

CINÉTIQUE CHIMIQUE

www.HDstudy.do.am | Un site web spécial pour SM ; Sciences de la matière
Cours, TD, TP, Examens, Livres et plus | 1ère, 2ème et 3ème année



PLAN DU COURS

Chapitre 1 : Facteurs cinétiques

I La vitesse d'une réaction chimique

- 1) La réaction chimique et son avancement
- 2) Obtention expérimentale des courbes cinétiques et définitions des vitesses
- 3) Facteurs cinétiques

II Le facteur cinétique température, loi d'Arrhenius

III Le facteur cinétique concentration, détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique

- 1) Deux situations initiales particulières
- 2) La méthode différentielle
- 3) La méthode intégrale
- 4) La méthode des temps de demi-réaction

Chapitre 2 : Réactions composées

I Écriture des équations différentielles

- 1) Cas général de réactions simultanées
- 2) Cas des mécanismes réactionnels : composition d'actes élémentaires

II Réactions renversables

- 1) Écriture des équations différentielles et résolution
- 2) Représentation graphique
- 3) Établissement d'un équilibre chimique

III Réactions successives

- 1) Écriture des équations différentielles et résolution
- 2) Représentation graphique
- 3) Étape cinétiquement déterminante (ecd)
- 4) Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

IV Résolution de problèmes grâce à l'AEQS : l'exemple des réactions en chaîne

- 1) Caractéristiques d'une réaction en chaîne
- 2) Méthode de résolution d'un mécanisme

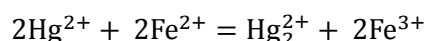
V Réactions jumelles (ou parallèles)

- 1) Écriture des équations différentielles
- 2) Représentation graphique
- 3) Conclusions ; contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

DOCUMENTS

Document 1 : Équation chimique et nombres stœchiométriques algébriques

Une **équation chimique** symbolise une réaction chimique, c'est à dire une modification d'entités microscopiques (molécules, ions...) en d'autres. Elle traduit la conservation des atomes et des charges au travers des nombres stœchiométriques ajustés. Par exemple :



Les différents nombres figurant devant les constituants s'appellent les **nombres stœchiométriques**. On peut les noter s_i . Ce sont des nombres **non algébriques**.

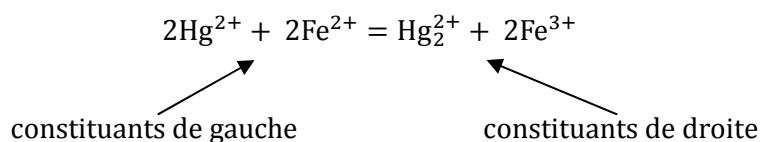
Application à l'exemple : $s_{\text{Hg}^{2+}} = 2$; $s_{\text{Fe}^{2+}} = 2$; $s_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1$; $s_{\text{Fe}^{3+}} = 2$.

Remarque : Les équations chimiques $4\text{Hg}^{2+} + 4\text{Fe}^{2+} = 2\text{Hg}_2^{2+} + 4\text{Fe}^{3+}$, ou encore

$\text{Hg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} = \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+} + \text{Fe}^{3+}$... auraient pu aussi bien être choisies pour représenter la même réaction chimique.

Orientation :

- Au sens *chimique* du terme, une réaction chimique écrite avec le signe = n'est pas orientée, ce qui veut dire qu'a priori, les deux processus peuvent avoir lieu : $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ devenant $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$, ou bien le contraire.
Autrement dit, une même réaction chimique peut donner lieu à une transformation chimique macroscopique dans un sens ou dans l'autre ou à un équilibre, selon les conditions opératoires.
- Cependant, on convient d'orienter *conventionnellement* les réactions chimiques selon le sens choisi pour écrire l'équation, en distinguant les constituants de gauche et les constituants de droite.



Dans un souci de généralisation, afin d'éviter de devoir écrire des formules « pour les composés de droite » et des formules « pour les composés de gauche », on permet alors d'écrire l'équation chimique sous la forme mathématique suivante : $0 = -2\text{Hg}^{2+} - 2\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$.

Ainsi, on obtient une écriture où certains nombres sont positifs et certains négatifs, ce qui conduit à définir la notion de **nombre stœchiométrique algébrique** ν_i (ν est la lettre grecque « nu ») :

Soit un constituant de nombre stœchiométrique s_i :

- s'il figure **à droite** dans l'équation chimique, son nombre stœchiométrique algébrique ν_i est égal à s_i affecté du signe + : $\boxed{\nu_i = +s_i}$
- s'il figure **à gauche** dans l'équation chimique, son nombre stœchiométrique algébrique ν_i est égal à s_i affecté du signe - : $\boxed{\nu_i = -s_i}$

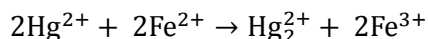
Application à l'exemple : $\nu_{\text{Hg}^{2+}} = -2$; $\nu_{\text{Fe}^{2+}} = -2$; $\nu_{\text{Hg}_2^{2+}} = +1$; $\nu_{\text{Fe}^{3+}} = +2$.

Ainsi, l'écriture générale d'une équation chimique quelconque peut se faire sous la forme :

$$\boxed{0 = \sum_i \nu_i A_i}$$

Les constituants sont *a priori* écrits à droite ou à gauche selon un choix arbitraire : la simple écriture de l'équation chimique ne permet pas de savoir dans quel sens une transformation chimique éventuelle aurait lieu si on mettait en présence les quatre ions en question en solution aqueuse : il faut faire l'expérience ! Si on se place dans des conditions initiales telles que la transformation chimique consiste en la diminution des quantités de Hg^{2+} et Fe^{2+} et en l'augmentation des quantités de Hg_2^{2+} et Fe^{3+} , les premiers sont alors appelés les **réactifs** (ou réactants) et les seconds, les **produits**.

Dans ce cas, lorsqu'on connaît le sens d'évolution de la transformation chimique, on préférera écrire les réactifs à gauche, les produits à droite et remplacer le signe égal par une flèche $\rightarrow$:



L'avancement et la vitesse de réaction seront alors des grandeurs positives.

Document 2 : Avancement d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique unique symbolisée par une équation chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$ se déroulant dans un système fermé.

On choisit un instant initial $t = 0$ et on note $n_{i,0}$ les quantités de matière des constituants A_i à cet instant. L'**avancement** est alors posé nul : $\xi = 0$ à $t = 0$. (ξ est la lettre grecque « xi »).

À un instant ultérieur t , la définition d'un nombre stœchiométrique permet d'affirmer que la quantité formée d'un constituant A_i est *proportionnelle* à ν_i . L'**avancement** ξ est le facteur de proportionnalité permettant de calculer toutes les quantités de matière dans un bilan de matière par :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi$$

- En pratique, on mesure *une* quantité de matière et on calcule l'avancement par :

$$\xi = \frac{(n_i - n_{i,0})}{\nu_i}$$

- L'avancement s'exprime en **moles**.
- On notera *impérativement* l'avancement par la lettre ξ .
La lettre x sera réservée *exclusivement* à l'avancement volumique (voir ci-après).

Exemple pour la réaction : $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$

	avancement	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Hg_2^{2+}	Fe^{3+}
$t = 0$	0	$n_{1,0}$	$n_{2,0}$	$n_{3,0}$	$n_{4,0}$
t	ξ	$n_{1,0} - 2\xi$	$n_{2,0} - 2\xi$	$n_{3,0} + \xi$	$n_{4,0} + 2\xi$

Tableau de quantités de matières en moles

- Afin d'utiliser une grandeur homogène à une concentration, on définit également l'avancement volumique, noté ξ_V ou x , par : $x = \frac{\xi}{V}$, où V est le volume du système. L'utilisation de l'avancement volumique x dans les bilans de matière est particulièrement recommandée **si $V = \text{Cte}$ car dans ce cas** :

$$[A_i] = [A_i]_0 + \nu_i \cdot x$$

- L'avancement volumique x s'exprime en **$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$** .

Les remarques suivantes s'appliquent à l'avancement ou à l'avancement volumique :

- L'avancement est une grandeur bornée et algébrique :
 - si la transformation se produit effectivement de gauche à droite, l'avancement est **positif**. Si, de plus, la transformation est totale, elle s'arrête lorsqu'il y a épuisement du réactif **en défaut** (aussi appelé **réactif limitant**).
Comment déterminer le réactif limitant ?...C'est le réactif dont la quantité de matière s'annule la première. On résout donc $n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi = 0$ pour chaque réactif ; le réactif donnant le plus petit avancement est alors le réactif limitant et l'avancement est alors l'avancement maximal ξ_{max} .
 - si la transformation évolue au contraire de droite à gauche, alors l'avancement de la réaction est **négatif** et il atteint sa valeur minimale lorsque le réactif de droite en défaut est épuisé.
Supposons que Fe^{3+} soit le réactif limitant : il est épuisé pour $n_{4,0} + 2\xi_{min} = 0$, soit $\xi_{min} = -\left(\frac{n_{4,0}}{2}\right) < 0$.

Finalement, $\xi_{min} < \xi < \xi_{max}$: ce sont des bornes théoriques que l'on peut écrire au vu de l'écriture de l'équation chimique et des quantités initiales, quand on n'a aucune idée du sens d'évolution de la réaction ni de son caractère total ou équilibré (utilisation du signe = pour écrire l'équation chimique).

Bien entendu, si on sait dans quel sens se produit la réaction, on préférera l'écrire **de gauche à droite**, de manière à obtenir un avancement **positif** (voir dernier point du document 1).

On rappelle également qu'un grand nombre de réactions chimiques conduisent en réalité à des équilibres, ce qui veut dire que l'avancement final ξ_f n'atteint jamais la valeur ξ_{max} .

- L'avancement ne peut être défini que lorsqu'on a écrit l'équation chimique décrivant la réaction chimique étudiée. En effet, l'avancement dépend par définition des nombres stœchiométriques. Ainsi, si on choisit de multiplier tous les ν_i par un même λ , l'avancement est divisé par λ .
- On définit aussi la grandeur appelée **taux d'avancement**, notée τ :

$$\tau = \alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

Ainsi, si $\xi = \xi_{max}$, la réaction est totale et $\tau = \alpha = 1$ (100%).

Document 3 : Obtention expérimentale des courbes cinétiques

On appelle **courbe cinétique**, la représentation graphique de la concentration d'un constituant A_i en fonction du temps.

On la trace à partir d'un tableau de valeurs obtenu lors de la réalisation d'une **expérience** :

t	0	t_1	t_2	t_3	t_4	...
$[A_i]$						

Il faut donc disposer d'un moyen de **mesurer** les concentrations $[A_i]$ à différents instants. Pour cela, il existe deux types de méthodes :

I) LES MÉTHODES CHIMIQUES

Elles consistent à effectuer un dosage de A_i dans le milieu réactionnel à chaque instant t_n . Ce sont des méthodes **destructives** : en effet, le dosage consiste à introduire un réactif titrant dans le milieu réactionnel, ce qui rend le suivi cinétique ultérieur impossible. Il faut donc doser des **prélèvements** du milieu réactionnel.

De plus, il faut avoir un moyen de bloquer la réaction à l'instant précis t_n , le temps de réaliser le dosage. Pour ce faire on peut réaliser une opération appelée **trempe**, qui consiste à verser le prélèvement dans une grande quantité de solvant froid : cela a le double effet d'abaisser brusquement la température et les concentrations, et donc de ralentir la réaction.

Les méthodes chimiques sont fastidieuses à mettre en œuvre, même s'il est parfois possible de les automatiser. On les utilise quand il n'existe pas de méthode physique appropriée.

II) LES MÉTHODES PHYSIQUES

Elles consistent à mesurer une grandeur physique que l'on peut directement relier à la concentration ou à la quantité de matière.

On utilise un appareil de mesure approprié, par exemple :

- Un **manomètre** mesure la **pression** P dans une enceinte gazeuse, que l'on peut relier à la quantité de matière totale par la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ (voir document) ;
- Un **conductimètre** mesure la **conductivité** σ d'une solution, que l'on peut lier à la concentration des ions par $\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i C_i$ (voir document) ;
- Un **spectrophotomètre** mesure l'**absorbance** A d'un milieu, qu'on lie à la concentration de la substance absorbant la lumière par la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \ell C$ (voir TP-cours) ;
- Un **polarimètre** mesure le **pouvoir rotatoire** d'une solution, qu'on lie à la concentration de la substance chirale par la loi de Biot : $\alpha = [\alpha] \ell C$ (voir TP-cours de stéréochimie).

Chaque appareil permet de mesurer une grandeur **en temps réel**, avec un faible intervalle entre les mesures, sans intervention de l'utilisateur. On peut très facilement les interfacer avec un ordinateur. Les méthodes physiques sont donc très simples d'emploi et permettent d'obtenir un très grand nombre de points.

Document 4 : Le gaz parfait

Le gaz parfait monoatomique (GPM) est un modèle

Il repose sur les postulats suivants :

- 1) Toutes les entités élémentaires constituant le gaz sont des atomes identiques, ponctuels, sans interaction entre eux.

On néglige notamment les chocs entre atomes. Les seules interactions qu'ont les atomes sont les chocs avec les parois de l'enceinte contenant le gaz.

- 2) Dans un volume $d\tau$, infinitésimal à notre échelle, mais assez grand pour contenir un nombre élevé de molécules :
 - la répartition statistique des vitesses est la même à tout instant : le gaz est dit à l'équilibre thermodynamique ;
 - la répartition statistique des vecteurs vitesse est la même en tout point (c'est à dire quel que soit l'endroit choisi pour placer l'élément de volume $d\tau$) : la distribution des vitesses est homogène.
 - toutes les directions des vecteurs vitesse sont équiprobables : le milieu est **isotrope**.*Ce dernier point n'est valable que pour un gaz macroscopiquement au repos.*

Équation d'état du GPM

L'exploitation statistique de ce modèle permet de calculer la pression régnant en tout point de l'enceinte, de **définir** la température absolue, et d'établir en conséquence l'équation d'état fondamentale du GPM :

$$PV = nRT$$

On retiendra bien la signification des différents paramètres :

- P désigne la **pression** exercée par le gaz en un point donné.
L'unité S.I. de pression est le **pascal** (Pa).
Il faut également connaître les unités suivantes :
 - le **bar** : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ exactement ;
 - l'**atmosphère** : $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$;
 - le **millimètre de mercure** : $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ (unité héritée de l'utilisation des baromètres à colonne de mercure).
- V désigne le volume en m^3 de l'enceinte contenant le gaz.
- n est le nombre total d'entités dans l'enceinte (atomes pour le GPM), **exprimé en moles**.
- R est appelée la **constante des gaz parfaits**. Sa valeur est établie à $R \approx 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, afin de respecter la définition légale du kelvin ($T = 273,16 \text{ K}$ pour le point triple de l'eau).
- T est la **température absolue**, grandeur exprimée en kelvins (K). La notion de température est très importante en thermodynamique : elle sera étudiée dans le cours de thermodynamique physique. Il est également indispensable de connaître la définition de la **température θ exprimée en degrés Celsius** :

$$\theta = T - 273,15$$

Remarque : Le modèle du GPM permet également de calculer d'autres paramètres thermodynamiques, comme la capacité calorifique.

Validité du modèle du GPM et définition du gaz parfait

Tout d'abord, on constate que les gaz réels ne vérifient jamais rigoureusement l'équation d'état $PV = nRT$. Ceci n'est pas surprenant, car l'équation est établie sur la base d'un modèle qui ne peut pas décrire correctement un gaz réel : on sait notamment que des atomes ou des molécules en phase

gazeuse ne sont pas ponctuels et exercent entre eux des interactions, en particulier des chocs mais également des attractions dues à leur cortège électronique (forces de van der Waals par exemple). En revanche, on s'aperçoit expérimentalement que **tous les gaz réels** tendent à vérifier l'équation d'état $PV = nRT$ **quand la densité moléculaire devient faible**. Ceci est dû au fait que les atomes ou molécules sont alors plus éloignés les uns des autres et leurs interactions deviennent moins importantes. On se rapproche alors du modèle du GPM.

En général, l'équation est vérifiée de manière satisfaisante pour tous les gaz au voisinage des conditions normales de température et de pression. Ce comportement remarquable conduit à définir le **gaz parfait** quelconque de la manière suivante :

Un **gaz parfait** est un gaz qui vérifie l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

La nature des entités constituant le gaz n'a pas d'importance. Il peut s'agir d'atomes comme dans le GPM, mais aussi de molécules (O_2 , N_2 , NH_3), ou même d'un **mélange de molécules**.

Remarque : Les autres paramètres thermodynamiques, comme la capacité calorifique, dépendent de la nature du gaz.

Mélanges de gaz – Pression partielle

Dans le cas de mélanges, on se rappellera que P désigne la pression **totale** régnant dans l'enceinte, mesurable au moyen d'un capteur de pression (manomètre), et n désigne la **quantité de matière totale** de gaz présentes, exprimée en moles.

Par exemple, dans un mélange $n_1 = 1$ mol de O_2 avec $n_2 = 4$ mol de N_2 , la quantité de matière totale de gaz figurant dans l'équation d'état est $n = n_1 + n_2 = 5$ mol.

Afin de décrire la **composition** d'un mélange gazeux, on emploie l'une des grandeurs suivantes :

- la **fraction molaire** x_i d'un constituant A_i dans un mélange : c'est la quantité de matière de ce constituant rapportée à la quantité de matière totale :

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

Pour l'exemple précédent, $x_{O_2} = \frac{1}{5}$ et $x_{N_2} = \frac{4}{5}$.

- la **pression partielle** P_i d'un gaz dans un mélange : c'est la pression qui régnerait dans l'enceinte si le constituant A_i était seul présent à la même température.

Dans le cas des gaz parfaits, la définition précédente implique $P_i V = n_i RT$. Or dans le mélange, on a : $\frac{RT}{V} = \frac{P}{n}$; on obtient donc :

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$$

On pourra retenir cette relation comme la définition de la pression partielle **dans le cas des gaz parfaits**.

Dans l'exemple, si la pression totale est $P = 1$ bar et que les gaz sont parfaits, la pression partielle de O_2 est de $\frac{1}{5}$ bar et celle de N_2 vaut $\frac{4}{5}$ bar.

On en déduit immédiatement que, **pour les gaz parfaits**, la pression totale est la somme des pressions partielles, relation connue sous le nom de loi de Dalton :

$$P = \sum_i P_i$$

La pression partielle est une grandeur difficilement mesurable : il faut des sondes perméables à un seul gaz, ce qui n'est pas courant.

En revanche, on mesure facilement la pression totale au moyen d'un capteur de pression (manomètre).

Document 5 : La conductimétrie

La conductimétrie est une méthode d'analyse physique basée sur la mesure de la **conductivité** d'une solution.

Qu'est-ce que la conductivité ?

La **conductivité** σ d'un milieu matériel est une grandeur intensive qui traduit l'aptitude de ce milieu à laisser passer le courant électrique.

(c'est le facteur de proportionnalité entre le champ électrique appliqué en un point du matériau et la densité de courant qui en résulte, voir cours de physique de deuxième période)

Son unité S.I. est le **siemens par mètre** ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$).

Rappel : Le siemens est l'inverse de l'ohm, $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$

La conductivité dépend de la nature des porteurs de charges, de leur concentration, de leur mobilité.

Exemples :

- Dans les métaux, les porteurs de charges sont des **électrons** :

À 25°C, le cuivre a une conductivité de $5,9 \cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, l'aluminium de $3,7 \cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, ce qui permet de dire que le cuivre est un métal plus conducteur en soi que l'aluminium.

- Dans les solutions, les porteurs de charges sont des **ions** :

À 25°C,

Solution aqueuse de Na^+, Cl^- $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $\sigma = 0,126 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

Solution aqueuse de Na^+, HO^- $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $\sigma = 0,248 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

Solution aqueuse de Na^+, HO^- $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $\sigma = 2,48 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

Lien entre la conductivité et la concentration des ions en solution

- Les porteurs de charge dans une solution sont les ions.
- Pour une concentration C_0 donnée, chaque ion contribue plus ou moins à la conductivité de la solution. Comme on l'a vu dans l'exemple précédent, un ion hydroxyde HO^- est plus mobile qu'un ion chlorure Cl^- : une solution d'hydroxyde de sodium Na^+, HO^- de concentration C_0 est donc plus conductrice qu'une solution de chlorure de sodium Na^+, Cl^- à la même concentration C_0 .
- Chaque ion est ainsi caractérisé par sa **conductivité molaire** notée λ (conductivité de la solution due uniquement à cet ion divisée par sa concentration C_0 en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) exprimée en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$, c'est à dire en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exemples à dilution infinie et à 25°C :

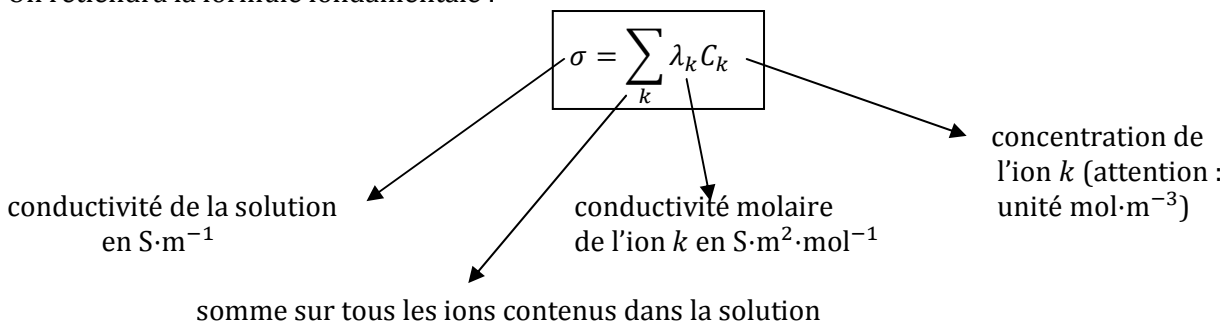
ion sodium, $\lambda_{\text{Na}^+} = 50 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; ion potassium, $\lambda_{\text{K}^+} = 74 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$;

ion oxonium (ou hydronium), $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$;

ion chlorure, $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; ion hydroxyde, $\lambda_{\text{HO}^-} = 198 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$...

- Ainsi, la conductivité d'une solution est la somme des conductivités dues à chaque ion.

On retiendra la formule fondamentale :



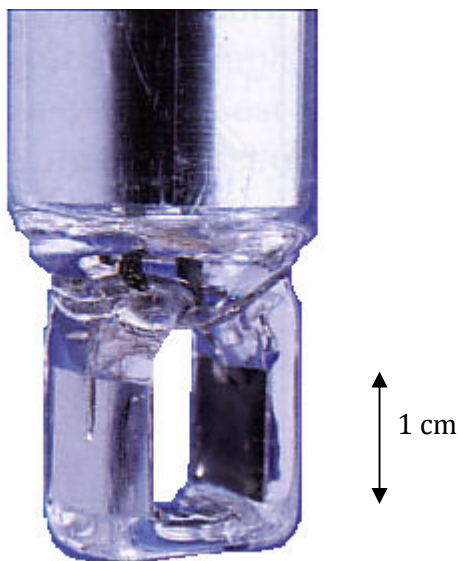
NB : On utilise les unités S.I. en conductimétrie, il faut donc exprimer les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

Remarque : Si la solution devient plus concentrée, les ions interagissent entre eux, ce qui modifie leur mobilité et donc leur conductivité ionique molaire λ_k . C'est pourquoi on donne dans les tables les conductivités molaires « à dilution infinie ».

Comme l'absorbance dans le cas de la spectrophotométrie, la conductivité d'une solution n'est donc proportionnelle à la concentration des ions que pour des solutions suffisamment diluées.

Mesure expérimentale de la conductivité

La mesure de la **conductivité** d'une solution est réalisée par l'intermédiaire de la mesure de la **conductance** d'une **cellule** parallélépipédique plongeant dans cette solution. La cellule est constituée de deux plaques de surface $S \approx 1 \text{ cm}^2$, parallèles et distantes de $\ell \approx 1 \text{ cm}$. Les plaques sont en platine platiné, c'est à dire en platine recouvert d'une fine couche de platine finement divisé.



Extrémité d'une **cellule de conductimétrie**

Le schéma de l'appareil est simple : un conductimètre (c'est à dire un ohmmètre) est relié aux bornes de la cellule de conductimétrie afin de mesurer la conductance G (qui est l'inverse de la résistance R) de cette dernière.

Pour obtenir la conductivité σ de la solution à partir de la mesure de la conductance G de la cellule, il faut procéder préalablement à l'**étalonnage de la cellule**.

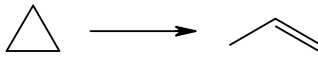
La procédure d'étalonnage a été vue au lycée ; on la reverra en séance de TP.

Lien entre la conductivité et la température

La conductivité est très sensible à la température. Pour s'en convaincre, il suffit de lire le tableau donnant la conductivité de la solution étalon de chlorure de potassium en fonction de la température, dont voici un extrait (le tableau complet est fourni au laboratoire ; on l'utilise pour la procédure d'étalonnage du conductimètre).

$\theta/^\circ\text{C}$	17	18	19	20	21	22
$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	0,01095	0,01119	0,01143	0,01167	0,01197	0,01215

Document 6 : Lois de vitesse expérimentales

	Réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	ordre global courant	ordre global initial
1	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \xrightarrow{\text{solvant H}_2\text{O}} 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$	$v = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$	2	2
2	$\text{HO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow{\text{solvant H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$v = k_2 \cdot [\text{HO}^-] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$	2	2
3		$v = k_3 \cdot [\text{cyclopropane}]$	1	1
4	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCHO}$	$v = k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^2$	2	$\frac{3}{2}$
5	$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$v = k_5 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$	1	1
6	$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$v = k_6 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$	3	3
7	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$v = k_7 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$	3	3
8	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	$v = k_8 \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{SO}_3]^{-\frac{1}{2}}$	Pas d'ordre	Pas d'ordre
9	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	$v = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$	Pas d'ordre	$\frac{3}{2}$

Les réactions 3 à 9 sont réalisées en phase gazeuse.

L'observation des lois de vitesse permet de classer les réactions en deux catégories :

❖ Les réactions 1 à 7 sont des **réactions avec ordre**. Leur loi de vitesse est le produit d'une constante par les concentrations des réactifs élevées à une puissance positive.

Loi de vitesse d'une réaction $s_A\text{A} + s_B\text{B} \rightarrow \text{produits}$ admettant un ordre :

Ordres partiels, **nombre rationnels** ≥ 0 , déterminés par l'expérience ($\alpha + \beta$ est appelé ordre *global*)

vitesse de la réaction ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) > 0

$$v = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$$

concentrations des **réactifs** ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

constante de vitesse > 0 dépendant uniquement de la température (**attention !** unité dépendant de $\alpha + \beta$)

❖ Les réactions 8 et 9 sont des **réactions sans ordre**. Leur loi de vitesse n'a pas la forme précédente. On rencontre toutes sortes de lois de vitesses dans cette catégorie (intervention de la concentration des produits, réactifs au dénominateur, somme de termes...).

Document 7 : Cinétique formelle, intégration d'une loi de vitesse

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Soit une réaction d'équation chimique $A + B \rightarrow \text{produits}$, d'ordres 1 par rapport à A et 1 par rapport à B.

Ce document présente la méthode mathématique à utiliser pour intégrer la loi de vitesse lorsque les conditions initiales sont quelconques, c'est-à-dire **hors proportions stœchiométriques** et sans dégénérescence de l'ordre.

Tableau d'avancement volumique (on suppose $V = Cte$) :

	A	+	B	→	produits
$t = 0$	a		b		
t	$a - x$		$b - x$		

Écriture de l'équation différentielle :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

Résolution : On commence par rassembler les termes en x et les termes en t :

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k dt$$

et on intègre entre $t = 0$ (où $x = 0$) et t :

$$\int_0^x \frac{dx'}{(a - x')(b - x')} = \int_0^t k dt' = kt$$

Pour intégrer le terme en x , il faut **décomposer la fraction en éléments simples**.

On montre en mathématiques qu'il existe deux constantes λ et μ telles que, pour tout x ,

$$\frac{1}{(a - x)(b - x)} = \frac{\lambda}{a - x} + \frac{\mu}{b - x}$$

Pour déterminer λ et μ , il y a deux méthodes possibles :

On écrit :

$$\frac{1}{(a - x)(b - x)} = \frac{\lambda(b - x) + \mu(a - x)}{(a - x)(b - x)}$$

Cette égalité est vraie si, et seulement si, $\lambda(b - x) + \mu(a - x) = 1$ pour tout x .

λ et μ doivent donc vérifier le système suivant :

$$\begin{cases} \lambda + \mu = 0 \\ \lambda b + \mu a = 1 \end{cases} \text{ ce qui donne :}$$

$$\lambda = -\mu = \frac{1}{(b - a)}$$

ou bien : On multiplie les deux membres de l'équation précédente par $(a - x)$, ce qui donne :

$$\frac{1}{b - x} = \lambda + \mu \frac{a - x}{b - x}$$

Cette égalité est vraie pour tout x , en particulier lorsque x tend vers a . Cette valeur particulière donne immédiatement :

$$\frac{1}{b - a} = \lambda$$

On procède de même pour trouver

$$\mu = \frac{1}{a - b}$$

Remarque : on a bien $a \neq b$ car on est **hors proportions stœchiométriques**.

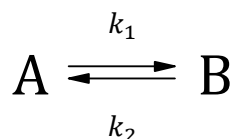
On remplace alors l'intégrale en x par sa décomposition en éléments simples :

$$\int_0^x \left(\frac{1}{(b - a)(a - x')} - \frac{1}{(b - a)(b - x')} \right) dx' = kt$$

qui se résout sans difficulté :

$$\frac{1}{a - b} \ln \left(\frac{b(a - x)}{a(b - x)} \right) = kt$$

Document 8 : Mécanisme constitué de deux actes élémentaires inverses, résolution mathématique



Conditions initiales choisies : $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = 0$

Tableau d'avancement volumique :

	A	B
$t = 0$	a	0
t	$a - x$	x

Équation différentielle

$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2$, que l'on écrit :

$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x$, soit :

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_2)x = k_1a$$

Résolution

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre avec second membre constant.

Théorème : La solution générale (SG) d'une équation différentielle du premier ordre avec second membre est la somme de la solution de l'équation homogène (SEH) et d'une solution particulière (SP) :

$$(SG) = (SEH) + (SP)$$

(SEH) : $\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_2)x = 0$, s'intègre en $x = C \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$ (C : constante d'intégration)

(SP) évidente : $x = \frac{k_1}{k_1+k_2}a$

D'où (SG) : $x = C \cdot e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1}{k_1+k_2}a$

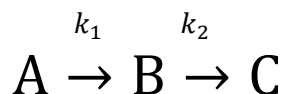
On détermine alors la constante d'intégration à partir des conditions initiales :

À $t = 0$, $x = 0 = C + \frac{k_1}{k_1+k_2}a$, d'où $C = -\frac{k_1}{k_1+k_2}a$.

Finalement :

$$[B] = x = \frac{k_1}{k_1 + k_2}a(1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Document 9 : Mécanisme constitué de deux actes élémentaires successifs, résolution mathématique



Conditions initiales choisies :

$$[A]_0 = a ; [B]_0 = [C]_0 = 0$$

Équations différentielles

$$(1) \quad \frac{d[A]}{dt} = -v_1, \text{ que l'on écrit : } \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A].$$

$$(2) \quad \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2, \text{ qui s'écrit : } \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

Résolution

(1) a déjà été résolue au chapitre 1, puisqu'il s'agit d'une décomposition d'ordre 1 de A.

Le résultat est :

$$[A] = ae^{-k_1 t}$$

On peut alors exprimer (2) :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 ae^{-k_1 t} - k_2[B], \text{ qui s'écrit :}$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1 ae^{-k_1 t}$$

Il s'agit à nouveau d'une équation différentielle du premier ordre avec second membre, mais cette fois-ci le second membre n'est pas constant.

On emploie à nouveau le théorème du document précédent : (SG) = (SEH) + (SP)

$$(\text{SEH}) : \frac{d[B]}{dt} = -k_2[B], \text{ s'intègre en } [B] = C \cdot e^{-k_2 t} \quad (C : \text{constante d'intégration})$$

(SP) : la méthode générale pour trouver une solution particulière est la méthode dite « de la variation de la constante » (voir cours de mathématiques). On n'a pas besoin d'y recourir ici car on peut trouver la solution particulière en se rappelant que la dérivée d'une exponentielle reste une exponentielle. Une solution particulière doit donc être de la forme $\lambda e^{-k_1 t}$. En injectant dans l'équation différentielle, on détermine $\lambda = \frac{k_1}{k_2 - k_1} a$.

$$\text{Finalement, une solution particulière est : } [B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} ae^{-k_1 t}$$

$$\text{D'où (SG) : } [B] = C \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} ae^{-k_1 t}.$$

On détermine alors la constante d'intégration à partir des conditions initiales :

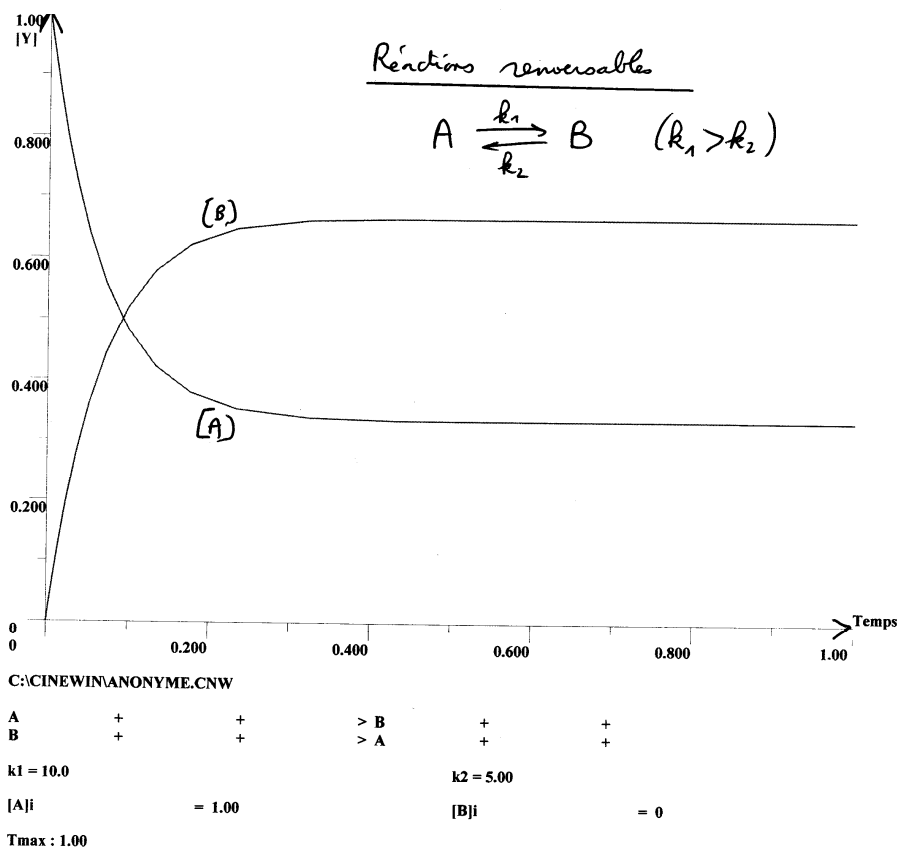
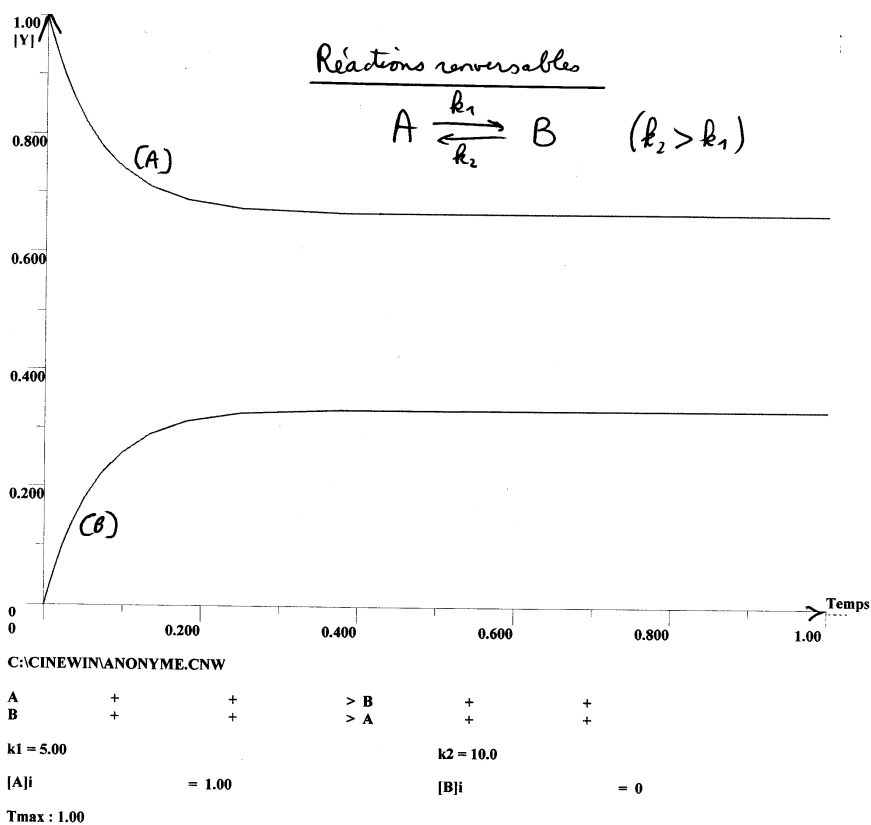
$$\text{À } t = 0, [B] = 0 = C + \frac{k_1}{k_2 - k_1} a, \text{ d'où } C = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} a$$

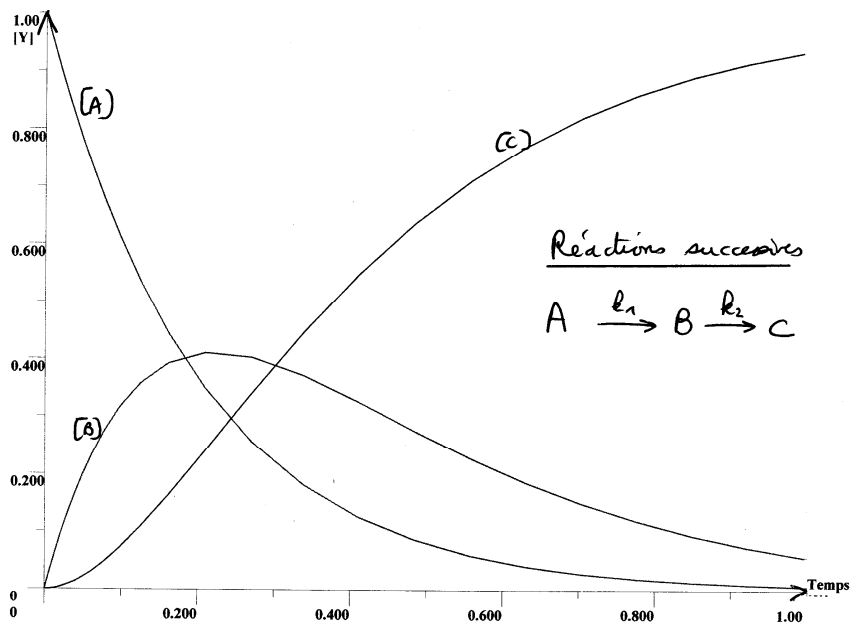
Finalement :

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} a(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Remarque : le cas $k_2 = k_1$ est une singularité. On trouve dans ce cas $[B] = k_1 a t e^{-k_1 t}$.

Document 10 : Courbes cinétiques obtenues par le simulateur Cinewin





C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

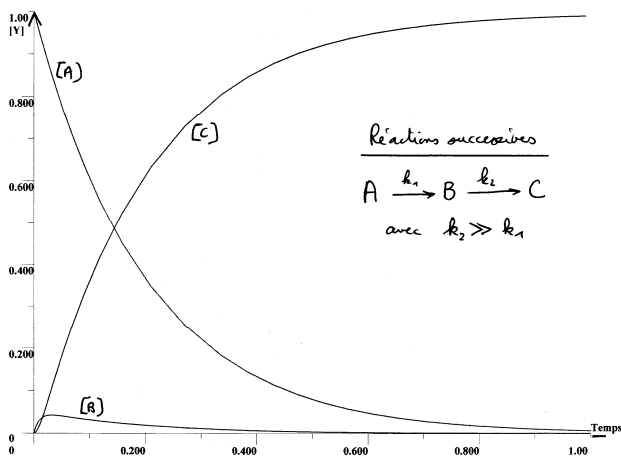
A	+	+	> B	+	+
B	+	+	> C	+	+

$k_1 = 5.00$
 $k_2 = 4.00$

$[A]_i = 1.00$
 $[B]_i = 0$

$[C]_i = 0$

Tmax : 1.00



C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

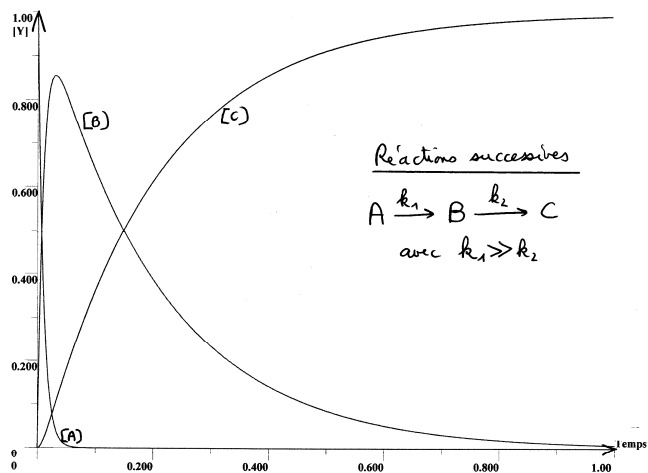
A	+	+	> B	+	+
B	+	+	> C	+	+

$k_1 = 5.00$
 $k_2 = 100$

$[A]_i = 1.00$
 $[B]_i = 0$

$[C]_i = 0$

Tmax : 1.00



C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

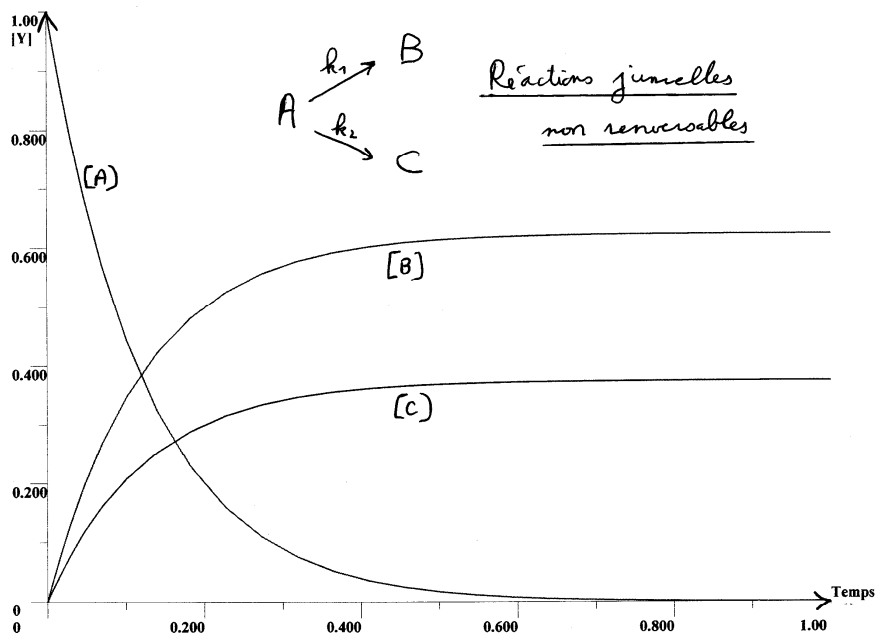
A	+	+	> B	+	+
B	+	+	> C	+	+

$k_1 = 100$
 $k_2 = 5.00$

$[A]_i = 1.00$
 $[B]_i = 0$

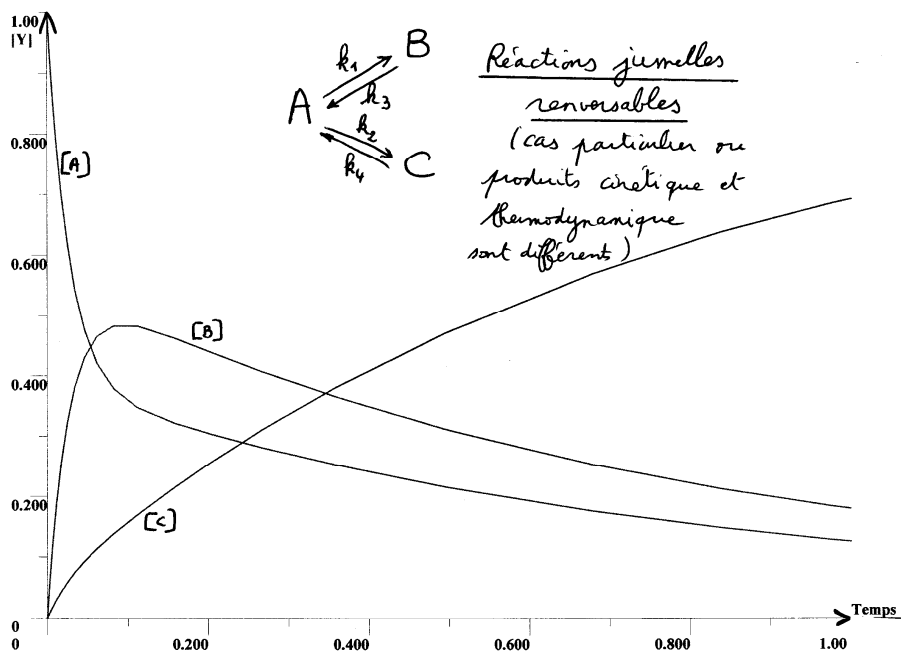
$[C]_i = 0$

Tmax : 1.00



C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

A	+	+	> B	+	+
A	+	+	> C	+	+
k1 = 5.00					
k2 = 3.00					
[A]i		= 1.00	[B]i		= 0
[C]i		= 0			
Tmax : 1.00					



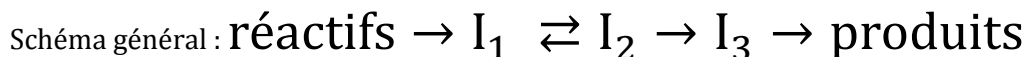
C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

A	+	+	> B	+	+
A	+	+	> C	+	+
B	+	+	> A	+	+
C	+	+	> A	+	+
k1 = 20.0					
k3 = 15.0					
k2 = 3.00					
k4 = 0.100					
[A]i		= 1.00	[B]i		= 0
[C]i		= 0			
Tmax : 1.00					

Document 11 : Classification des mécanismes réactionnels

I) Les mécanismes par stades (ou en séquence ouverte)

Les intermédiaires apparaissent lors d'une suite d'actes élémentaires successifs (éventuellement renversables) allant des réactifs aux produits.



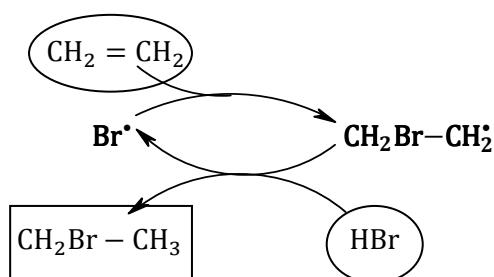
II) Les mécanismes en chaîne (ou en séquence fermée)

Les intermédiaires réactionnels peuvent être régénérés lors d'étapes ultérieures du mécanisme : existence de boucles ou de séquences de propagation.

On distingue deux types de séquences de propagation :

- Les chaînes **droites**, ou fermées, pour lesquelles le facteur multiplicatif de chaque étape est égal à 1. Cela signifie que chaque étape produit un radical à partir d'un radical.

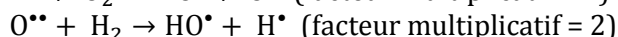
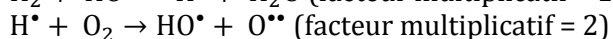
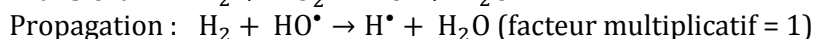
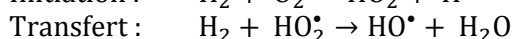
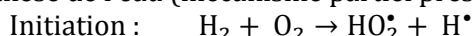
Exemple : addition radicalaire de HBr aux alcènes



Bilan : $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_3$, on retrouve l'équation chimique principale de la réaction.

- Les chaînes **ramifiées**, pour lesquelles une ou plusieurs étapes ont un coefficient multiplicatif supérieur à 1.

Exemple : synthèse de l'eau (mécanisme partiel présumé)



EXERCICES

Chapitre 1

1 BILANS DE MATIÈRE

Pour chacune des réactions suivantes, effectuer le bilan de matière à chacun des instants spécifiés, en complétant les tableaux de quantités de matière ou de concentrations.

Dans les lignes « à t quelconque », on demande d'exprimer la quantité de matière en fonction de l'avancement ξ de la réaction (en mol) ou la concentration en fonction de l'avancement volumique x (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dans le 1), on demande aussi de calculer la pression dans l'enceinte, les gaz étant supposés parfaits. On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans tous les cas, la concentration des intermédiaires réactionnels éventuels est négligeable.

- 1) Réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote : $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ en phase gazeuse, dans une enceinte de volume $V = 5,0 \text{ L}$, à la température constante $\theta = 25^\circ\text{C}$.

	N_2O_5	NO_2	O_2	Pression P/bar
$t = 0$	0,500	0	1,00	
$t = t_1$	0,200			
$t = t_2$		0,800		
$t = t_3$			1,23	
t quelconque				

Quantités de matière en mol

- 2) Réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en phase gazeuse : $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

	NO	O_2	NO_2
$t = 0$	1,00	1,00	0
$t = t_1$	0,70		
t quelconque			
pour $\xi = \xi_{\max}$ = ...			

Quantités de matière en mol

- 3) Réaction d'oxydation poussée de l'éthanol en solution aqueuse dans un tampon de $\text{pH} = 1,0$: $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{Mn}^{2+} + 23\text{H}_2\text{O}$

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	MnO_4^-	H_3O^+	CH_3COOH	Mn^{2+}	H_2O
$t = 0$	0,0100	0,0090		0	0	solvant
$t = t_1$	0,0075					
t quelconque						
pour $x = x_{\max}$ = ...						

Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

En partant toujours d'une concentration de $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en éthanol, déterminer quelle concentration d'ion permanganate il faut apporter initialement pour que le mélange soit dans les proportions stœchiométriques. Compléter alors le tableau :

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	MnO_4^-	H_3O^+	CH_3COOH	Mn^{2+}	H_2O
$t = 0$	0,0100	?		0	0	solvant
$t = t_1$	0,0075					
t quelconque						
pour $x = x_{\text{max}}$ = ...						

Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Démontrer qu'un mélange de deux réactifs en proportions stœchiométriques le reste à chaque instant ultérieur de la transformation chimique...

2 LOI D'ARRHENIUS

L'expérience montre que, à la température de $t = 160^\circ\text{C}$, le pentaoxyde d'azote N_2O_5 se décompose en phase gazeuse en dioxyde d'azote NO_2 et en dioxygène.

- Donner la structure de Lewis de la molécule N_2O_5 , sachant que l'un des atomes d'oxygène est lié simultanément aux deux atomes d'azote.
Commenter les angles expérimentaux : $\widehat{\text{NON}} = 114^\circ$ (oxygène central) et $\widehat{\text{ONN}} = 133^\circ$ (oxygènes terminaux).
- Écrire l'équation chimique de la réaction de décomposition de N_2O_5 .
- Est-il plausible que cette décomposition se produise selon un unique acte élémentaire ?

Une étude cinétique permet d'établir que la réaction admet un ordre α , de déterminer cet ordre ainsi que la constante de vitesse k .

En travaillant à différentes températures, on a pu mesurer les constantes de vitesse suivantes :

t en $^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
k en s^{-1}	0,18	0,37	0,71	1,3	2,3

- Quelle donnée du tableau nous renseigne sur la valeur de l'ordre α de la réaction ? En déduire la loi de vitesse de la réaction, c'est-à-dire l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du réactif et de la constante de vitesse k .
- Vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius et déterminer le facteur de fréquence et l'énergie d'activation.

On rappelle que pour une question de ce type (5), on doit :

- rappeler la loi d'Arrhenius ;
- la linéariser et en déduire quel graphe il faut tracer pour la vérification ;
- établir le tableau de valeurs nécessaire ;
- tracer le graphe sur papier millimétré (avec choix d'une échelle facilement lisible et répartissant les points sur toute la surface de la feuille) ;
- faire une régression linéaire avec sa calculatrice : indiquer les résultats (équation de la droite de régression et carré du coefficient de corrélation R^2) et tracer cette droite sur la feuille précédente ;
- commenter la qualité de la corrélation : proximité et répartition des points par rapport à la droite de régression, valeur de R^2 ... et conclure sur la vérification de la loi ;
- déduire de l'équation de la droite les paramètres de la loi d'Arrhenius, avec un nombre de chiffres significatifs cohérent avec la qualité de la corrélation.

3 SYNTHÈSE D'UN ÉTHER-OXYDE

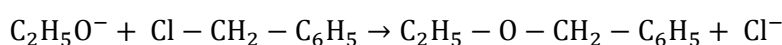
Cet exercice présente la démarche usuelle pour déterminer un ordre : on l'estime par la méthode différentielle, puis on vérifie par la méthode intégrale.

Notez également que l'on travaille en quantités stœchiométriques, l'étude cinétique permet donc d'accéder à l'ordre global.

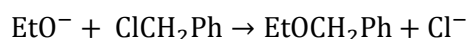
Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $\frac{1}{9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont conservées à basse température. À chacune d'elles on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1,0 mL d'une solution alcoolique fraîche de chlorure de benzyle de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On scelle alors l'ampoule et on la porte très rapidement dans un thermostat, où on admet que sa température monte instantanément à la température d'équilibre.

Les ampoules sont alors retirées du thermostat après des temps variables, rapidement brisées dans un mélange d'acide sulfurique et d'éther qui bloque instantanément la réaction.

La réaction qui s'est produite dans l'ampoule a l'équation suivante :



schématisée par :



On dose alors les ions chlorure Cl^- présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats suivants :

t/mn	10	20	30	40	60	90	120	240
$n_{\text{Cl}^-}/(10^{-4} \text{ mol})$	1,7	2,8	3,7	4,4	5,5	6,4	7,0	8,3

- 1) Tracer le graphe $[\text{Cl}^-]$ en fonction du temps (sur papier millimétré).
La méthode utilisée ici pour suivre la cinétique de la réaction est-elle une méthode chimique ou une méthode physique ? En quoi les contraintes liées à ce type de méthode sont-elles respectées ?
- 2) Pour chaque valeur de t , déterminer graphiquement la valeur de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité).
- 3) Dédurre de la question précédente une estimation de l'ordre global de la réaction et de la constante de vitesse.
Indication : Calculer les concentrations initiales, conclure, puis linéariser l'expression $v = k[\text{ClCH}_2\text{Ph}]^\alpha[\text{EtO}^-]^\beta$.
- 4) Vérification par la méthode intégrale : déterminer quelle expression de la concentration en Cl^- on doit porter en fonction de t pour obtenir une représentation linéaire permettant de vérifier l'ordre estimé précédemment.
Tracer alors le graphe, confirmer l'ordre de la réaction et déterminer avec précision la constante de vitesse k .
- 5) Proposer une adaptation de la méthode permettant de déterminer les ordres partiels.

4 DÉCOMPOSITION DU PENTAOXYDE DE DIAZOTE

Cet exercice est consacré à un suivi cinétique en phase gazeuse ; le point crucial est d'établir l'expression de la pression totale en fonction du temps (question 2) et de la linéariser.

On se propose de déterminer la constante de vitesse k d'une réaction d'ordre 1.

La réaction suivante : $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ est réalisée vers 160°C en phase gazeuse où on considère qu'elle est la seule à se produire. On admet de plus que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. La réaction est étudiée dans un récipient de volume constant.

À l'instant initial $t = 0$, on introduit N_2O_5 pur dans l'enceinte, à la concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$.

On note P_0 la pression initiale dans l'enceinte.

- 1) Exprimer la concentration $[N_2O_5]$ en fonction de t , k et $[N_2O_5]_0$, puis la pression partielle $P_{N_2O_5}$ en fonction de t , k et P_0 .
- 2) Pratiquement, il est extrêmement difficile de mesurer directement des pressions partielles, alors que la mesure de la pression totale est très facile.
Des mesures manométriques au cours du temps ont fourni le tableau de résultats suivants :

t/s	0	600	1200	2400	3600	4800	6000	7200
$P/mmHg$	348	478	581	707	784	815	842	855

Montrer que la pression totale P en fonction de t , k et P_0 suit la loi :

$$P = \frac{P_0}{2} (5 - 3 \exp(-kt))$$

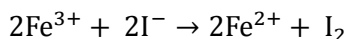
Quelle fonction de la pression $F(P)$ doit-on porter en fonction de t pour obtenir une représentation **linéaire** ? Tracer la courbe ; vérifier la linéarité ; en déduire la constante de vitesse k .

- 3) À 160°C, il faut 37 minutes et 30 secondes pour que $\frac{2}{3}$ de N_2O_5 ait réagi.
Calculer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
Calculer le temps de demi-réaction à cette température.
Que deviendrait-il si on réalisait la même manipulation en doublant la pression initiale ?
- 4) Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de $103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. À quelle température faudra-t-il réaliser la réaction si on veut que 95% du réactif soit transformé au bout de 30 minutes ?

5 OXYDATION DES IONS IODURES PAR LES IONS FERRIQUES

Cet exercice est consacré à l'étude des ordres partiels par la méthode des vitesses initiales. On travaille par séries de linéarisations.

On oxyde une solution d'iodure de potassium KI par une solution de nitrate ferrique :



On réalise deux séries d'expériences à température constante. Pour chacune d'elles, on détermine la vitesse initiale par une méthode dite de « l'horloge à iode », non exposée ici.

Pour la première série, la concentration initiale en I^- est la même : $[I^-]_0 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[Fe^{3+}]_0 / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1,67	8,21	18,18	25,15
$v_0 / (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0,12	0,58	1,28	1,78

Pour la deuxième série, la concentration initiale en Fe^{3+} est la même :

$$[Fe^{3+}]_0 = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

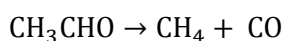
$[I^-]_0 / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	4,00	9,59	12,96	13,31
$v_0 / (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0,12	0,68	1,24	1,31

Montrer que la réaction admet un ordre initial ; déterminer les ordres partiels par rapport à I^- et par rapport à Fe^{3+} , ainsi que la constante de vitesse correspondante.

6 DÉCOMPOSITION DE L'ÉTHANAL GAZEUX

On étudie ici une vitesse de réaction par la méthode des temps de demi-réaction. S'agissant d'une réaction en phase gazeuse, il faut exprimer le temps de demi-réaction en fonction de la pression initiale...

À 518°C, la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal se réduit à :



On réalise la réaction à volume constant pour diverses valeurs de la pression initiale dans l'enceinte, et on détermine alors le temps de demi-réaction τ .

Les gaz sont supposés parfaits.

- 1) Proposer une méthode expérimentale pour déterminer τ au moyen d'un capteur de pression.
- 2) On a obtenu les résultats expérimentaux suivants :

P_0/mmHg	100	161	204	290	400	459
τ/s	1400	860	675	492	355	308

Quelle représentation graphique permet de déterminer l'ordre ?

- 3) Expliquer pourquoi une simple analyse rapide des résultats permet de prévoir que la réaction est d'ordre 2. En déduire la représentation graphique qui permet de confirmer cette hypothèse. Déterminer la constante de vitesse avec précision.

7 HYDROLYSE DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE

On utilise ici la méthode conductimétrique pour le suivi d'une réaction en solution aqueuse produisant des ions. Bien revoir le document sur la conductimétrie avant de chercher cet exercice !

N'oubliez pas de remarquer la situation de dégénérescence de l'ordre.

Cette expérience sera réalisée en T.P. en deuxième période, option PC.

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie. On note σ la conductivité de la solution et λ_{i0} la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion i .

- 1) En supposant la cinétique d'ordre 1, de constante de vitesse k , établir la relation entre C , C_0 , k et t où $C = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ à l'instant t et $C_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ à l'instant $t = 0$.

En déduire : $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$, où σ_∞ représente la conductivité de la solution quand t tend vers l'infini.

- 2) On place sur un agitateur magnétique un bécher contenant 80 mL d'un mélange eau-acétone et 20 mL de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acétone, puis on y introduit la cellule conductimétrique.

On enregistre σ en fonction du temps t , et les valeurs de $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = f(t)$ sont données dans le tableau ci-dessous :

$t \text{ (s)}$	0	29	60	80	100	120
y	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13	-1,33

Vérifier graphiquement que la cinétique est d'ordre 1.

En déduire k et préciser son unité.

8 DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE

Cet exercice, tiré d'un examen de DEUG, est un exemple de suivi cinétique par une méthode chimique, en l'occurrence un titrage redox.

On dispose d'une solution d'eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2), de concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On introduit brusquement dans cette solution un catalyseur approprié (en déclenchant le chronomètre), ce qui provoque la décomposition de H_2O_2 (la solution libère progressivement de petites bulles de dioxygène).

Pour suivre la cinétique de cette décomposition, on prélève à des instants t successifs des échantillons de même volume V_p de la solution et on y dose rapidement l'eau oxygénée avec une solution titrée de

permanganate de potassium. Les volumes de permanganate juste nécessaires pour oxyder H_2O_2 sont donnés dans le tableau ci-dessous :

t/mn	0	5	10	20	40
Volume V de KMnO_4 (mL)	30,7	24,7	19,9	13,1	5,7

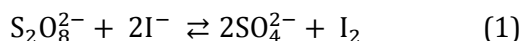
On donne les couples d'oxydoréduction suivants :

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

- 1) Écrire la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène.
- 2) Écrire la réaction d'oxydation en milieu acide de l'eau oxygénée par l'ion permanganate MnO_4^- . Cette réaction de dosage est quasi instantanée.
- 3) Montrer que la réaction de décomposition de l'eau oxygénée est du premier ordre. Calculer la constante de vitesse ainsi que la vitesse initiale.

9 CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

On étudie la réaction en solution aqueuse à 25°C :



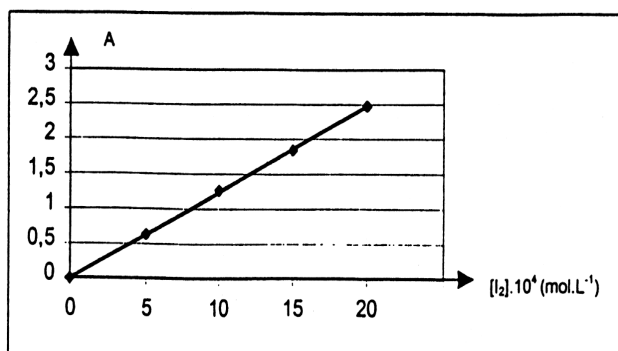
Sa constante d'équilibre vaut $K = 10^{46,3}$.

- 1) Réaction étudiée
 - a) Exprimer la constante d'équilibre K en fonction des diverses concentrations à l'équilibre.
 - b) D'après la valeur de K , la réaction est-elle renversable ? Justifier.
 - c) Dans cette réaction, seul le diiode est coloré. Préciser la couleur du diiode en solution aqueuse.
- 2) Suivi de la réaction

La réaction (1) est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

 - a) Qu'appelle-t-on absorbance d'une solution ? Quelle est son unité ? Comment la mesure-t-on ?
 - b) Énoncer la loi de Beer-Lambert. Si on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Pourquoi ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?
 - c) Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

À la longueur d'onde de 454 nm, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode préparées à partir d'une solution mère de diiode à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient la courbe suivante :



- d) Expliquer comment vous prépareriez 20 mL de la solution de diiode à $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir de la solution mère (volumes prélevés, verrerie utilisée).
 - e) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- 3) Étude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodure et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxodisulfate.

À l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à $0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 15 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a) Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. En déduire à quel ordre partiel n ou bien p on pourra accéder par cette expérience. Donner l'expression de la constante apparente de vitesse.

On obtient les résultats suivants :

$t \text{ (mn)}$	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

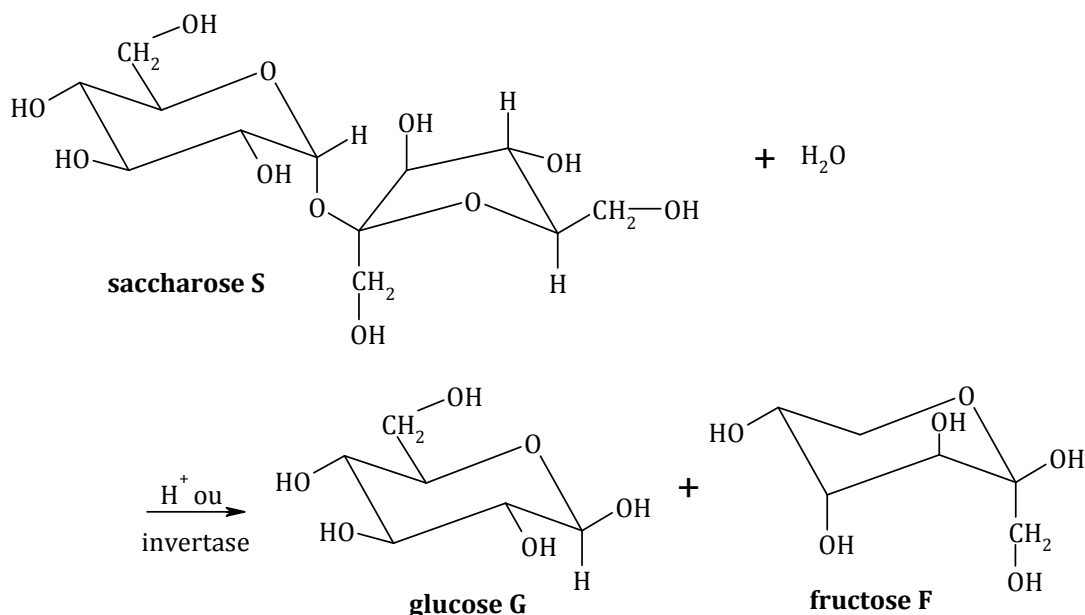
Après plusieurs heures, l'absorbance se fixe à la valeur $A_{\infty} = 2,925$.

- b) On fait l'hypothèse que la cinétique est d'ordre 1. Déterminer quelle expression de l'absorbance et de A_{∞} il faut porter en fonction du temps pour obtenir une représentation linéaire.
- c) Faire le tracé précédent, l'exploiter : vérifier que l'ordre est 1 et déterminer la constante apparente de vitesse.
- d) Expliquer dans quelles conditions de concentrations il faut se placer pour que l'expérience donne accès à l'ordre global de la réaction.
- e) On trouve alors que l'ordre global vaut 2. Donner n , p et la constante de vitesse réelle k de la réaction.
- f) Proposer un profil énergétique possible pour la réaction (1).

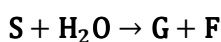
10 CINÉTIQUE DE L'HYDROLYSE DU SACCHAROSE SUIVIE PAR POLARIMÉTRIE

Le saccharose, ou sucrose, est le sucre de table courant, que l'on obtient à partir de la betterave sucrière ou de la canne à sucre.

C'est un **disaccharide**, c'est-à-dire qu'il est constitué par deux entités condensées : le glucose et le fructose. En milieu acide aqueux, ou bien dans l'organisme sous l'action d'une enzyme appelée invertase, on observe la scission de la molécule, dont on peut écrire l'équation :



Le glucose et le fructose existent sous différentes formes en équilibre entre elles (revoir le problème sur les sucres dans le polycopié de Chimie Organique) ; on a seulement représenté dans l'équation ci-dessus les plus abondantes. Afin de simplifier l'écriture de l'équation, et de considérer indifféremment les différentes formes du glucose et du fructose en équilibre, on écrira l'équation chimique de la façon suivante :



On réalise dans un bécher une solution aqueuse de concentration C_0 de saccharose. Une petite quantité de cette solution est introduite dans la cuve d'un polarimètre de Laurent, de longueur $\ell = 2,0$ dm. On mesure un pouvoir rotatoire $\alpha = +22,6^\circ$. La cuve est alors rincée et séchée.

En déclenchant le chronomètre et sous agitation, on ajoute dans le bécher un peu d'acide chlorhydrique, ce qui permet à la réaction d'hydrolyse de démarrer. On introduit la solution dans la cuve du polarimètre de Laurent, et on relève régulièrement le pouvoir rotatoire. Les résultats sont rassemblés dans le tableau de valeurs suivant :

t/mn	0	10	20	30	40	50	60	90	∞
$\alpha/^\circ$	+22,6	+15,8	+10,6	+6,5	+3,3	+0,8	-0,9	-4,3	-7,2

La température est supposée constante et égale à $t = 20^\circ\text{C}$ pendant toute la durée de l'expérience.

Comme on le voit dans le tableau, le pouvoir rotatoire, initialement positif, diminue progressivement pour finalement changer de signe lorsque la réaction est suffisamment avancée. En raison de cette propriété, cette réaction porte le nom de réaction d'**inversion** du saccharose. Le mélange équimolaire de glucose et de fructose obtenu est appelé le sucre **inverti**.

- 1) Sachant que le saccharose et le glucose ont des pouvoirs rotatoires spécifiques respectivement de $[\alpha]_S = +66,5^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ et $[\alpha]_G = +52,3^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$, déterminer le pouvoir rotatoire spécifique du fructose, noté $[\alpha]_F$.
Le fructose est-il dextrogyre ou lévogyre ? Rappeler succinctement à quelle propriété physique cela correspond.

On souhaite vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose et déterminer la constante de vitesse k .

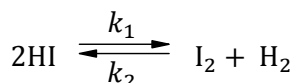
- 2) Pourquoi la constante de vitesse peut-elle être qualifiée de constante de vitesse *apparente* ?
- 3) On note x l'avancement volumique de la réaction à un instant t quelconque. Établir la loi intégrée $x = f(t)$.
- 4) Établir que, si l'hypothèse d'un ordre 1 est valide, le pouvoir rotatoire doit suivre la loi suivante : $\ln(\alpha - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - kt$.
- 5) Vérifier que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une telle loi.
Le graphe sera obligatoirement tracé sur papier millimétré.
- 6) Déterminer la constante de vitesse k à $\theta = 20^\circ\text{C}$.

Chapitre 2

11 THERMOLYSE DE L'IODURE D'HYDROGÈNE

Objectif : poser et intégrer l'équation différentielle associée à un système simple de deux réactions inverses simultanées.

On étudie la réaction en phase gazeuse suivante à la température 566 K :



Partant d'une mole de HI, on a déterminé la quantité de matière n de gaz dissocié en fonction du temps. Le volume V du réacteur est 22,4 L.

t/mn	60	120	240	∞
n/mol	0,0272	0,0552	0,0975	0,2058

- 1) Les réactions directe et inverse sont d'ordre global 2. La réaction inverse est d'ordre 1 par rapport à I_2 et d'ordre 1 par rapport à H_2 .

Montrer que dans ces conditions, on a la relation : $k_2 = 64k_1$. Pour cela, on traduira la condition d'équilibre en prenant une valeur approchée à t_∞ : $n_\infty = \frac{1}{5}$ mol.

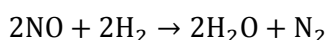
- 2) Par intégration de la loi de vitesse, en déduire l'expression $t = f(k_1, n)$.
- 3) Déterminer alors k_1 et k_2 .

12 MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE OUVERTE

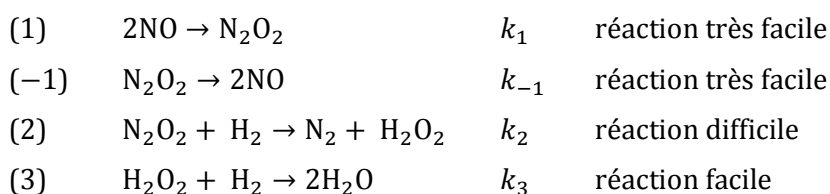
I) Hydrogénation du monoxyde d'azote

Cette première partie illustre l'exemple ultra classique d'un mécanisme « avec pré-équilibre rapide ». Distinguez bien l'étape cinétiquement déterminante. Demandez-vous à quelles espèces l'AEQS est applicable et à quelles espèces elle ne l'est pas.

On considère la réaction d'équation chimique :



- 1) Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.
- 2) On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :



Déduire de ce mécanisme la vitesse de formation de H_2O en fonction des concentrations $[\text{NO}]$ et $[\text{H}_2]$.

Comme souvent après avoir étudié un mécanisme, on le confronte aux résultats expérimentaux...

- 3) La réaction est étudiée en mesurant la vitesse initiale de la diminution de pression dans des mélanges connus de gaz.

À 700°C, on obtient les résultats consignés dans le tableau ci-après.

En déduire l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs, ainsi que la constante de vitesse. Ces résultats sont-ils compatibles avec la loi de vitesse tirée du mécanisme de la question précédente ?

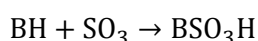
Expériences	Pressions initiales (atm)		Vitesse initiale de diminution de pression (atm·mn ⁻¹)
	$P_{\text{NO},0}$	$P_{\text{H}_2,0}$	
1	0,5	0,2	$4,8 \cdot 10^{-3}$
2	0,5	0,1	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,25	0,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$

On supposera que la quantité de N_2O_2 est négligeable devant celle des quatre autres gaz au bout de l'intervalle de temps utilisé pour mesurer la vitesse initiale de diminution de pression.

II) Sulfonation du benzène dans différents solvants

Cet exercice montre à nouveau comment la cinétique permet d'écarter ou de conforter certains mécanismes envisagés.

On étudie la cinétique de la sulfonation du benzène (C_6H_6 , noté BH dans cet exercice) par le trioxyde de soufre SO_3 fraîchement préparé et préalablement dissous dans un solvant tel que le chlorométhane ou le tétrachlorométhane. L'équation chimique est :

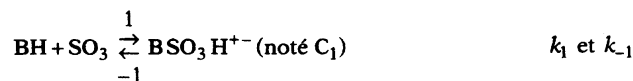


Les résultats essentiels peuvent être résumés de la façon suivante :

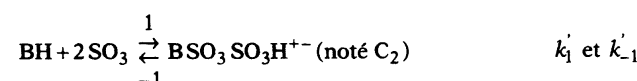
Dans tous les solvants, la réaction est d'ordre un par rapport au benzène. Par contre, suivant le solvant, on observe une réaction d'ordre un, d'ordre deux, ou sans ordre apparent par rapport au trioxyde de soufre.

On cherche à rendre compte de ces résultats à l'aide d'un mécanisme réactionnel indépendant du solvant. On envisage de choisir parmi les trois mécanismes plausibles suivants, dans lesquels interviennent les complexes d'addition intermédiaires $\text{BSO}_3\text{H}^\pm$ (noté C_1) et $\text{BSO}_3\text{SO}_3\text{H}^\pm$ (noté C_2) :

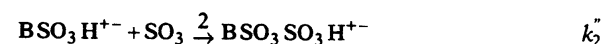
Mécanisme 1 :



Mécanisme 2 :



Mécanisme 3 :



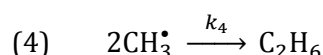
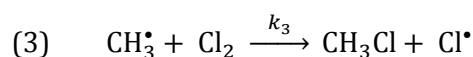
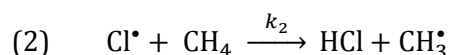
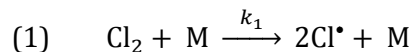
L'analyse chromatographique prouve que les concentrations des deux complexes d'addition intermédiaires demeurent constamment très faibles (inférieures au seuil de détection de cette technique performante après une durée transitoire).

- 1) Pour chaque mécanisme, retrouver la loi de vitesse.
- 2) Montrer que les mécanismes 1 et 2 ne peuvent rendre compte des résultats expérimentaux. À quelle condition sur les ordres de grandeur de certaines constantes de vitesse le mécanisme 3 peut-il rendre compte de l'ensemble de ces résultats ?

13 MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE FERMÉE

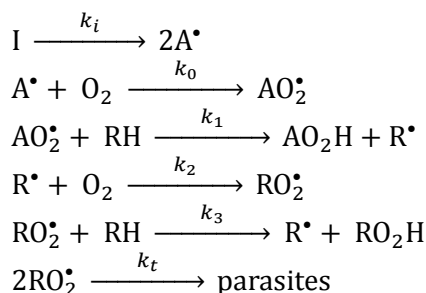
I) Halogénéation du méthane

On étudie le mécanisme suivant :



- 1) Montrer qu'il s'agit d'une réaction en chaîne : identifier les étapes, dessiner le maillon de propagation, écrire le bilan principal et le bilan mineur.
- 2) L'acte élémentaire (4) nécessite-t-il l'intervention d'un partenaire de choc ?
- 3) Déterminer la loi de vitesse. La réaction admet-elle un ordre ? Qu'en est-il si la chaîne est « longue » ?

II) Première étape de la combustion d'un alcane



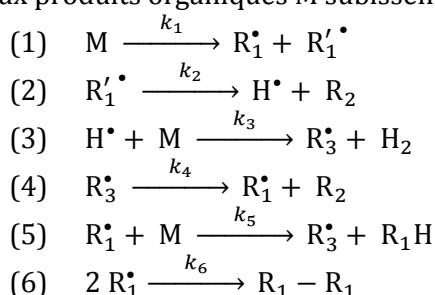
L'initiateur de radicaux I pourra être noté A_2 car il se décompose en deux radicaux $\text{A}^\bullet$.

Les produits parasites sont R_2O_4 , ou des produits de décomposition de R_2O_4 .

- 1) Le mécanisme précédent est-il celui d'une réaction en chaîne ? Si oui, identifier les différentes étapes, dessiner le maillon de chaîne et écrire le bilan principal et le bilan mineur de la réaction.
- 2) Dédire du mécanisme que la vitesse de formation du produit RO_2H est de la forme :
 $v = \alpha \sqrt{[\text{I}]} \times [\text{RH}]$. Expliciter α en fonction des différentes constantes de vitesse.

III) Étude de la décomposition thermique de l'éthanal

De nombreux produits organiques M subissent la décomposition thermique suivante :



avec k_i constantes de vitesse de chaque étape (i) respectivement.

On donne les énergies d'activation, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ des étapes 1, 4, 5 et 6 :

$$E_1 = 318 ; E_4 = 75 ; E_5 = 42 \text{ et } E_6 = 0.$$

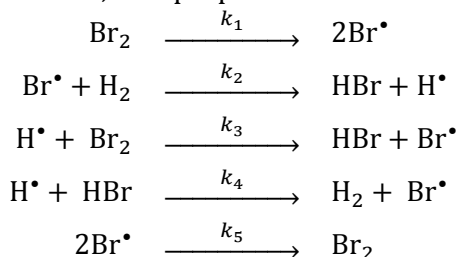
- 1) Lorsque M est l'éthanal, $\text{R}_1^\bullet = \text{CH}_3^\bullet$. Réécrire dans ce cas le mécanisme de la décomposition en donnant la nature de toutes les espèces R_n .
- 2) Montrer qu'il s'agit d'un mécanisme en chaîne, en identifiant les différentes étapes et en schématisant la boucle de propagation. Écrire le bilan principal et le bilan mineur.
- 3) Exprimer alors la vitesse de disparition de l'éthanal en fonction de k_1, k_5, k_6 et $[\text{M}]$.
- 4) L'étape d'initiation est, de loin, la plus lente ; les vitesses de formation du méthane et du dihydrogène sont telles que $v_{\text{CH}_4} \geq 100 \times v_{\text{H}_2}$. Déterminer alors l'ordre apparent α de la réaction, son énergie d'activation E_a et la longueur minimale de chaîne $L_{\min}$.
 La longueur de chaîne est définie par : $L = \frac{\text{vitesse de propagation}}{\text{vitesse d'initiation}}$.
- 5) Que représente E_1 ? En déduire l'intérêt énergétique de la réaction en chaîne.

IV) Préparation de HBr

Il a été déterminé expérimentalement que la synthèse de HBr à partir de H_2 et Br_2 en phase gazeuse admettait la loi de vitesse :

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

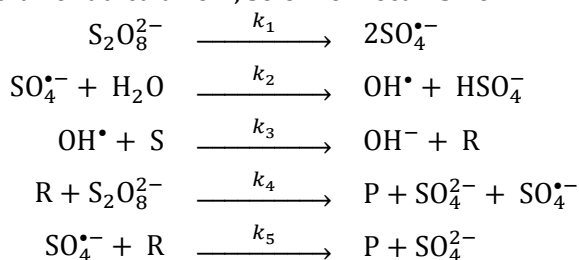
Pour cette réaction, on a proposé le mécanisme suivant :



- 1) La réaction admet-elle un ordre courant ? un ordre initial ?
- 2) Identifier les différentes étapes, dessiner le maillon de chaîne, écrire l'équation chimique.
- 3) L'énergie de liaison du dibrome est de $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle du dihydrogène est de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction démarre lorsqu'on éclaire le mélange des gaz par une lumière bleue de longueur d'onde $\lambda = 470 \text{ nm}$. Calculer l'énergie des photons de cette lumière monochromatique et en déduire la possibilité de l'initiation photochimique.
Données : constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; vitesse de la lumière : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.
- 4) L'étape de constante k_5 devrait plutôt s'écrire : $2\text{Br}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2 + \text{M}$, où M désigne une molécule quelconque du mélange en réaction, ou bien une molécule des parois du réacteur. Expliquer pourquoi on fait intervenir la molécule M dans la combinaison de deux atomes Br en une molécule Br_2 .
- 5) Montrer que le mécanisme proposé conduit bien à la loi de vitesse expérimentale observée.

V) Oxydation par le peroxodisulfate

Le peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxyde en solution aqueuse un substrat S en un produit P, en passant par un intermédiaire radicalaire R, selon le mécanisme :

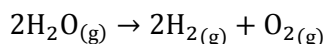


- 1) Dessiner la boucle de propagation et écrire l'équation chimique.
- 2) Montrer que la cinétique de disparition de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ suit une loi du premier ordre et expliciter cette loi.

PROBLÈMES

1 ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU VAPEUR

La vapeur d'eau se décompose dans certaines conditions en $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}$:



On étudie cette réaction à une température T dans un récipient de volume V constant. Les gaz seront supposés parfaits.

On introduit à l'instant $t = 0$ une quantité de matière n_0 de vapeur d'eau et on suit l'évolution de la pression partielle en vapeur d'eau $P_{(\text{H}_2\text{O})}$ au cours du temps, ce qui est traduit dans le tableau ci-dessous :

t/s	0	2	4	10	20	30
$P_{(\text{H}_2\text{O})}/\text{bar}$	20,00	18,76	17,61	14,55	10,58	7,70

- 1) Montrer que si la réaction est d'ordre 1 et de constante de vitesse k , alors la concentration en H_2O vérifie la loi : $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_0 \cdot \exp(-2kt)$.
- 2) Montrer que la relation précédente peut s'écrire : $P_{(\text{H}_2\text{O})} = P_0 \cdot \exp(-2kt)$, où P_0 désigne la pression initiale dans l'enceinte.
- 3) Quelle est la définition légale du bar ?
- 4) La réaction de décomposition de l'eau en phase vapeur est-elle d'ordre 1 ? Si oui, déterminer la constante de vitesse k avec précision.
- 5) En pratique, ce n'est pas la pression partielle de H_2O qui est mesurée, mais la pression totale P dans l'enceinte, au moyen d'un manomètre. Montrer que la pression partielle de l'eau se déduit de P à chaque instant par $P_{(\text{H}_2\text{O})} = 3P_0 - 2P$.
- 6) Établir l'expression du temps de demi-réaction en fonction de k et calculer sa valeur à T .
- 7) On donne le temps de demi-réaction déterminé à deux températures connues : $\tau_1 = 1841 \text{ s}$ à $T_1 = 1000 \text{ K}$ et $\tau_2 = 0,256 \text{ s}$ à $T_2 = 1500 \text{ K}$. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction et le facteur préexponentiel (facteur de fréquence).
- 8) Calculer la température T à laquelle a été réalisée l'expérience précédente. Le fait de considérer les gaz comme parfaits dans cet exercice vous paraît-il judicieux ? Justifier la réponse.
- 9) Que peut-on dire de la stabilité de l'eau vapeur à 25°C ? Justifier la réponse.

2 ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ION AZOTURE

On admet que la loi de vitesse de la réaction d'équation $\text{I}_3^- + 2\text{N}_3^- \xrightarrow{\text{CS}_2} 3\text{I}^- + 3\text{N}_{2(\text{g})}$ peut se mettre sous la forme :

$$v = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k \cdot [\text{I}_3^-]^\alpha \cdot [\text{N}_3^-]^\beta \cdot [\text{CS}_2]^\gamma$$

A) Étude expérimentale

- 1) Rôle du sulfure de carbone

Le sulfure de carbone CS_2 n'intervient pas dans l'équation chimique de la réaction. Pourtant, la réaction n'a pas lieu en son absence, et est d'autant plus rapide que la concentration en CS_2 est élevée.

- a) Comment qualifie-t-on CS_2 quant à ses propriétés sur la cinétique de la réaction ?

On peut déterminer la valeur de γ par la méthode des vitesses initiales.

Pour cela, on réalise plusieurs expériences en partant toujours des mêmes concentrations initiales de I_3^- et de N_3^- . On s'aperçoit alors que la vitesse initiale v_0 est proportionnelle à la concentration de CS_2 .

- b) En déduire la valeur de γ en justifiant de manière concise.

- 2) Suivi spectrophotométrique

L'ion triiodure est brun en solution aqueuse et c'est la seule espèce colorée. On peut donc suivre la réaction par spectrophotométrie.

La longueur d'onde choisie pour l'étude est de $\lambda = 450 \text{ nm}$, car le spectre de I_3^- en solution aqueuse présente un épaulement à cette longueur d'onde. (On ne choisit pas λ_{max} car les valeurs d'absorbance seraient trop élevées pour avoir des résultats précis).

- a) Quelle courbe est appelée « spectre de I_3^- en solution aqueuse » ?
- b) Qu'est-ce qu'un « épaulement » ? Pourquoi se place-t-on de préférence à un épaulement pour ce suivi cinétique, plutôt qu'à une longueur d'onde quelconque ?

On mélange les solutions de triiodure de potassium et d'azoture de sodium dans un erlenmeyer, de telle sorte que les concentrations initiales soient :

$$[\text{I}_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{N}_3^-]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On agite au moyen d'un agitateur magnétique et on ajoute une goutte de sulfure de carbone.

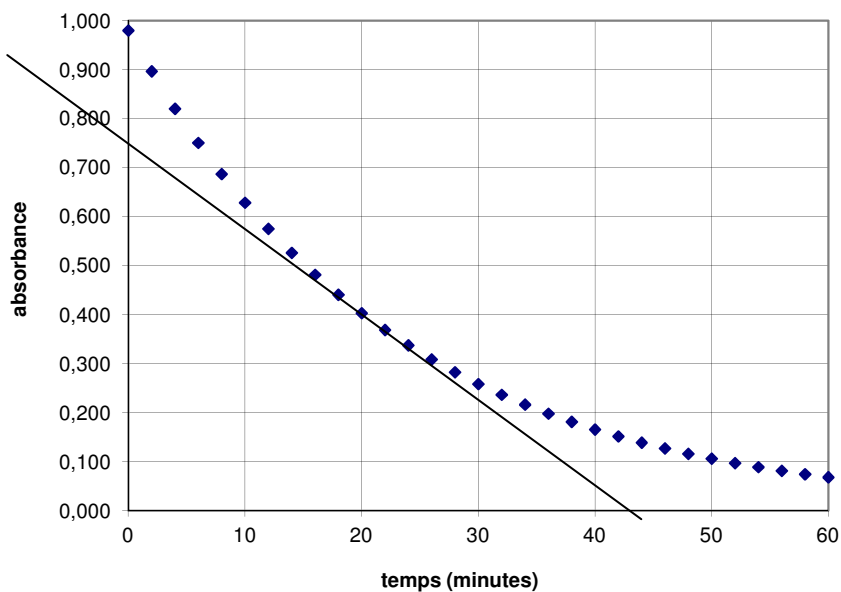
Après quelques secondes d'agitation vigoureuse, on introduit la solution dans une cuve de mesure que l'on place dans le spectrophotomètre.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (deux premières colonnes) et le graphe $A = f(t)$ est fourni (Courbe n°1) :

t/min	A	Pente ($p = \frac{dA}{dt}/\text{min}^{-1}$)
0	0,980	-0,040
2	0,897	
4	0,821	
6	0,751	
8	0,687	
10	0,629	-0,029
12	0,575	
14	0,526	
16	0,482	
18	0,441	
20	0,403	-0,018
22	0,369	
24	0,338	
26	0,309	
28	0,283	

$t \text{ (mn)}$	A	Pente $p = \frac{dA}{dt} (\text{mn}^{-1})$
30	0,259	-0,010
32	0,237	
34	0,217	
36	0,198	
38	0,181	
40	0,166	-0,007
42	0,152	
44	0,139	
46	0,127	
48	0,116	
50	0,106	-0,005
52	0,097	
54	0,089	
56	0,082	
58	0,075	
60	0,068	-0,003

Absorbance en fonction du temps



Courbe n°1

- c) Montrer que dans les conditions où cette expérience est menée, l'exploitation des résultats conduit à déterminer l'ordre global $\alpha + \beta$ de la réaction.

Établir pour cela que la vitesse peut s'écrire ici $v = k_{app} \times [I_3^-]^{\alpha+\beta}$ où k_{app} est une constante que l'on exprimera en fonction de k , $[CS_2]_0^\gamma$ et de β .

Comme on n'a aucune idée de l'ordre $\alpha + \beta$ de la réaction, on va tout d'abord exploiter les données par la **méthode différentielle**.

Pour cela, on a tracé les tangentes à la courbe n°1 en certains points et on a déterminé leur coefficient directeur (ou « pente ») p (un seul tracé de tangente, à $t = 20$ min, figure sur la courbe ci-dessus dans un souci de lisibilité).

Les pentes ainsi déterminées sont fournies dans la troisième colonne du tableau de valeurs précédent.

- d) Soient ϵ le coefficient d'extinction molaire de I_3^- à 450 nm et L la longueur de la cuve de mesure. Établir la relation suivante : $-p = k_{app} \cdot (\epsilon L)^{1-\alpha-\beta} \cdot A^{\alpha+\beta}$.
- e) En déduire quelle courbe il faut tracer pour déterminer l'ordre $\alpha + \beta$ au moyen d'une régression linéaire.
- f) Effectuer l'exploitation, conclure sur l'ordre trouvé et sur la précision du résultat.

La méthode différentielle précédente conduit à penser que l'ordre de la réaction est très probablement de $\alpha + \beta = 1$.

- g) Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par la **méthode intégrale**. Donner la constante de vitesse k_{app} avec précision.

Remarque : l'énoncé de cette question g) est volontairement succinct. À vous de justifier quelle courbe il faut tracer et de faire l'exploitation et ses conclusions.

3) Deuxième suivi spectrophotométrique

On réalise la même expérience que précédemment, mais en choisissant les conditions initiales différemment :

$$[\text{I}_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{N}_3^-]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

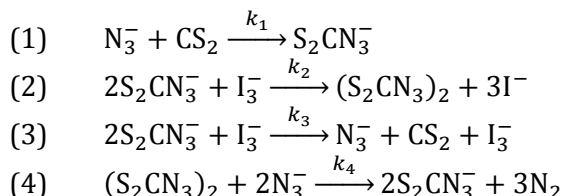
Dans ces conditions, on s'aperçoit que l'absorbance décroît linéairement avec le temps.

Après avoir atteint la valeur zéro, l'absorbance n'évolue plus.

- a) En déduire les ordres α et β en justifiant très soigneusement la réponse.
- b) En déduire, à partir de k_{app} de la question 2, la constante de vitesse réelle k de la réaction. La concentration de CS_2 dans les conditions de l'expérience est estimée à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B) Mécanisme réactionnel

On propose pour la réaction le mécanisme suivant :



Les intermédiaires S_2CN_3^- et $(\text{S}_2\text{CN}_3)_2$ sont des intermédiaires très réactifs à courte durée de vie.

- 4) Montrer qu'il s'agit d'une réaction en chaîne, en nommant les différentes étapes et en dessinant le maillon de propagation.
- 5) Établir la loi de vitesse de la réaction (si une méthode d'approximation est nécessaire, l'énoncer.)
Donner l'expression de k en fonction des constantes de vitesses k_i des différentes étapes.
- 6) Par comparaison avec les résultats expérimentaux de la partie A, choisir la bonne réponse parmi ces trois propositions en justifiant :
 - a) Le mécanisme proposé est faux ;
 - b) Il est possible que le mécanisme proposé soit le bon ;
 - c) Il est certain que le mécanisme proposé est le bon.