

Corrigé exercice 4

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ION AZOTURE

A) Étude expérimentale

1) Rôle du sulfure de carbone

a) CS_2 accélère la réaction chimique mais n'intervient pas dans l'équation qui la symbolise, c'est-à-dire que ce n'est ni un produit, ni un réactif :

CS_2 est un catalyseur.

b) La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k \cdot [\text{I}_3^-]^\alpha \cdot [\text{N}_3^-]^\beta \cdot [\text{CS}_2]^\gamma.$$

En particulier, la vitesse initiale que l'on mesure pour chaque expérience i s'écrit :

$$v_{0,i} = k \cdot [\text{I}_3^-]_{0,i}^\alpha \cdot [\text{N}_3^-]_{0,i}^\beta \cdot [\text{CS}_2]_{0,i}^\gamma$$

Or pour chaque expérience, on prend toujours la même concentration initiale de I_3^- et N_3^- , de telle sorte que $[\text{I}_3^-]_{0,i} = [\text{I}_3^-]_0 = \text{cte}$ et $[\text{N}_3^-]_{0,i} = [\text{N}_3^-]_0 = \text{cte}$.

Donc pour une expérience i :

$$v_{0,i} = k' \cdot [\text{CS}_2]_{0,i}^\gamma$$

Or on constate expérimentalement que $v_{0,i}$ est proportionnelle à $[\text{CS}_2]_{0,i}$, ce qui permet de conclure à un ordre :

$\gamma = 1$

2) Suivi spectrophotométrique

a) Le spectre de I_3^- en solution aqueuse est la courbe de l'absorbance A de cette solution en fonction de la longueur d'onde λ de la lumière monochromatique qui traverse la cuve.

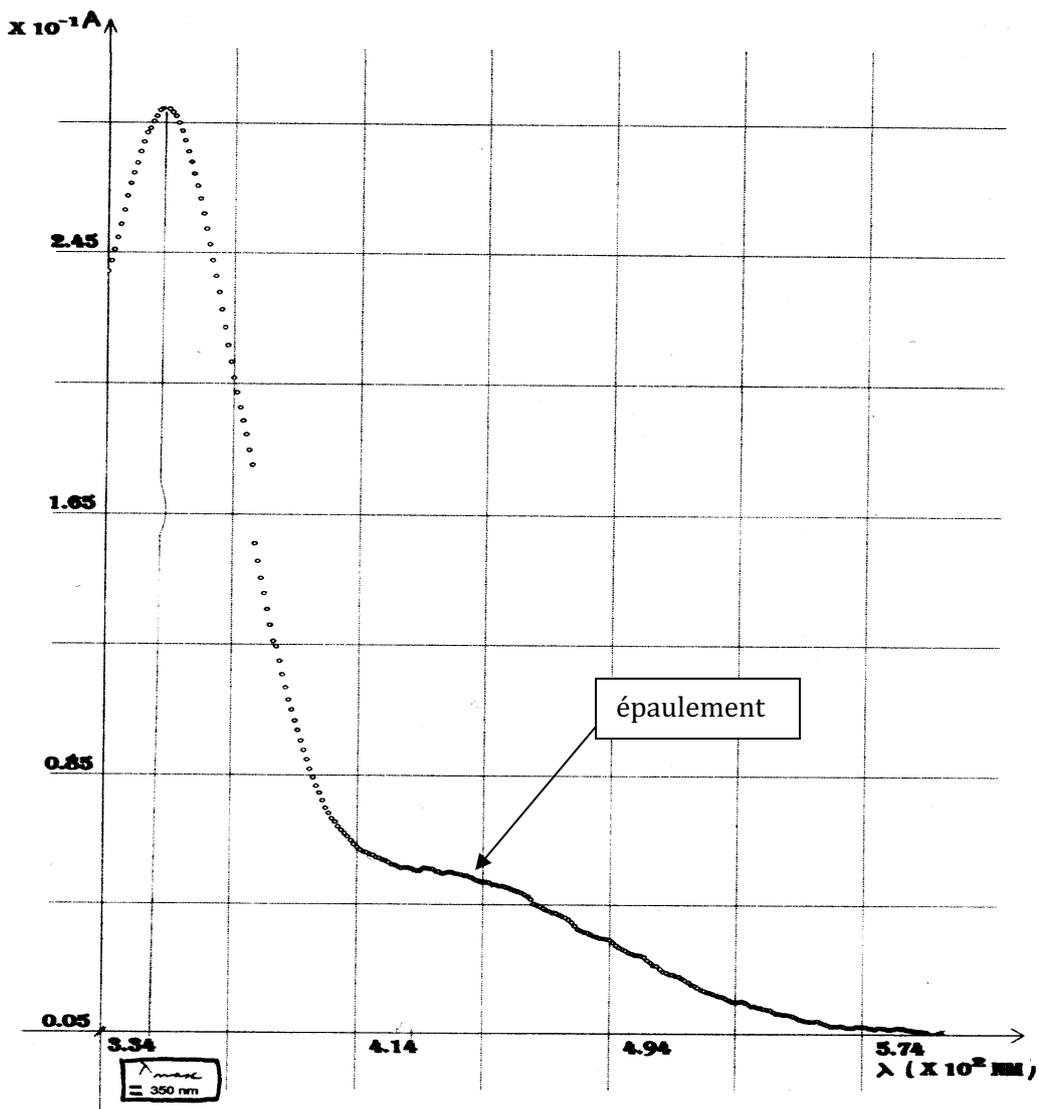
Le spectre de I_3^- est la courbe $A = f(\lambda)$.

b) Une bande d'absorption dans un spectre UV-visible se présente en général comme un pic large (croissance, maximum, décroissance). Lorsque la croissance ou la décroissance est interrompue par une zone où l'absorbance varie peu avec la longueur d'onde, on parle d'épaulement (voir spectre de I_3^- en solution aqueuse ci-après).

Généralement, on a intérêt à se placer à $\lambda = \lambda_{max}$ pour une étude spectrophotométrique, car d'une part la sensibilité des mesures est meilleure (absorbance élevée), d'autre part l'imprécision due au fait que la lumière n'est jamais rigoureusement monochromatique est réduite, puisqu'au maximum du pic $\frac{dA}{d\lambda} = 0$.

Cependant, lorsque l'absorbance est trop élevée à λ_{max} (les écarts à la loi de Beer-Lambert sont alors significatifs et/ou la mesure de A est moins précise), la longueur d'onde de l'épaulement est un bon choix : cela permet d'avoir encore une absorbance suffisamment élevée...

...tout en ayant une valeur assez faible de $\frac{dA}{d\lambda}$.



Spectre de I_3^- en solution aqueuse

c) Il y a deux points à remarquer :

D'une part, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques : $[I_3^-]_0 = \frac{[N_3^-]_0}{2}$.

Un bilan de matière montre alors qu'à tout instant t :

$$[I_3^-] = [I_3^-]_0 - x \text{ et } [N_3^-] = [N_3^-]_0 - 2x$$

...où x est l'avancement volumique.

Donc $[I_3^-] = \frac{[N_3^-]}{2}$ pour tout t : des réactifs introduits en proportions stœchiométriques le restent à chaque instant.

D'autre part, on peut supposer que, si le catalyseur n'est pas introduit en concentration trop faible, sa concentration reste à peu près constante. En effet, une partie du catalyseur peut se retrouver complexé dans des intermédiaires réactionnels, mais si la concentration de ces derniers reste négligeable, cela signifie que la grande majorité du catalyseur reste « libre ». On peut alors faire l'approximation $[CS_2] \approx [CS_2]_0$ pendant toute la réaction.

Par conséquent :

$$v = k \cdot [I_3^-]^\alpha \cdot (2[I_3^-])^\beta \cdot [CS_2]_0^\gamma = (k \cdot 2^\beta \cdot [CS_2]_0^\gamma) \cdot [I_3^-]^{\alpha+\beta}$$

...que l'on peut écrire

$$v = k_{app} \times [I_3^-]^{\alpha+\beta}, \text{ avec } k_{app} = k \cdot 2^\beta \cdot [CS_2]_0^\gamma$$

La réaction apparaît donc comme une décomposition de I_3^- d'ordre $\alpha + \beta$:

L'étude cinétique donne accès à l'ordre global.

d) On introduit la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon L [I_3^-]$ à la longueur d'onde de l'épaulement.

D'une part :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = -\frac{d\left(\frac{A}{\epsilon L}\right)}{dt} = -\frac{1}{\epsilon L} \cdot \frac{dA}{dt}$$

...et d'autre part :

$$v = k_{app} \times [I_3^-]^{\alpha+\beta} = k_{app} \times \left(\frac{A}{\epsilon L}\right)^{\alpha+\beta} = k_{app} \cdot (\epsilon L)^{-\alpha-\beta} \times A^{\alpha+\beta}$$

Donc :

$$-\frac{1}{\epsilon L} \cdot \frac{dA}{dt} = k_{app} \cdot (\epsilon L)^{-\alpha-\beta} \times A^{\alpha+\beta}$$

...d'où l'expression demandée :

$$\boxed{-\frac{dA}{dt} = k_{app} \cdot (\epsilon L)^{1-\alpha-\beta} \times A^{\alpha+\beta}}$$

(la pente p est la pente de la courbe n°1 en un point donné, c'est-à-dire $p = \frac{dA}{dt}$).

e) Il faut linéariser l'expression précédente. Pour cela, on passe au logarithme :

$$\ln(-p) = \ln(k_{app} \cdot (\epsilon L)^{1-\alpha-\beta}) + (\alpha + \beta) \cdot \ln A$$

Par conséquent :

En portant $\ln(-p)$ en fonction de $\ln A$, on s'attend à obtenir des points alignés.

Si c'est bien le cas, alors la réaction admet bien un ordre et la pente de la droite de régression donnera $\alpha + \beta$.

f) Voir courbe ci-après.

On ne dispose pas d'information sur la précision des données. Il n'est donc pas possible de placer de barre d'incertitude et de valider ou non le modèle. On constate toutefois que les résidus semblent aléatoires (les points sont disposés de part et d'autre de la droite de régression sans organisation particulière), ce qui laisse penser que cette dispersion est due à une variabilité expérimentale. Il n'est d'ailleurs pas surprenant d'avoir une incertitude importante lorsqu'on détermine des tangentes (et les dernières ne sont données qu'avec un seul chiffre significatif).

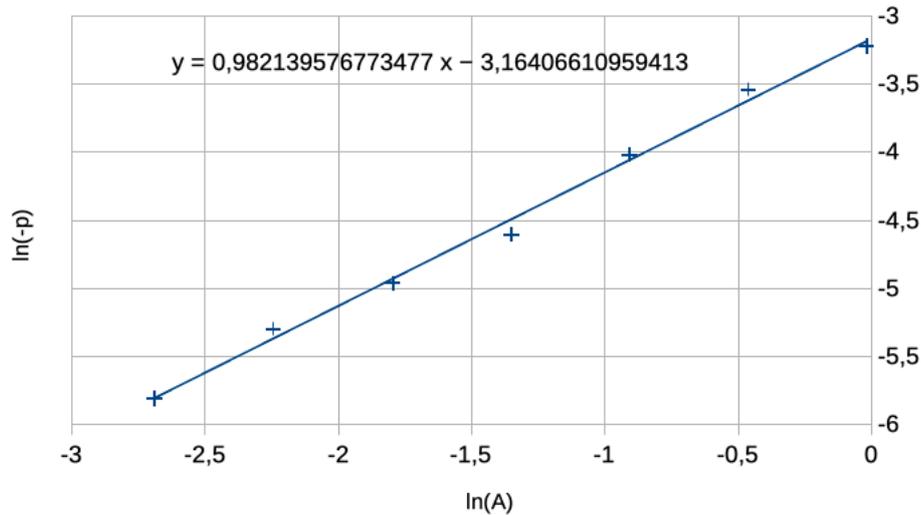
Si on admet que la réaction suit la loi modèle, alors le coefficient directeur de la droite de régression donne une valeur approchée de l'ordre global.

La pente de la droite de régression étant de 0,982 et les ordres entiers étant fréquents, on peut supposer que l'ordre cherché est :

$$\boxed{\alpha + \beta = 1}$$

méthode différentielle

ln(-p) en fonction de ln(A)



Si l'ordre est 1 :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k_{app} \cdot [I_3^-]$$

...qui s'intègre en :

$$[I_3^-] = [I_3^-]_0 \cdot \exp(-k_{app} t)$$

Il faut alors convertir cette relation en absorbances, pour pouvoir utiliser les données expérimentales. On multiplie simplement les deux membres par ϵL , ce qui donne immédiatement :

$$A = A_0 \cdot \exp(-k_{app} t)$$

Cette expression est rendue affine en passant au logarithme :

$$\ln A = \ln A_0 - k_{app} \cdot t$$

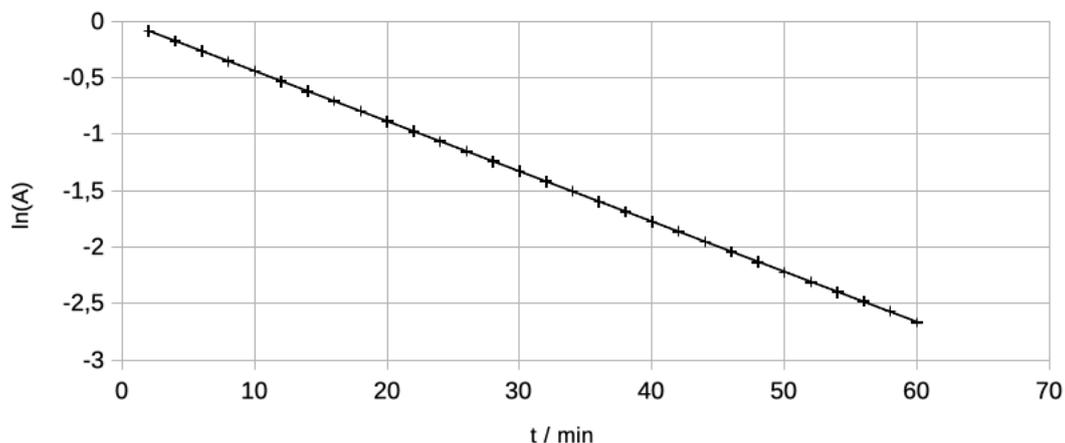
La valeur de A_0 étant connue, on peut obtenir la relation linéaire suivante :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} t$$

Il faut donc tracer $\ln \frac{A}{A_0}$ en fonction de t pour vérifier l'ordre 1 par un alignement de points.

méthode intégrale

$\ln(A)$ en fonction de t



On constate que l'alignement semble bon, mais ne disposant pas des incertitudes, on ne peut placer les barres d'incertitude ni calculer les résidus normalisés. On ne peut donc valider le modèle.

Cependant, comme il s'agit d'un modèle linéaire, on peut calculer le coefficient de proportionnalité pour chacun des points, puis calculer la moyenne et l'écart-type.

On trouve : $a = -0,044385 \text{ min}^{-1}$ avec un écart-type de $0,000060 \text{ min}^{-1}$ (0,13%).

Cet écart-type est relativement très faible. De plus, sur le graphe, on ne constate pas de courbure sur un nombre très important de points. On peut donc raisonnablement conclure :

l'ordre $\alpha + \beta = 1$ semble vérifié.

La pente de la droite est l'opposé de la constante cinétique si la loi modèle est valide.

On peut alors calculer l'incertitude sur cette moyenne en divisant l'écart-type par $\sqrt{30}$ car il y a 30 valeurs dans l'échantillon. On trouve alors :

$$k_{app} = 0,044385 \text{ min}^{-1}$$

$$u(k_{app}) = 0,000011 \text{ min}^{-1}$$

3) Deuxième suivi spectrophotométrique

a) Cette fois, l'un des réactifs (N_3^-) est introduit en très large excès par rapport à l'autre (50 fois). On peut donc en déduire que la concentration de N_3^- variera relativement très peu :

$$[\text{N}_3^-] \approx [\text{N}_3^-]_0$$

On en déduit :

$$v = \left(k \cdot [\text{N}_3^-]_0^\beta \cdot [\text{CS}_2]_0 \right) \cdot [\text{I}_3^-]^\alpha = k' \cdot [\text{I}_3^-]^\alpha$$

La réaction se comporte donc comme une décomposition d'ordre α : il y a **dégénérescence de l'ordre**.

Le suivi cinétique montre que l'absorbance décroît linéairement avec le temps puis atteint un palier, où $A = 0$.

Comme A est proportionnelle à $[\text{I}_3^-]$ (loi de Beer-Lambert), cela signifie que la concentration se comporte de la même façon. Or ce comportement (décroissance linéaire de la concentration, suivi d'un palier quand le réactif est épuisé) est caractéristique de l'ordre zéro.

En effet, si $\alpha = 0$, $v = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k'$ s'intègre en $[\text{I}_3^-] = [\text{I}_3^-]_0 - k't$ jusqu'à annulation de $[\text{I}_3^-]$.

Conclusion :

$$\alpha = 0$$

Comme on a établi précédemment que $\alpha + \beta = 1$, on en déduit :

$$\beta = 1$$

La réaction étudiée admet donc pour loi de vitesse :

$$v = k \cdot [N_3^-] \cdot [CS_2]$$

b) On utilise le résultat de la méthode intégrale de la question 2), qui avait fourni une valeur précise de $k_{app} = 0,044385 \text{ min}^{-1}$.

Or dans cette expérience, on avait également établi que $k_{app} = k \cdot 2^\beta \cdot [CS_2]_0^\gamma$.

On sait maintenant que $\beta = 1$ et $\gamma = 1$ donc $k_{app} = 2k[CS_2]_0$, ce qui permet de calculer la constante de vitesse réelle de la réaction (de manière peu précise car $[CS_2]_0$ n'est fournie qu'avec un chiffre significatif...

$$k = \frac{k_{app}}{2[CS_2]_0} = 4,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

B) Mécanisme réactionnel

4) La vitesse est définie dans la partie A par :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt}$$

Or d'après le mécanisme :

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = -v_2 - v_3 + v_3 = -v_2$$

Donc :

$$v = v_2$$

v_2 fait intervenir $S_2CN_3^-$: il faut donc exprimer sa concentration.

Pour cela, on va chercher à appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) aux **intermédiaires très réactifs** $S_2CN_3^-$ et $(S_2CN_3)_2$.

L'AEQS consiste à dire qu'après une durée d'induction, très courte devant les temps caractéristiques de la réaction, la concentration des intermédiaires réactionnels très réactifs reste très faible devant celle des réactifs et produits et atteint un régime quasi-stationnaire où ils sont produits et détruits quasiment à la même vitesse.

$$\frac{d[S_2CN_3^-]}{dt} = v_1 - 2v_2 - 2v_3 + 2v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 + 2v_4 \approx 2v_2 + 2v_3$$

$$\frac{d[(S_2CN_3)_2]}{dt} = v_2 - v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_2 \approx v_4$$

En combinant ces deux résultats, on obtient immédiatement :

$$v_1 \approx 2v_3$$

On développe alors les vitesses : sachant qu'il s'agit d'un mécanisme, les étapes sont **élémentaires**, donc **l'ordre est égal à la molécularité** :

$$k_1[N_3^-][CS_2] = 2k_3[SCN_3^-]^2[I_3^-]$$

Or

$$v = v_2 = k_2[SCN_3^-]^2[I_3^-]$$

...donc :

$$v = \frac{k_1 k_2}{2k_3} [N_3^-][CS_2]$$

Conclusion, on trouve :

$$v = k[\text{N}_3^-][\text{CS}_2], \text{ avec } k = \frac{k_1 k_2}{2k_3}$$

5) La loi de vitesse expérimentale trouvée dans la deuxième partie est compatible avec la loi précédente : ordre 0 pour I_3^- , 1 pour N_3^- et 1 pour CS_2 .

Il est donc possible que ce mécanisme soit le bon (réponse b)

Ce n'est pas une certitude, car on pourrait proposer d'autres mécanismes qui vérifieraient aussi la loi de vitesse expérimentale.

La vérification de la loi expérimentale est une condition nécessaire mais non suffisante pour valider un mécanisme réactionnel ; il faut compléter l'étude en essayant de détecter expérimentalement la présence des intermédiaires envisagés, par spectroscopie par exemple.