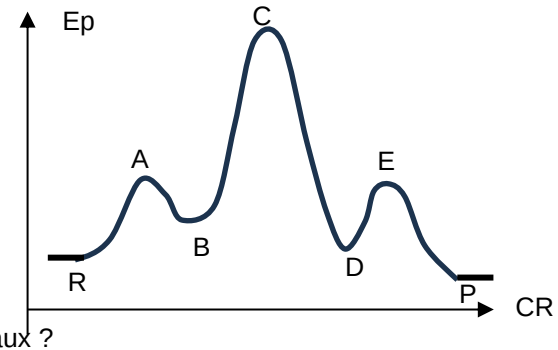
Ex 0 :



Vrai ou faux ?
Soit la réaction dont le profil énergétique est ci-contre :
a) Cette réaction se déroule en trois actes élémentaires.
b) A est un intermédiaire réactionnel.
c) B est un intermédiaire réactionnel.
d) C est un état de transition.
e) La deuxième étape est l'étape cinétiquement déterminante.
f) On peut appliquer l'AEQS à A et à B.
g) On peut appliquer l'hypothèse de l'équilibre rapide à la 1ère étape
h) L'étape 2 peut être considérée irréversible
i) R →P est un acte élémentaire

Exercice 1 : Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie maintenant la cinétique de la réaction $(R1)$, supposée totale.

$$4\ PH_{3(g)} = P_{4(s)} + 6\ H_{2(g)} \qquad (R1)$$

A $t = 0$, on introduit une quantité n_0 de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume V et maintenu à la température $T = 800\ K$ pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale P dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

Q1. Etablir l'équation ci-dessous liant la pression initiale P_0 dans le réacteur, la pression totale P à l'instant t, et la pression partielle P_{PH_3} en phosphine à l'instant t :

$$P_{PH_3} = 3P_0 - 2P$$

Q2. En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine C_{PH_3} dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale P et de la pression initiale P_0.

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la Figure 2 et les régressions linéaires associées.

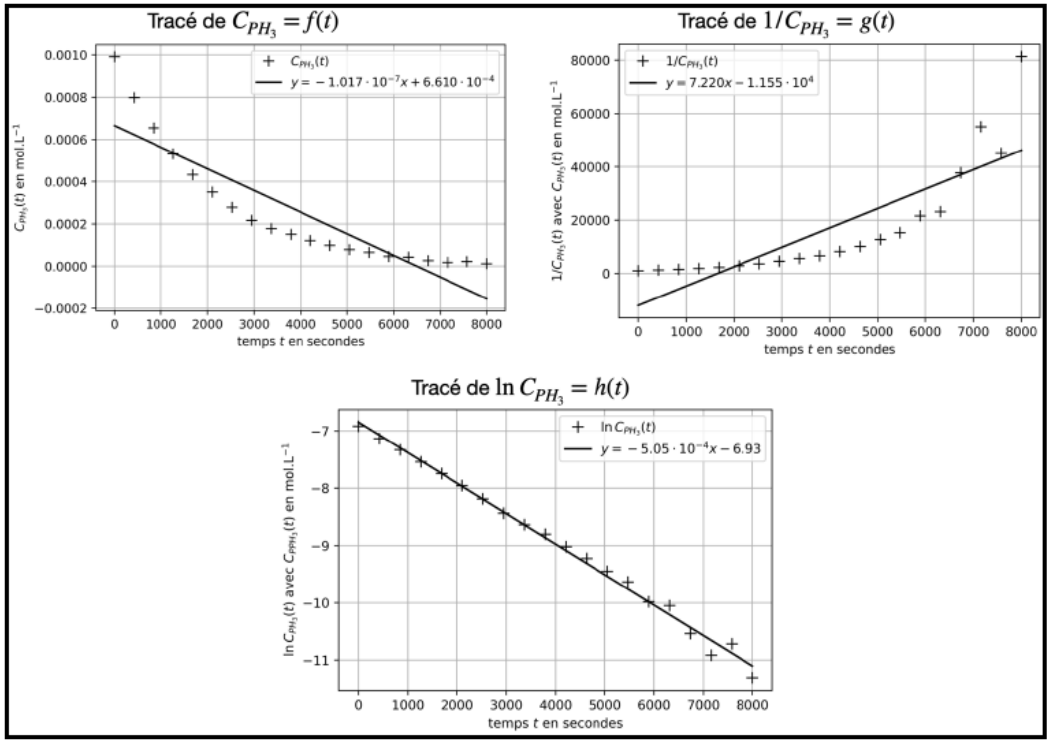


Figure 2

Q3. En vous basant sur la Figure 2, déduire l'ordre par rapport à PH_3 pour la réaction de décomposition de la phosphine, on notera $C_0 = C_{PH_3}(t = 0)$.

Q4. Déterminer la valeur de k.

Q5. Etablir l'expression littérale du temps τ nécessaire à la décomposition de 90 % de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de k. Evaluer τ en secondes.

Cette expérience est reproduite à différentes températures, on détermine les valeurs de k suivantes :

T (K)	400	500	600	700
k (s^{-1})	$1.05\ 10^{-16}$	$7.12\ 10^{-12}$	$1.19\ 10^{-8}$	$2.37\ 10^{-6}$

Q6. Déterminer la valeur d'énergie d'activation de cette réaction.

Exercice 2 :

1/ Soit la réaction $\alpha A \rightarrow \beta B$ d'ordre p. Montrer que $t_{1/2} \times [A]_0^{p-1} = cste$.

2/ On étudie l'oxydation des ions Sn^{2+} par les ions Fe^{3+}. Les couples mis en jeu sont Fe^{3+}/Fe^{2+} et Sn^{4+}/Sn^{2+}.

a- Ecrire l'équation-bilan.

b- Une 1ère série d'expériences avec $[Fe^{3+}]_0 = 0.5$ mol/L et $[Sn^{2+}]_0 = 1.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$, 3.10^{-3} mol.L-1, 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$, monte que $t_{1/2}$=8.3s et ne varie pas. En déduire l'ordre partiel p par rapport à Sn^{2+}.

c- En utilisant un mélange stœchiométrique, on obtient :

$[Sn^{2+}]_0$	0.1	0.2	0.3	0.5
$t_{1/2}$ (s)	113	28.2	12.5	4.5

En déduire l'ordre partiel q par rapport à Fe^{3+}.

Exercice 3 : cinétique de la synthèse de l'eau

La réaction de synthèse de l'eau peut être réalisée à 298 K (25 °C) par photosensibilisation. Pour cela, on irradie un mélange de dihydrogène (H_2) de dioxygène (O_2) et de vapeur de mercure (Hg), à basse pression, par une radiation ultraviolette de longueur d'onde égale à 254 nm. La molécule monoatomique de mercure excitée Hg* possède alors une énergie suffisante pour dissocier, lors d'un choc, la molécule de dihydrogène.

La suite des réactions élémentaires est la suivante

1: $Hg \rightarrow Hg^*$

2: $Hg^* + H_2 \rightarrow Hg + 2H\bullet$

3: $H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet$

4: $HO_2\bullet + H_2 \rightarrow 2\,HO\bullet + H\bullet$

5: $HO\bullet + H_2 \rightarrow H_2O + H\bullet$

6: $H\bullet + M \rightarrow H_{adsorbé}$

(M représente une molécule de la paroi du réacteur.)

Soit I_0 l'intensité du faisceau lumineux, effectivement utilisée, pour la réaction 1.

On suppose que la réaction 2 s'effectue alors avec une vitesse v_2 donnée par une relation de la forme $v_2 = k_2 I_0$. On désigne par k_3, k_4, k_5, les constantes cinétiques des réactions 3, 4, 5 ; et on pose $v_6 = k_6[H\bullet]$

1) Pourquoi dit-on que les réactions 2, 3, 4, 5 sont des réactions bimoléculaires ?

2) Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'eau.

3) En admettant la validité de l'hypothèse d'existence d'états stationnaires pour les divers radicaux formés, exprimer, en particulier en fonction des constantes cinétiques, la vitesse de formation de l'eau lors de cette réaction de photosynthèse.

4) Peut-on définir un ordre global pour cette réaction de synthèse de l'eau?

5) Pour de très faibles pressions en dioxygène, la réaction de synthèse de l'eau possède un ordre apparent. Quel est cet ordre global apparent et quels sont les ordres partiels apparents par rapport aux réactifs dihydrogène et dioxygène?

6) Exprimer, dans le cas de faibles pressions en dioxygène, l'énergie d'activation de la réaction en fonction des énergies d'activation des différentes étapes élémentaires.

Exercice 4 : cas où 2 espèces absorbent

C. Etude d'une cinétique réactionnelle par spectroscopie d'absorption.

Le dithizonate de mercure est un complexe du mercure $Hg(II)$ présentant deux isomères, notés $HgDZ_{2o}$ et $HgDZ_{2b}$. Les solutions organiques (solvant xylène ou toluène) de $HgDZ_{2o}$ ont une couleur orange, alors que celles du $HgDZ_{2b}$ sont bleues.
Dans l'obscurité, la forme $HgDZ_{2o}$ est beaucoup plus stable et la forme $HgDZ_{2b}$ est très largement minoritaire.
Si l'on expose la solution à une forte irradiation lumineuse, on observe un équilibre entre les deux isomères :

$$HgDZ_{2o} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} HgDZ_{2b} \qquad (R_1).$$

On se propose d'étudier certains aspects thermodynamiques et cinétiques de cet équilibre par spectrométrie d'absorption.

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption est schématisée en **figure 3**.

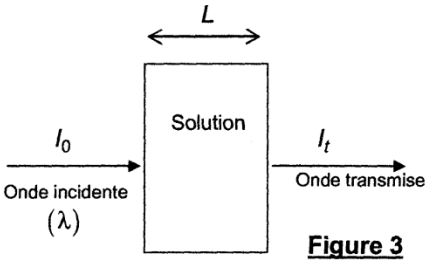


Figure 3

La solution est placée dans une cuve de longueur L, sur laquelle on envoie un faisceau lumineux (très peu intense, donc sans influence sur la réaction), d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ.
On mesure alors une intensité transmise $I_t = a I_0 \exp(-\alpha(\lambda)L)$, où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption de la solution et a une constante dépendant seulement de la cuve.
On admet que, lorsque la solution contient une concentration c_o de forme $HgDZ_{2o}$ et c_b de forme $HgDZ_{2b}$, le coefficient d'absorption de la solution à la longueur d'onde λ est de la forme (loi de LAMBERT - BEER) :
$\alpha(\lambda) = c_o \times \varepsilon_o(\lambda) + c_b \times \varepsilon_b(\lambda) + \alpha_s(\lambda)$,
où $\varepsilon_o(\lambda)$ et $\varepsilon_b(\lambda)$ sont respectivement les coefficients d'extinction molaire des espèces $HgDZ_{2o}$ et $HgDZ_{2b}$ et $\alpha_S(\lambda)$ est le coefficient d'absorption du solvant pur.

1. Mesures

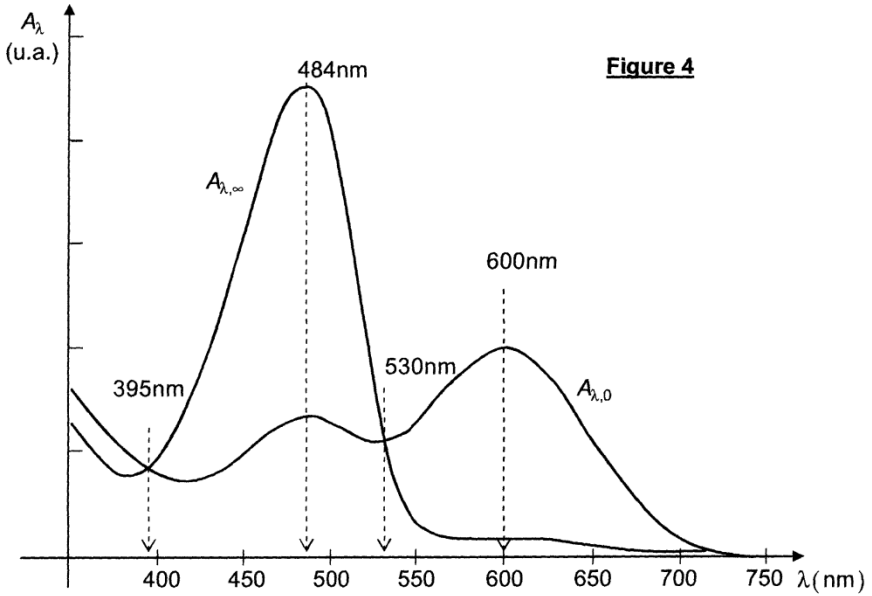
1.a. Proposer un protocole expérimental permettant de mesurer l'absorbance A_λ liée aux seuls solutés, définie par $A_\lambda = (\alpha(\lambda) - \alpha_S(\lambda)) \times L$.

L'expérience est menée comme suit :
- On commence par éclairer vivement et longuement une solution de concentration totale c_T en dithyzonate de mercure. On obtient ainsi une solution d'apparence bleutée, contenant un mélange des deux formes, dont les concentrations sont alors $c_o(0)$ (pour $HgDZ_{2o}$) et $c_b(0)$ (pour $HgDZ_{2b}$).
- On cesse d'éclairer la solution à l'instant $t = 0$, et on la place très rapidement dans le spectroscope, avec lequel on détermine $A_\lambda(t)$. La solution redevient progressivement orange.

La **figure 4** ci-après représente les spectres A_λ obtenus à $t = 0$ (spectre $A_{\lambda,0}$) et à la fin de l'expérience ($t \to +\infty$, spectre $A_{\lambda,\infty}$).

A l'instant t, les concentrations en $HgDZ_{2o}$ et $HgDZ_{2b}$ sont respectivement notées $c_o(t)$ et $c_b(t)$.

Figure 4



1.b. Montrer que la quantité $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$ est proportionnelle à $c_b(t)$, et expliciter le facteur de proportionnalité en fonction de $\varepsilon_o(\lambda), \varepsilon_b(\lambda)$ et L.

1.c. Pour des raisons de rapidité, on effectue les mesures d'absorbance à une longueur d'onde λ_0 *fixée.* On obtient ainsi un ensemble de valeurs $A_{\lambda_0}(t)$. Parmi les valeurs particulières de λ indiquées sur la **figure 4**, déterminer, en justifiant avec soin votre réponse, la (ou les) longueur(s) d'onde judicieuse(s) pour effectuer les mesures ?

1.d. On mesure $A_{484nm,\infty} = 0{,}92$ et $A_{484nm,0} = 0{,}25$. De plus, on admet qu'à cette longueur d'onde (484nm), la forme bleue $HgDZ_{2b}$ n'absorbe pratiquement pas la lumière. Déduire de ces mesures la valeur numérique de la constante d'équilibre K_1 de la réaction (R_1), en présence d'irradiation lumineuse.

2. Etude expérimentale de la disparition de $HgDZ_{2b}$

On admet qu'au cours des mesures, on peut négliger l'influence cinétique de la réaction 1 : $HgDZ_{2o} \xrightarrow{1} HgDZ_{2b}$.

On obtient les mesures suivantes :

$t(s)$	0	20	40	60	80	100	∞
$A_{484nm}(t)$	0,25	0,47	0,62	0,72	0,79	0,83	0,92

2.a. Dans l'hypothèse où la réaction (-1) : $HgDZ_{2b} \xrightarrow{-1} HgDZ_{2o}$ est d'ordre 1 de constante de vitesse k_{-1}, déterminer $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$ en fonction de $A_{\lambda,0} - A_{\lambda,\infty}, k_{-1}$ et t.

2.b. A l'aide d'un graphique tracé directement sur la copie, montrer que les valeurs expérimentales sont compatibles avec l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1, et déterminer la valeur expérimentale de k_{-1}.

Vous pouvez aussi traiter cette question par régression linéaire.