

/52 P1 Suivi cinétique de la formation du dibrome (D'après CCMP MP 2012)

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

- /2 1 Justifier la couleur du dibrome en vous servant de son spectre d'absorption, donné ci-après.

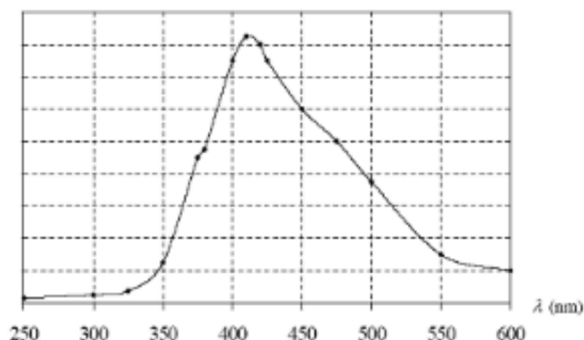


FIG. D0.1 – Spectre d'absorption du dibrome gazeux.

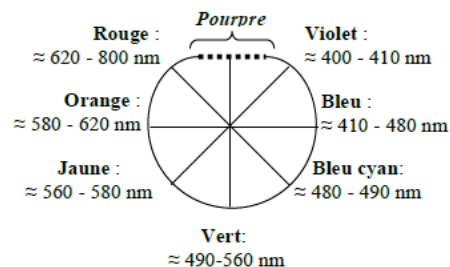


FIG. D0.2 – Cercle chromatique simplifié.

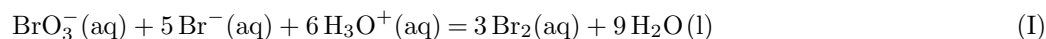
Réponse

Le dibrome absorbe fortement à la longueur d'onde $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ ①. Sa couleur correspond à la couleur complémentaire du bleu, soit l'orange ①.



On effectue la synthèse du dibrome en mélangeant un même volume V d'une solution de bromate de sodium (NaBrO_3) de concentration $C_{01} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution de bromure de sodium (NaBr) de concentration $C_{02} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Des ions H_3O^+ sont naturellement présents en solution. Une coloration brune apparaît alors après un certain temps.

L'équation de la réaction est la suivante :



- /8 2 Faire un schéma de la préparation. 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.

Réponse

① pour un schéma qui montre que le volume total est $2V$. On détermine alors les concentrations initiales C_1 et C_2 en faisant attention au facteur de dilution :

$$C_1 = \frac{C_{01}}{2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{C_{02}}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On effectue un tableau d'avancement en concentration :

Équation ①+①		$\text{BrO}_3^- (\text{aq})$	$+$	$5\text{Br}^- (\text{aq})$	$+$	$6\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	$=$	$3\text{Br}_2 (\text{aq})$	$+$	$9\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	
Initial	$x = 0$	C_1		C_2		C_3		0		excès	①
Interm.	x_{eq}	$C_1 - x_{\text{eq}}$		$C_2 - 5x_{\text{eq}}$		$C_3 - 6x_{\text{eq}}$		$3x_{\text{eq}}$		excès	①

D'après l'énoncé, 90% des ions BrO_3^- ont réagi, donc $x_{\text{eq}} = 0,9C_1 = 9,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. ① On en déduit les concentrations à l'équilibre ① :

$$[\text{BrO}_3^-]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{Br}^-]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{Br}_2]_{\text{eq}} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



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 p , q et r les ordres partiels des espèces BrO_3^- , Br^- 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.

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

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

- /6 [3] Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse. Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Comment s'appelle cette méthode ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

Réponse

$$v = k[\text{BrO}_3^-]^p(t) \cdot [\text{Br}^-]^q(t) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^r(t)$$

On constate que $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \gg [\text{BrO}_3^-]_0$ et $[\text{Br}^-]_0 \gg [\text{BrO}_3^-]_0$. ① On peut négliger la variation temporelle de la concentration en ions oxonium ainsi que celle en ions bromure. ① C'est la méthode de la dégénérescence de l'ordre.

①

Dans ces conditions, la loi de vitesse se simplifie :

$$v \approx k[\text{Br}^-]_0^q \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r \cdot [\text{BrO}_3^-]^p \stackrel{\textcircled{1}}{=} k_{\text{app}}[\text{BrO}_3^-]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} k[\text{Br}^-]_0^q \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

- /13 [4] Établir les expressions reliant la concentration en ions bromate, notée $C(t)$ par commodité, et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 0, 1 et 2 par rapport aux ions bromates. Indiquer pour chaque cas la régression linéaire à effectuer pour vérifier chaque hypothèse.

Réponse

Dans chaque cas, la vitesse de la réaction s'écrit $v(t) \stackrel{\textcircled{1}}{=} -\frac{1}{1} \frac{dC}{dt}$

◇ Ordre 0 :

$$\begin{aligned} v(t) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} k_{\text{app}} C(t)^0 \\ \Leftrightarrow \frac{dC}{dt} &= -k_{\text{app}} \\ \Leftrightarrow C(t) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} C_0 - k_{\text{app}} t \end{aligned} \quad \int_0^t$$

On trace donc

$$y = ax + b$$

\swarrow \searrow \swarrow \searrow
 $C(t)$ $-k_{\text{app}}$ t C_0

◇ Ordre 1 :

$$\begin{aligned} v(t) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} k_{\text{app}} C(t)^1 \\ \Leftrightarrow \frac{dC}{dt} &= -k_{\text{app}} C(t) \\ \Leftrightarrow C(t) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} C_0 e^{-k_{\text{app}} t} \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\int_0^t \\ &\left. \begin{aligned} C(t) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} K e^{rt} \\ C(0) &= C_0 \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

On trace donc

$$y = ax + b$$

\swarrow \searrow \swarrow \searrow
 $\ln(C(t)) - k_{\text{app}}$ t $\ln(C_0)$

◇ Ordre 2 :

$$\begin{aligned} v(t) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} k_{\text{app}} C(t)^2 \\ \Leftrightarrow \frac{dC}{dt} &= -k_{\text{app}} C(t)^2 \\ \Leftrightarrow -\frac{dC}{C^2} &= k_{\text{app}} dt \\ \Leftrightarrow \int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} &= \int_{t=0}^t k_{\text{app}} dt \\ \Leftrightarrow \int_{C_0}^{C(t)} d\left(\frac{1}{C(t)}\right) &= k_{\text{app}} \cdot \int_{t=0}^t dt \\ \Leftrightarrow \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} &= k_{\text{app}} \cdot t \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\int_0^t \\ &\left. \begin{aligned} d\left(\frac{1}{f}\right) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} -\frac{df}{f^2} \\ \int_a^b d(\cdot) &= [(\cdot)]_a^b \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{C} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{1}{C_0} + k_{\text{app}} t$$

On trace donc

$$y = ax + b$$

\swarrow \downarrow \searrow \swarrow
 $\frac{1}{C}$ k_{app} t $\frac{1}{C_0}$



On donne les données suivantes (Tableau D0.1) de la concentration en ions BrO_3^- , notée C par commodité, en fonction du temps :

TABLEAU D0.1 – Données de $c(t)$

t (s)	0	2,0	3,5	5,0	10,0	19,0	38,5
$C(t)$ (mmol·L ⁻¹)	1,00	0,93	0,88	0,83	0,69	0,50	0,25

- /9 5 Tracer chaque régression sur votre calculatrice et reproduire sommairement l'allure des courbes sur votre copie. Vous prendrez soin d'indiquer l'unité des axes pour chacun d'eux. En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier. Déterminer alors la constante de vitesse apparente.

Réponse

On obtient

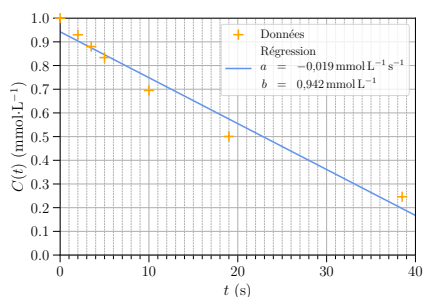


FIG. D0.3 – Régression ordre 0. ②

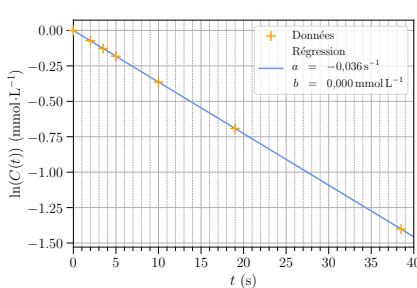


FIG. D0.4 – Régression ordre 1. ②

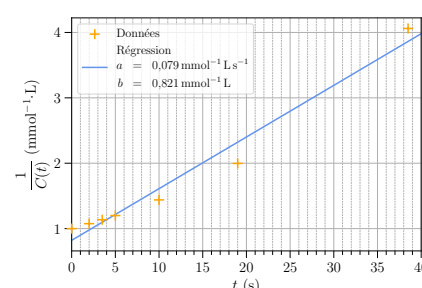


FIG. D0.5 – Régression ordre 2. ②

La seule régression valide est celle de la Figure D0.4, puisque la droite passe effectivement par les points sans déviation particulière ① : on a donc

$$p = 1 \text{ ①}$$

De plus, d'après la régression linéaire établie précédemment, on obtient

$$a = -k_{app} \Rightarrow k_{app} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ ①}$$



- /2 6 Définir et déterminer ensuite le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

Réponse

Par définition, on a $t_{1/2}$ tel que

$$C(t_{1/2}) = \frac{C(0)}{2} \text{ ①}$$

Ici, avec $C(0) = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouve $C(t_{1/2}) = 0,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, et on a donc directement $t_{1/2}$ dans le Tableau D0.1 :

$$t_{1/2} = 19 \text{ s} \text{ ①}$$



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	$4,1 \times 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \times 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \times 10^{-5}$

/9 [7] Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .

Réponse

On pose le système d'équations :

$$v_{01} = k[\text{BrO}_3^-]_0 \cdot [\text{Br}^-]_{01}^q \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{01}^r \quad (1)$$

$$\textcircled{1} \quad v_{02} = k[\text{BrO}_3^-]_0 \cdot [\text{Br}^-]_{02}^q \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{02}^r \quad (2)$$

$$v_{03} = k[\text{BrO}_3^-]_0 \cdot [\text{Br}^-]_{03}^q \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{03}^r \quad (3)$$

$$\diamond \quad (2)/(1) \Rightarrow \frac{v_{02}}{v_{01}} = \frac{\textcircled{1}}{\textcircled{1}} \left(\frac{[\text{Br}^-]_{02}}{[\text{Br}^-]_{01}} \right)^q \quad \text{car} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{02} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{01}$$

$$\Leftrightarrow q = \frac{\textcircled{1}}{\textcircled{1}} \frac{\ln(v_{02}/v_{01})}{\ln([\text{Br}^-]_{02}/[\text{Br}^-]_{01})} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} v_{01} = 4,1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \\ v_{02} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \\ [\text{Br}^-]_{01} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Br}^-]_{02} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } q = 1 \quad \textcircled{1}$$

$$\diamond \quad (3)/(1) \Rightarrow \frac{v_{03}}{v_{01}} = \frac{\textcircled{1}}{\textcircled{1}} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{03}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{01}} \right)^r \quad \text{car} \quad [\text{Br}^-]_{03} = [\text{Br}^-]_{01}$$

$$\Leftrightarrow r = \frac{\textcircled{1}}{\textcircled{1}} \frac{\ln(v_{03}/v_{01})}{\ln([\text{H}_3\text{O}^+]_{03}/[\text{H}_3\text{O}^+]_{01})} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} v_{01} = 4,1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \\ v_{03} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{01} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{03} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } r = 1 \quad \textcircled{1}$$



/3 [8] Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

Réponse

D'après [3] et en prenant les données de l'expérience **initiale**, on a

$$k = \frac{\textcircled{1}}{\textcircled{1}} \frac{k_{\text{app}}}{[\text{Br}^-]_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0^2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} k_{\text{app}} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\ [\text{Br}^-]_0 = 0,14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } k \approx 26 \text{ mol}^{-3}\cdot\text{L}^3\cdot\text{s}^{-1} \quad \textcircled{1}$$

