
ENTRAÎNEMENT DE CINÉTIQUE CHIMIQUE PCSI

Ces trois exercices ont pour but de vous faire retravailler des points variés du cours de cinétique chimique de PCSI. Avant de les traiter, assurez-vous de bien avoir compris l'utilisation de la régression linéaire comme outil de validation d'hypothèse, c'est un point central de ce cours, qui pose souvent des difficultés d'appropriation en début de PCSI.

Spectrophotométrie

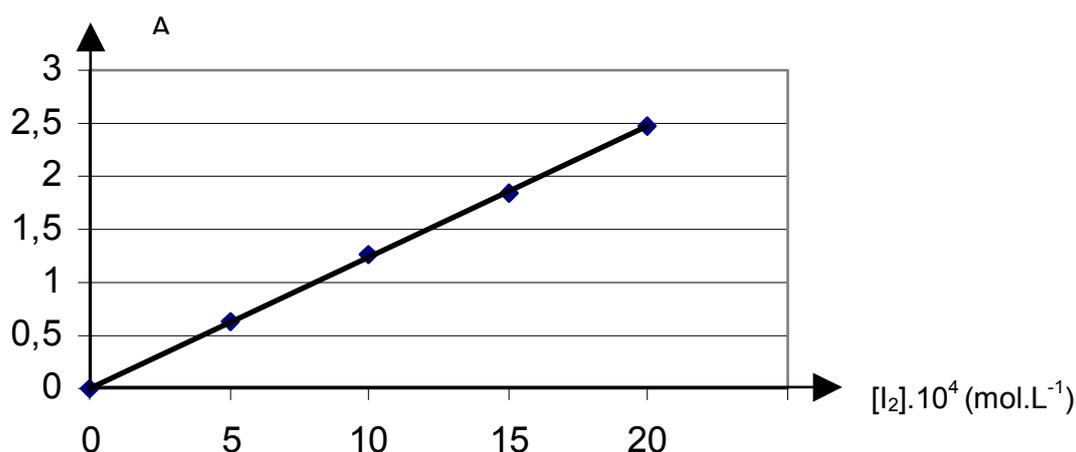
On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ en solution aqueuse.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction (1) entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate. Calculer sa constante d'équilibre.

Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée. La réaction (1) sera suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

2. Si on souhaite vérifier la loi de Beer-Lambert, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde?
3. Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

A 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 $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient la courbe suivante.



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

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

A 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 peroxodisulfate d'ammonium à $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6. Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. Montrer sans calcul supplémentaire que ces conditions initiales permettront de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxodisulfate. Donner alors l'expression de la constante apparente de vitesse.
7. En faisant un bilan de matière, déterminer la concentration en peroxodisulfate à un instant t en fonction de la concentration en diiode à ce même instant.
8. En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate, établir quelle fonction de sa concentration $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ il faut tracer expérimentalement pour le vérifier.
9. Expliquer brièvement comment à partir de la mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps, on pourra déterminer à tout instant la concentration en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
10. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1.

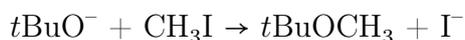
11. Calculer la constante apparente de vitesse.

Données :

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$$

Conductimétrie

On mélange des volumes égaux d'une solution de 2-méthylpropanolate de sodium (noté $t\text{BuONa}$) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution d'iodométhane CH_3I $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces solutions sont réalisées dans un solvant aprotique convenablement choisi. Le mélange obtenu sera noté S dans la suite. La réaction qui se déroule a pour équation :

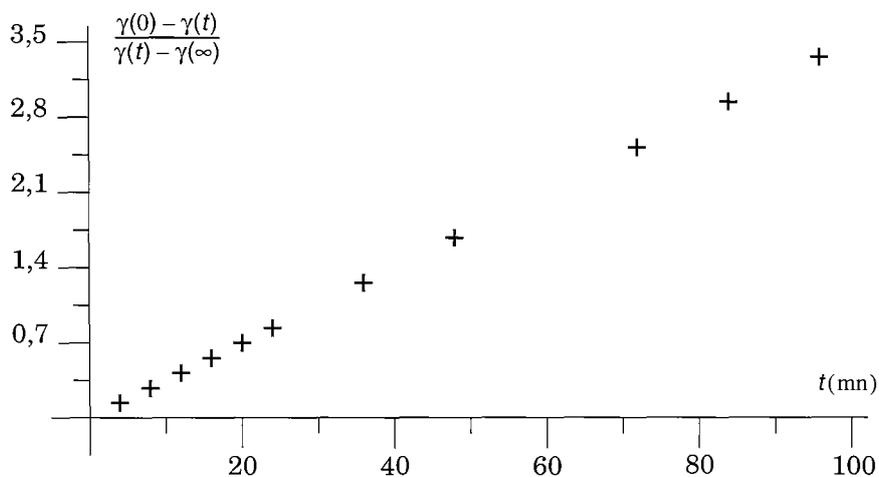


1. On suppose cette réaction élémentaire. Quelle loi cinétique vérifie probablement cette réaction ?

L'évolution au cours du temps de la composition du mélange est suivie grâce à la mesure de la conductivité γ de la solution S. On supposera que cette solution vérifie la loi de Kohlrausch : $\gamma = \sum \lambda_i C_i$.

2. Que représentent λ_i et C_i dans la relation précédente ? Quelles sont les unités dans le système international des grandeurs γ , λ_i , C_i ?
3. Pourquoi la conductivité de la solution varie-t-elle au cours du temps ?

Une série de mesures a permis d'établir le graphique suivant. $\gamma(0)$ et $\gamma(\infty)$ désignant respectivement la conductivité de la solution à l'instant initial et au bout d'une durée théorique infinie.



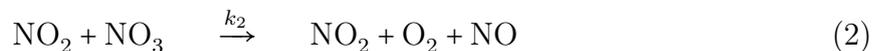
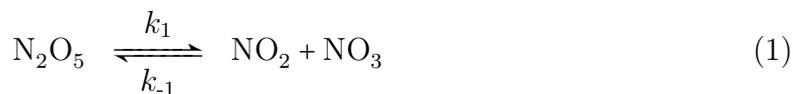
4. Démontrer que ces mesures permettent de vérifier la loi cinétique précédemment admise.
5. Déterminer la valeur de la constante de vitesse et préciser son unité.

Phase gaz

Le pentoxyde de diazote N_2O_5 gazeux se dissocie par chauffage en dioxyde d'azote NO_2 et en dioxygène O_2 . On considère que cette réaction, totale, a lieu dans un récipient à volume constant. Tous les gaz seront supposés parfaits. On prendra pour valeur de constante d'état des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On introduit une mole de N_2O_5 dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'instant initial.

1. Calculer la pression initiale dans le récipient. Quelle sera la pression dans le récipient en fin d'évolution (durée infinie) ?
2. On suit la cinétique de cette réaction en traçant la courbe $\ln(p_{N_2O_5})$ en fonction du temps, où $p_{N_2O_5}$ est la pression partielle en N_2O_5 dans le récipient. Cette courbe est un segment de droite. On constate d'autre part qu'il reste 0,5 mol de N_2O_5 dans le récipient à l'instant $t = 8 \text{ s}$. En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k .
3. On recommence l'expérience avec deux moles de N_2O_5 . Au bout de combien de temps obtiendra-t-on le même rendement de 50 % ? Commenter brièvement.
4. Etablir la loi donnant la pression totale p dans le récipient en fonction du temps et de la pression initiale.
5. L'expérience étant réalisée à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, on mesure un temps de demi-réaction de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.
6. On propose le mécanisme suivant :



On suppose que l'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante et on considère que l'équilibre (1) est établi rapidement. Montrer que le mécanisme est compatible avec l'ordre expérimental déterminé et exprimer la constante k en fonction des constantes k_i des réactions élémentaires.

7. Une autre série de mesures a été effectuée. Les valeurs expérimentales suivantes expriment la pression partielle $p_{N_2O_5}$ en N_2O_5 (mesurée en millibars) en fonction du temps (mesuré en minutes) à $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

t (min)	0	10	20	40	60	80	100	120
$p_{N_2O_5}$ (millibars)	465	330	247	140	77	44	24	13

Montrer que ces valeurs sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 . Calculer numériquement la valeur de la constante k .