

Sujet 1

I Question de cours

Énoncer la loi d'ARRHÉNIUS, indiquer une manière d'utiliser deux constantes de vitesse à deux températures différentes pour déterminer l'énergie d'activation, et une autre manière d'utiliser plusieurs constantes de vitesse à différentes températures pour déterminer l'énergie d'activation.

II Cinétique formelle gazeuse

À des températures supérieures à 250°C , le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 gazeux se dissocie complètement en $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$. La réaction est suffisamment lente pour qu'on puisse suivre son avancement en mesurant l'augmentation de la pression totale P en fonction du temps.

On trouve les valeurs ci-dessous, à 279°C , $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ ayant été introduit dans un récipient de volume constant préalablement vidé à l'aide d'une pompe à diffusion.

On note C la concentration du chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$. On rappelle que $1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}$.

$t \text{ (min)}$	40	80	120	160	200	240	280	320	∞
$P(t) \text{ (mmHg)}$	338	373	404	430	453	472	489	504	594

1. Faire un tableau d'avancement et exprimer la concentration des différentes espèces gazeuses ainsi que la concentration totale des espèces gazeuses à un instant t ainsi qu'à $t = \infty$ en fonction de l'avancement volumique x .
2. Déterminer la pression initiale P_0 . Quelle est la relation entre C , C_0 , P et P_0 ?
3. On suppose que la réaction est d'ordre 1. Quelle est l'expression de la concentration du chlorure de sulfuryle en fonction du temps ? Montrer que l'on peut mettre la relation entre P , P_0 et t sous la forme :

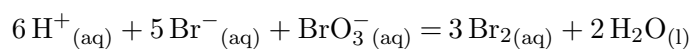
$$\ln \left(2 - \frac{P}{P_0} \right) = a + bt.$$

4. Vérifier à l'aide d'un ordinateur avec une régression linéaire que la réaction est bien d'ordre 1. Quelle est la valeur de sa constante de vitesse k ?

Sujet 2

I Question de cours

Définir la vitesse d'une réaction, de formation d'un produit, de disparition d'un réactif et le lien entre vitesse de réaction et variation de la concentration d'un constituant en fonction de son nombre stœchiométrique algébrique, puis exprimer v en fonction des concentrations pour la réaction

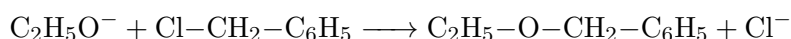


II Suivi cinétique

Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $1/9 \text{ mol L}^{-1}$ 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 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

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 durées 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 :



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

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

1. 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 la valeur approchée de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité).
3. Dédire de la question précédente une estimation de l'ordre global de la réaction et de la constante de vitesse.
4. Vérification par la méthode intégrale :
déterminer quelle expression de la concentration en $[\text{Cl}^-]$ on doit porter en fonction de t pour obtenir une représentation linéaire permettant de vérifier l'ordre estimé précédemment.
5. Tracer alors le graphe, confirmer l'ordre de la réaction et déterminer avec précision la constante de vitesse k .
6. Proposer une adaptation de la méthode permettant de déterminer les ordres partiels.

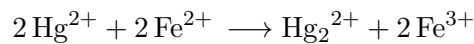
Sujet 3

I Question de cours

Donner la loi de vitesse d'une réaction $aA + bB = cC + dD$ admettant un ordre, la loi de vitesse de la même réaction si elle est simple, montrer l'intérêt de la dégénérescence de l'ordre et des proportions stœchiométriques.

II Intérêt de la dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :



On suit deux expériences à 80 °C par spectrophotométrie. On définit $\alpha = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$.

Expérience 1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

$t(10^5 \text{ s})$	0,0	1,0	2,0	3,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

Expérience 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$

$t(10^5 \text{ s})$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,585	0,348	0,205	0,122	0,000

1. On considère que la réaction est d'ordre partiel p par rapport à Fe^{2+} et q par rapport à Hg^{2+} . Écrire l'expression de la vitesse de réaction.
2. Déterminer l'ordre global de la réaction à l'aide de l'expérience 1.
3. Déterminer q à l'aide de l'expérience 2. En déduire p .
4. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.