l^{-1}$.
1- Définir la vitesse de la réaction .
2- Réaliser un tableau d'avancement indiquant les concentrations des espèces en solution en fonction de x avancement volumique de la réaction .
Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de c , k , a et b . Quelle est la méthode employée dans cette expérience ?
Au cours du temps on observe l'évolution de la concentration en ester au cours du temps à 20 °C :

Temps (min)	0	2	3	4	5	6	10
c($10^3 mol.l^{-1}$)	10	8,1	7,4	6,6	6,3	5,9	4,65

3- Etablir la loi de vitesse en supposant l'ordre global égal à 2 . Vérifier cette loi à partir du tableau ci-dessus .
4-Déterminer les valeurs de la constante de vitesse et du temps de demi-réaction .
5- Sachant que l'énergie d'activation de cette réaction vaut 80 $kJ.mol^{-1}$, déterminer le temps de demi-réaction à 60°C .

Donnée : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Exercice 3 :

L'eau de Javel est une solution à base d'ions hypochlorite capable de décomposer de nombreuses substances organiques comme le bleu brillant (E133), colorant alimentaire fréquemment rencontré dans les boissons et les sucreries de couleur bleue.

La cinétique de la décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite d'équation :

$$E133_{(aq.)} + ClO^-_{(aq.)} = \text{Produits incolores}\ ^1$$

est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On suppose que la vitesse de la réaction v peut se mettre sous la forme :

$$v = k \times [E133]^{\alpha} \times [ClO^-]^{\beta}$$

où α est l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133), β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite ClO^- et k la constante de vitesse de la réaction. Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égale à 298 K, milieu réactionnel homogène, réaction quantitative et volume constant.

Document n° 3 - Spectre d'absorption du bleu brillant

La figure 8 trace l'absorbance A du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde λ.

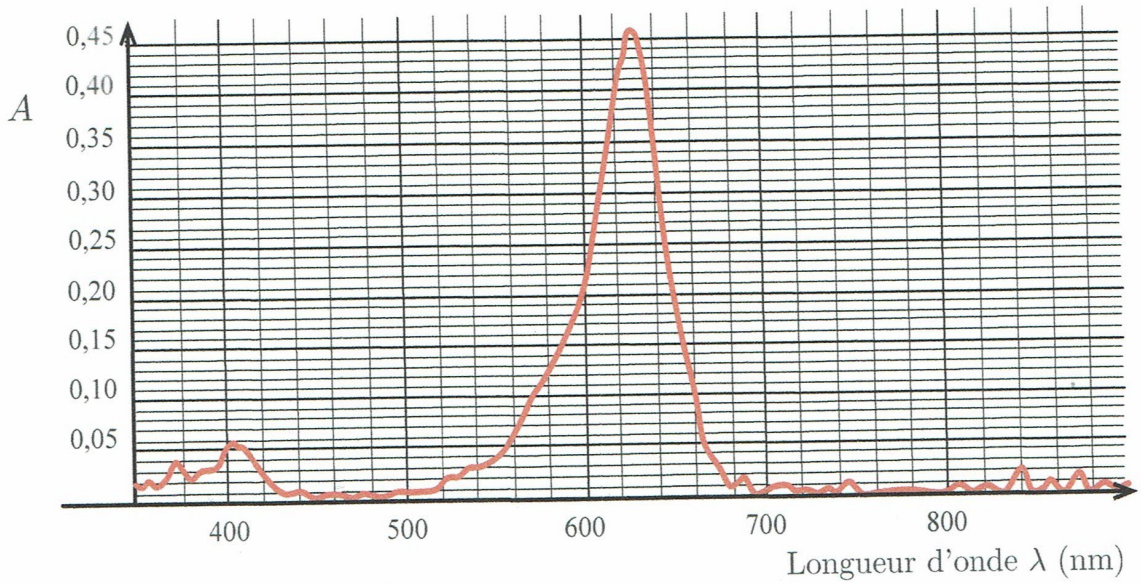


FIGURE 8 – Absorbance A du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en nm.

1. Les produits ne sont pas bien caractérisés d'après la littérature.

Document n° 4 - Préparation de la gamme de la solution étalon de bleu brillant

Une gamme étalon est réalisée : à partir d'une solution mère de bleu brillant commercial de concentration molaire volumique connue $c_0 = 4{,}72 \times 10^{-6}$ mol.L^{-1}, des solutions filles sont préparées en utilisant une verrerie adaptée. On obtient alors une série de solutions de bleu brillant de concentrations c connues. L'absorbance A de chaque solution est mesurée dans une cuve en plastique de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde λ adaptée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4 page 14.

A	0	0,234	0,347	0,456	0,582
c (10^{-6} mol.L^{-1})	0	1,89	2,83	3,78	4,72

TABLEAU 4 – Absorbances et concentrations des solutions.

Document n° 5 - Absorbance d'une solution

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit qu'elle absorbe ces radiations.

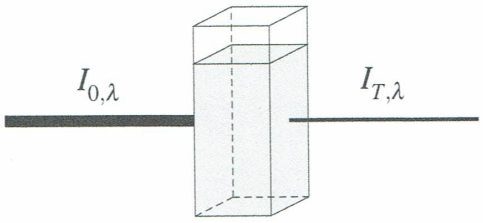


FIGURE 9 – Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité $I_{0,\lambda}$. Un faisceau transmis $I_{T,\lambda}$ en émerge. La longueur de la cuve ℓ traversée est de 1 cm.

II.5. Suivi spectrophotométrique de la réaction

Un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité incidente $I_{0,\lambda}$ traverse une longueur ℓ de solution limpide (phénomène de diffusion négligeable) placée dans une cuve (figure 9). Une partie de la radiation est absorbée par la solution, l'autre est transmise et son intensité est notée $I_{T,\lambda}$.

II.5.a. Définir l'absorbance A d'une solution.

II.5.b. Quelle longueur d'onde de travail λ faut-il choisir pour réaliser les mesures d'absorbance lors de la réalisation de la gamme de solutions étalons ? Quel lien existe-t-il entre cette longueur d'onde et la couleur d'une solution de bleu brillant ?

II.5.c. Détailler le protocole expérimental à mettre en place pour préparer, à partir de la solution mère de bleu brillant, un volume $V = 25{,}0$ mL d'une solution de bleu brillant de concentration molaire volumique $c = 1{,}89 \times 10^{-6}$ mol.L^{-1}.

II.5.d. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant les différents termes et leurs unités respectives. Cette loi est-elle vérifiée ?

II.5.e. Avant de réaliser des mesures d'absorbance, il est nécessaire de réaliser le blanc. Expliquer la nécessité d'un telle opération.

II.5.f. En quoi la spectrophotométrie est une technique de choix pour le suivi de cette réaction ?

II.6. Étude cinétique

Protocole expérimental - À l'instant $t = 0$ min, on place dans un bécher de 50 mL un volume $V_1 = 25,0$ mL d'une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire volumique $c_1 = 4,54 \times 10^{-6}$ mol.L^{-1} et un volume $V_2 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($ClO^-_{(aq.)} + Na^+_{(aq.)}$) de concentration molaire volumique $c_2 = 1,33 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}.

II.6.a. Montrer que les conditions initiales utilisées vont permettre de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133). Dans quelle situation cinétique se trouve-t-on ?

II.6.b. Montrer alors que la vitesse de réaction v peut se mettre sous une forme simplifiée. On notera k_{app} la constante apparente de vitesse.

II.7. Étude expérimentale

Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous.

t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
A	0,582	0,275	0,138	0,069	0,034	0,009

TABLEAU 5 – Absorbance A mesurée à divers instants t.

II.7.a. Montrer que si la réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu brillant (E133), l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

où A et A_0 représentent respectivement les valeurs de l'absorbance à l'instant t et à l'instant initial $t = 0$ min. k_{app} est la constante apparente de vitesse de la réaction.

II.7.b. Déterminer la valeur de k_{app} à 298 K.

II.8. Afin de déterminer l'ordre partiel β, supposé non nul, par rapport aux ions hypochlorite ClO^-, on réalise le même protocole expérimental que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($ClO^-_{(aq.)} + Na^+_{(aq.)}$) de concentration molaire volumique $c_3 = 6,65 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}. Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

t (min)	2,5	5	7,5	10	12,5	15
A	0,389	0,275	0,195	0,138	0,097	0,069

TABLEAU 6 – Absorbance A à différents instants t.

II.8.a. Montrer alors que ces nouvelles conditions initiales s'avèrent suffisantes pour déterminer la valeur de l'ordre partiel β par rapport aux ions hypochlorite.

II.8.b. En déduire la valeur de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite.