

## Sujet 1 – corrigé

## 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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  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	$\infty$
$P(t) \text{ (mmHg)}$	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  $x$ .

Réponse :

	$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$+$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	Concentration totale de moles gazeuses
Concentrations à $t_i$	$C_0$		0		0	$C_0$
Concentrations à $t$	$C_0 - x = C$		$x$		$x$	$C_0 + x$
Concentrations à $t \rightarrow \infty$	0		$C_0$		$C_0$	$2C_0$

2. Déterminer la pression initiale  $P_0$ . Quelle est la relation entre  $C$ ,  $C_0$ ,  $P$  et  $P_0$  ?

Réponse :

Puisque la quantité de matière de gaz double entre le début et la fin de la réaction, on a :

$$P_0 = \frac{P_\infty}{2}$$

On applique la loi des gaz parfaits à l'ensemble des gaz à l'instant initial et à un instant quelconque de la réaction :

$$P_0 = C_0 RT \quad ; \quad P = (C_0 + x)RT \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{P_0} = \frac{C_0 + x}{C_0} = \frac{2C_0 - C}{C_0}.$$

Finalement, on en déduit que :

$$\frac{P}{P_0} = 2 - \frac{C}{C_0} \quad \Rightarrow \quad \frac{C}{C_0} = 2 + \frac{P}{P_0}.$$

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 :

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

**Réponse :**

On suppose que la réaction est d'ordre 1 :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC.$$

D'après la méthode de la séparation des variables :

$$\frac{dC}{C} = -kdt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t -kdt \Rightarrow \boxed{\ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = -kt}.$$

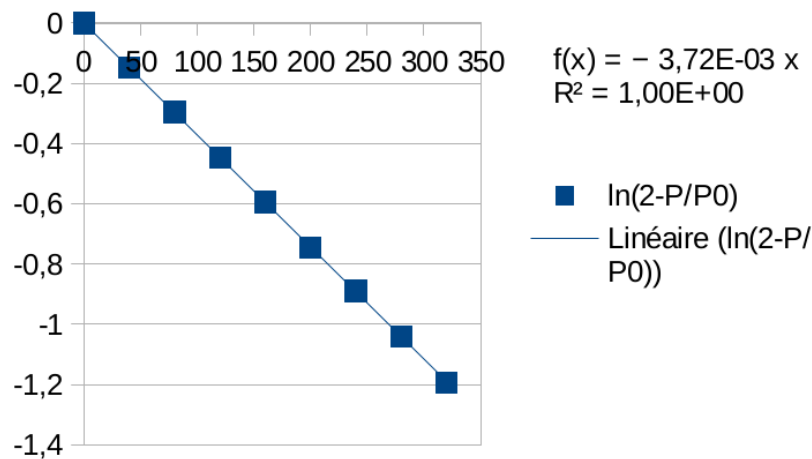
D'après la question précédente :

$$\boxed{\ln \left( 2 - \frac{P}{P_0} \right) = -kt}.$$

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  $k$  ?

**Réponse :**

t (min)	0	40	80	120	160	200	240	280	320	inf
P(t) (mmHg)	297	338	373	404	430	453	472	489	504	594
ln(2-P/P <sub>0</sub> )	0	-0,15	-0,3	-0,45	-0,59	-0,74	-0,89	-1	-1,19	



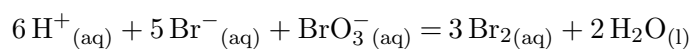
On trouve :

$$\boxed{k = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

## Sujet 2 – corrigé

## 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

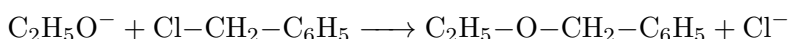


## II Suivi cinétique

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  $\text{Cl}^-$  présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats suivants :

t(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 ?

**Réponse :**

La méthode de suivi est une méthode chimique. On effectue un titrage pour déterminer la quantité d'ions chlorure à un instant  $t$ . C'est une méthode destructive.

Pour que la méthode de suivi soit pertinente, il faut que la quantité d'ions chlorure n'évolue pas pendant la durée du titrage. C'est en accord avec le protocole.

2. Pour chaque valeur de  $t$ , déterminer la valeur approchée de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité).

**Réponse :**

D'après la réaction, l'avancement volumique  $x$  correspond à la concentration de  $\text{Cl}^-$ . Donc  $v = \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$ .

On peut calculer une valeur moyenne de  $v(t_i)$  à l'instant  $t_i$  :

$$v = \frac{1}{V} \frac{n_{\text{Cl}^-}(t_i) - n_{\text{Cl}^-}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}}$$

avec  $V = 10 \text{ mL}$  le volume total du mélange réactionnel.

On obtient les valeurs suivantes :

t(min)	10	20	30	40	60	90	120	240
$v(\times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	-	1,1	0,90	0,70	0,55	0,30	0,20	0,11

3. Dédurre de la question précédente une estimation de l'ordre global de la réaction et de la constante de vitesse.

**Réponse :**

Le mélange initial est en proportion stœchiométrique, avec

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_0 = [\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_0 = C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A un instant  $t$ ,

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_t = [\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_t = C_0 - x(t)$$

La loi de vitesse s'écrit alors

$$v = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^\alpha [\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^\beta = k(C_0 - x(t))^\gamma$$

avec  $\gamma$  l'ordre global.

On trace  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln(C_0 - x)$  et on modélise par une droite d'équation

$$y = ax + b \quad \text{avec} \quad a = 1,68 \quad \text{et} \quad b = -2,4 \text{ SI}$$

La modélisation passe bien par l'ensemble des points et le coefficient de corrélation vaut  $r^2 = 0,989$ . Donc nos données sont cohérentes avec un modèle affine.

Par identification  $a$  correspond à l'ordre global. On le suppose entier donc on prend  $\boxed{\gamma = 2}$ .

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.

**Réponse :**

On résout l'équation différentielle vérifiée par  $C(t) = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

On obtient

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + kt$$

Or  $C(t) = C_0 - [\text{Cl}^-]$ , donc

$$\frac{1}{C_0 - [\text{Cl}^-]} = \frac{1}{C_0} + kt$$

Si on trace  $\frac{1}{C_0 - [\text{Cl}^-]}$  en fonction  $t$ , on doit obtenir une droite dont le coefficient directeur est  $k$ .

5. Tracer alors le graphe, confirmer l'ordre de la réaction et déterminer avec précision la constante de vitesse  $k$ .

**Réponse :**

Les points sont en accord avec un modèle affine (critère visuel +  $r^2 = 0,9999$ ).

D'après l'équation du modèle  $\boxed{k = 0,203 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$ .

On vérifie que l'ordonnée à l'origine  $b = 9,8 \approx 1/C_0 = 10$ .

6. Proposer une adaptation de la méthode permettant de déterminer les ordres partiels.

**Réponse :**

Pour pourrait refaire l'expérience en utilisant la méthode de la dégénérescence de l'ordre, i.e. introduire un des réactifs largement en excès afin de négliger sa variation temporelle de concentration.

## Sujet 3 – corrigé

## 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	$\infty$
$\alpha(t)$	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	$\infty$
$\alpha(t)$	1,000	0,585	0,348	0,205	0,122	0,000

- On considère que la réaction est d'ordre partiel  $p$  par rapport à  $\text{Fe}^{2+}$  et  $q$  par rapport à  $\text{Hg}^{2+}$ . Écrire l'expression de la vitesse de réaction.

**Réponse :**

Par définition,

$$v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$$

- Déterminer l'ordre global de la réaction à l'aide de l'expérience 1.

**Réponse :**

Avec les proportions stœchiométriques, on a  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]$ , et par définition de  $\alpha$  on a  $[\text{Hg}^{2+}] = \alpha[\text{Hg}^{2+}]_0$ . Ainsi,

$$v = k(\alpha[\text{Hg}^{2+}]_0)^{p+q} \Leftrightarrow v = k'\alpha^{p+q}$$

avec  $k' = k[\text{Hg}^{2+}]_0^{p+q}$ . On remarque que  $\alpha$  évolue de manière inversement proportionnelle au temps, ce qui correspond à une cinétique d'ordre 2 (par méthode intégrale). On a donc

$$p + q = 2$$

- Déterminer  $q$  à l'aide de l'expérience 2. En déduire  $p$ .

**Réponse :**

Avec un large excès d'ions fer II, on se place dans l'approximation de la dégénérescence de l'ordre, c'est-à-dire que  $\forall t \quad [\text{Fe}^{2+}] \approx [\text{Fe}^{2+}]_0$ . Ainsi,

$$v = k_{\text{app}} (\alpha [\text{Hg}^{2+}]_0)^q \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [\text{Fe}^{2+}]_0^p$$

Étant donné que  $p + q = 2$ , ni l'un ni l'autre ne peut être plus grand que 2. De plus, si  $p = 0$ , alors  $k_{\text{app}} = k$  et la cinétique n'aurait pas changé : on suppose donc que  $p = 1 = q$  et on teste cette hypothèse avec les données de l'expérience 2. Pour cela, on écrit la relation entre la vitesse de la réaction et la concentration en ions mercure et on exprime la solution de l'équation différentielle obtenue :

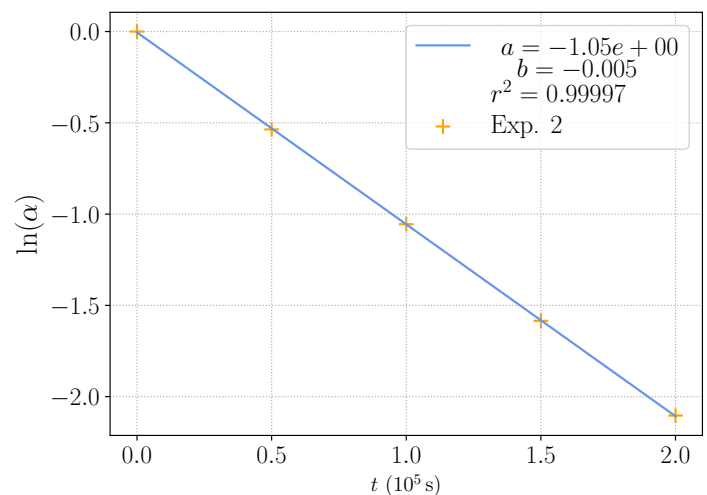
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Hg}^{2+}] \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]_0 e^{-2k_{\text{app}} t}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\alpha = e^{-2k_{\text{app}} t}}$$

On vérifie cette hypothèse en traçant  $\ln \alpha = f(t)$ , soit en faisant la régression linéaire

$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = \alpha \\ a = -2k_{\text{app}} \\ x = t \end{cases}$$

On trouve ici aussi une droite avec un coefficient de corrélation  $r^2 = 0,99997$ , confirmant que l'ordre partiel en mercure est compatible avec 1 :  $\boxed{q = 1}$ . Comme  $p + q = 2$ , on a forcément  $\boxed{p = 1}$ .



4. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

**Réponse :**

On obtient la constante de vitesse grâce à la pente de la régression linéaire :

$$-2k_{\text{app}} = -2k[\text{Fe}^{2+}]_0 \Leftrightarrow \boxed{k = \frac{2k_{\text{app}}}{2[\text{Fe}^{2+}]_0}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 2k_{\text{app}} = 1,051 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{k = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}}$$