
ENTRAÎNEMENT DE CINÉTIQUE CHIMIQUE PCSI

Spectrophotométrie (CCEM 2001)

1. L'équation de réaction (1) se déduit par combinaison linéaire des demi-équations d'oxydoréduction (1) = (2) - (3) :



On déduit de la combinaison linéaire précédente :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{(1)}^\circ &= \Delta_r G_{(2)}^\circ - \Delta_r G_{(3)}^\circ \\ -RT \ln(K^\circ) &= 2FE^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - 2FE^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) \\ \ln(K^\circ) &= -\frac{2F}{RT} (E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})) \\ \log(K^\circ) &= -\frac{2F}{RT \ln(10)} (E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})) \\ \log(K^\circ) &= -\frac{2}{0,060} (0,62 - 2,01) \\ \log(K^\circ) &= 46 \end{aligned}$$

La réaction est quantitative.

2. En spectrophotométrie on travaille généralement à la longueur d'onde du maximum d'absorption, car les fluctuations expérimentales de longueurs d'ondes ont l'impact le plus faible sur la valeur de l'absorbance, ce qui minimise l'incertitude, tout en ayant une absorption non négligeable. Il faut au préalable tracer le spectre de la solution.
3. La solution éclairée par une lumière blanche apparaît de la couleur complémentaire à celle correspondant au maximum d'absorption. Pour le diode, la solution apparaît orange et la longueur d'onde du maximum d'absorption correspondra à la couleur bleue (*cf. longueur d'onde de 454 nm mentionnée juste après dans l'énoncé*).
4. D'après la conservation de la quantité de matière au cours de la dilution :

$$C_{\text{mère}} V_{\text{mère}} = C_{\text{filie}} V_{\text{filie}}$$

Donc :

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{filie}} V_{\text{filie}}}{C_{\text{mère}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \times 20 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL}$$

On prélève donc 5 mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée. On les introduit dans une fiole jaugée de 20 mL. On ajoute de l'eau distillée jusqu'à la moitié, on agite, puis on complète jusqu'au trait de jauge en agitant à nouveau.

5. Les points expérimentaux semblent alignés et la droite modèle passe par l'origine, ce qui validerait une relation de proportionnalité entre absorbance et concentration comme l'indique la loi de Beer-Lambert.

6. Le mélange des réactifs provoque la dilution :

$$C_{I^-} = \frac{0,250 \times 25}{25 + 15} = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{S_2O_8^{2-}} = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \times 15}{25 + 15} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut alors négliger la variation de concentration des ions iodure au cours de la réaction, soit :

$$v = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q \approx k[I^-]_0^p[S_2O_8^{2-}]^q = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^q$$

avec $k_{app} = k[I^-]_0^p = kC_{I^-}^p$. L'étude cinétique permettra donc de déterminer q (dégénérescence de l'ordre).

7. On dresse un tableau d'avancement :

	$S_2O_8^{2-}$	+	$2 I^-$	=	$2 SO_4^{2-}$	+	I_2
Etat initial	$n_{S_2O_8^{2-},i}$		$n_{I^-,i}$		0		0
Etat intermédiaire	$n_{S_2O_8^{2-},i} - \xi$		$n_{I^-,i} - 2\xi$		2ξ		ξ

On en déduit :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}}{V} = \frac{n_{S_2O_8^{2-},i} - \xi}{V} = \frac{n_{S_2O_8^{2-},i} - n_{I_2}}{V} = C_{S_2O_8^{2-}} - [I_2]$$

8. En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate, on a :

$$v = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^1 = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

qui fournit par intégration :

$$\ln [S_2O_8^{2-}] = \ln [S_2O_8^{2-}]_i - k_{app}t = \ln (C_{S_2O_8^{2-}}) - k_{app}t$$

Il faut donc tracer $\ln [S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps.

9. D'après la relation de Beer-Lambert, $A = \varepsilon \ell [I_2]$, avec la valeur de $\varepsilon \ell$ qui peut être déterminée par le graphique fourni.

$$\varepsilon \ell = \frac{2,5 - 0,0}{20 \cdot 10^{-4} - 0} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut donc déduire :

$$[S_2O_8^{2-}] = C_{S_2O_8^{2-}} - [I_2] = C_{S_2O_8^{2-}} - \frac{A}{\varepsilon \ell}$$

10. D'après les valeurs fournies, en effectuant la régression linéaire de $\ln [S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps. On obtient un coefficient de corrélation $r = 0,99996$, ce qui valide l'hypothèse de l'ordre 1.

11. La droite de régression linéaire a pour équation $y = -3,1 \cdot 10^{-2}t - 6,08$. L'ordonnée à l'origine est cohérente avec la concentration initiale ($\ln (2,3 \cdot 10^{-3}) = -6,07$) et le coefficient directeur permet de déterminer la constante de vitesse apparente : $k_{app} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Conductimétrie (Centrale-Supélec PSI 1997)

1. D'après la loi de Van't Hoff la réaction vérifie probablement la loi de vitesse suivante :

$$v = -\frac{d[t\text{BuO}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]}{dt} = k[t\text{BuO}^-][\text{CH}_3\text{I}]$$

2. Dans la relation de Kohlrausch, C_i représente la concentration d'une espèce ionique, et λ_i sa conductivité molaire ionique. Dans le système international, C_i s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, γ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ et λ_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. La conductivité varie au cours du temps car la réaction consomme $t\text{BuO}^-$, et forme I^- , qui ne possède pas la même conductivité molaire ionique.

4. Le mélange initial est stœchiométrique, il le reste donc tout au long de la réaction. Ainsi à tout instant $[t\text{BuO}^-] = [\text{CH}_3\text{I}]$. On en déduit la loi de vitesse adaptée :

$$-\frac{d[t\text{BuO}^-]}{dt} = k[t\text{BuO}^-]^2$$

Par intégration on obtient :

$$\frac{1}{[t\text{BuO}^-]} = \frac{1}{[t\text{BuO}^-]_0} + kt$$

Or d'après la loi de Kohlrausch :

$$\begin{aligned}\gamma(0) &= \lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-]_0 + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]_0 \\ \gamma(t) &= \lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-] + \lambda_{\text{I}^-}[\text{I}^-] + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]_0 \\ &= \lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-] + \lambda_{\text{I}^-}([t\text{BuO}^-]_0 - [t\text{BuO}^-]) + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]_0 \\ \gamma(\infty) &= \lambda_{\text{I}^-}[\text{I}^-]_\infty + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]_0 \\ &= \lambda_{\text{I}^-}[t\text{BuO}^-]_0 + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]_0\end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned}\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)} &= \frac{\lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-]_0 - (\lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-] + \lambda_{\text{I}^-}([t\text{BuO}^-]_0 - [t\text{BuO}^-]))}{(\lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-] + \lambda_{\text{I}^-}([t\text{BuO}^-]_0 - [t\text{BuO}^-])) - (\lambda_{\text{I}^-}[t\text{BuO}^-]_0)} \\ &= \frac{\lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-]_0 - \lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-] - \lambda_{\text{I}^-}[t\text{BuO}^-]_0 + \lambda_{\text{I}^-}[t\text{BuO}^-]}{\lambda_{t\text{BuO}^-}[t\text{BuO}^-] + \lambda_{\text{I}^-}[t\text{BuO}^-]_0 - \lambda_{\text{I}^-}[t\text{BuO}^-] - \lambda_{\text{I}^-}[t\text{BuO}^-]_0} \\ &= \frac{(\lambda_{t\text{BuO}^-} - \lambda_{\text{I}^-})[t\text{BuO}^-]_0 - (\lambda_{t\text{BuO}^-} - \lambda_{\text{I}^-})[t\text{BuO}^-]}{(\lambda_{t\text{BuO}^-} - \lambda_{\text{I}^-})[t\text{BuO}^-]} \\ &= \frac{[t\text{BuO}^-]_0 - [t\text{BuO}^-]}{[t\text{BuO}^-]} \\ &= [t\text{BuO}^-]_0 \times \frac{1}{[t\text{BuO}^-]} - 1 \\ &= [t\text{BuO}^-]_0 \left(\frac{1}{[t\text{BuO}^-]_0} + kt \right) - 1 \\ &= [t\text{BuO}^-]_0 kt\end{aligned}$$

Le fait que le rapport $\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)}$ soit une fonction linéaire du temps valide donc l'hypothèse d'un ordre global égal à 2.

5. Le coefficient directeur a de la courbe expérimentale est $[t\text{BuO}^-]_0 k$ donc :

$$k = \frac{a}{[t\text{BuO}^-]_0} = \frac{0,7 - 0}{20 - 0} \times \frac{2}{1} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Remarque 1 : Une régression linéaire serait bien plus adaptée qu'une estimation du coefficient directeur utilisant une seule donnée.

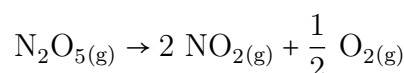
Remarque 2 : Attention à ne pas oublier la dilution initiale.

Phase gaz (Agro-Véto BCPST 2007 adapté)

1. En appliquant la loi des gaz parfaits, on peut déterminer la valeur de la pression initiale :

$$p_0 = \frac{nRT}{V} = \frac{1,0 \times 8,31 \times (140 + 273,15)}{10 \cdot 10^{-3}} = 3,4 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 3,4 \text{ bar}$$

Pour connaître la pression dans le récipient en fin d'évolution, il est nécessaire de connaître la quantité de matière de gaz en fin de réaction, donc la stœchiométrie de la réaction. L'équation de réaction est :



La consommation d'une mole de gaz entraîne la formation de 2,5 moles de gaz. La pression finale sera donc :

$$p_\infty = \frac{2,5 \times 8,31 \times (140 + 273,15)}{10 \cdot 10^{-3}} = 8,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 8,5 \text{ bar}$$

On retrouve que la pression finale est 2,5 fois plus élevée que la pression initiale.

2. A température fixée, la pression partielle est proportionnelle à la concentration en phase gaz d'après la relation d'état des gaz parfaits :

$$p_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_5} RT}{V} = RT \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_5}}{V} = RT [\text{N}_2\text{O}_5]$$

L'expression de la vitesse fournit la relation (on note q l'ordre vis-à-vis du pentoxyde d'azote) :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]^q$$

En faisant l'hypothèse d'un ordre un, la relation devient

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

soit en intégrant :

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-kt)$$

En multipliant par RT on obtient :

$$p_{\text{N}_2\text{O}_5} = p_0 \exp(-kt)$$

Le tracé de $\ln(p_{\text{N}_2\text{O}_5})$ en fonction du temps est donc une droite. Dans le cas d'autres ordres, c'est une autre fonction de $p_{\text{N}_2\text{O}_5}$ qui est linéaire en fonction du temps. Le fait que la courbe soit une droite est donc caractéristique d'une réaction d'ordre un.

Après 8 s on constate que la quantité de matière de pentaoxyde d'azote, donc sa concentration, a été divisée par deux, donc 8 s représente le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$:

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2} = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-kt_{\frac{1}{2}})$$

soit :

$$-kt_{\frac{1}{2}} = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

On en déduit :

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln(2)}{8} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- La durée nécessaire pour diviser la quantité de réactif par deux ne dépend pas de la valeur de la quantité de matière initiale, dans le cadre d'une réaction d'ordre 1, comme démontré précédemment. Il faudra donc à nouveau 8 s.
- La pression totale p dans le récipient est liée à la quantité totale de gaz $n_{tot,gaz}$ par l'équation d'état des gaz parfaits. Pour déterminer la quantité de matière totale de gaz à n'importe quel instant on utilise un tableau d'avancement.

	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	\rightarrow	$2\text{NO}_2(\text{g})$	$+$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$n_{tot,gaz}$
Etat initial	n_0		0		0	n_0
Etat intermédiaire	$n_0 - \xi$		2ξ		$\frac{1}{2}\xi$	$n_0 + \frac{3}{2}\xi$
Etat final	$n_0 - \xi_{eq}$		$2\xi_{eq}$		$\frac{1}{2}\xi_{eq}$	$n_0 + \frac{3}{2}\xi_{eq}$

Donc (on note p_0 la pression totale initiale, égale à la pression partielle en N_2O_5 initiale) :

$$p = \frac{n_{tot,gaz}RT}{V} = \frac{(n_0 + \frac{3}{2}\xi)RT}{V} = \frac{n_0RT}{V} + \frac{\frac{3}{2}\xi RT}{V} = p_0 + \frac{3RT}{2V}\xi$$

c'est-à-dire :

$$p = p_0 + \frac{3RT}{2V}(n_0 - n_{\text{N}_2\text{O}_5}) = p_0 + \frac{3RT}{2V}n_0 - \frac{3RT}{2V}n_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{5}{2}p_0 - \frac{3}{2}p_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Finalement,

$$p = \frac{5}{2}p_0 - \frac{3}{2}p_0 \exp(-kt)$$

Ainsi,

$$P = \frac{1}{2}p_0(5 - 3 \exp(-kt))$$

- La relation entre temps de demi-réaction et constante de vitesse a été établie précédemment :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$$

D'autre part, la loi d'Arrhénius stipule :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Donc

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \frac{\ln(2)}{A} \exp\left(+\frac{E_a}{RT}\right)$$

d'où :

$$\ln\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = \ln\left(\frac{\ln(2)}{A}\right) + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Le tracé de $\ln t_{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est donc une droite de pente $\frac{E_a}{R}$. Avec les données à 90 °C et 140 °C on obtient $\frac{E_a}{R} = 1,3 \cdot 10^4$ K soit $E_a = 108$ kJ · mol⁻¹.

6. Dans le mécanisme proposé, la deuxième étape est supposée être cinétiquement déterminante, donc $v = v_2$. L'équilibre (1) est établi rapidement, donc on peut écrire $K = \frac{[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$. On en déduit :

$$v = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_2K[\text{N}_2\text{O}_5]$$

La cinétique est donc bien du premier ordre, conformément au résultat expérimental.

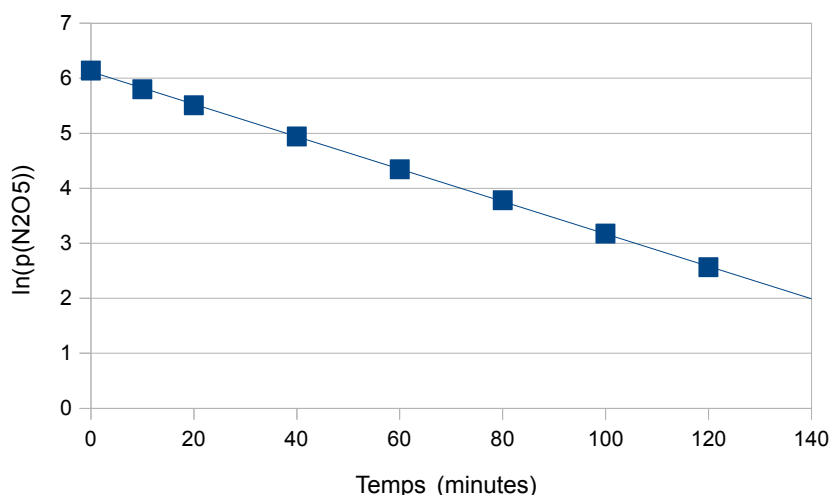
Il faut maintenant exprimer K en fonction des k_i . Pour cela, on écrit que l'équilibre chimique est un équilibre dynamique, tel que les vitesses des réactions directe et inverse se compensent, c'est-à-dire $v_1 = v_{-1}$. Donc

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

soit $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$. Donc $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$.

Remarque : Il y a un petit raccourci en terme de rigueur, le trouverez-vous ?

7. La démarche est identique à celle de la question 2. Le tracé de $\ln(p_{\text{N}_2\text{O}_5})$ en fonction du temps est effectué sur la figure suivante :



On obtient un coefficient de corrélation égal à 0,9999, ce qui valide l'hypothèse de l'ordre 1, et on déduit du coefficient directeur $k = 3,0 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹. Soit un temps de demi-réaction de 23 h. *Remarque : Cela ne fournit pas une valeur cohérente avec les informations précédentes, issues d'un autre sujet de concours ...*