# Corrigé exercice 16

## 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 :

$$\boxed{\mathrm{CS_2}\text{ est un catalyseur.}}$$

b) La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k \cdot [\mathrm{I_3^-}]^{\alpha} \cdot [\mathrm{N_3^-}]^{\beta} \cdot [\mathrm{CS_2}]^{\gamma}.$$

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

$$v_{0,i} = k \cdot [\mathrm{I_3^-}]_{0,i}{}^{\alpha} \cdot [\mathrm{N_3^-}]_{0,i}{}^{\beta} \cdot [\mathrm{CS_2}]_{0,i}{}^{\gamma}$$

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

Donc pour une expérience $i$ :

$$v_{0,i} = k' \cdot [\mathrm{CS_2}]_{0,i}{}^{\gamma}$$

Or on constate expérimentalement que $v_{0,i}$ est proportionnelle à $[\mathrm{CS_2}]_{0,i}$, ce qui permet de conclure à un ordre :

$$\boxed{\gamma = 1}$$

2) Suivi spectrophotométrique

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

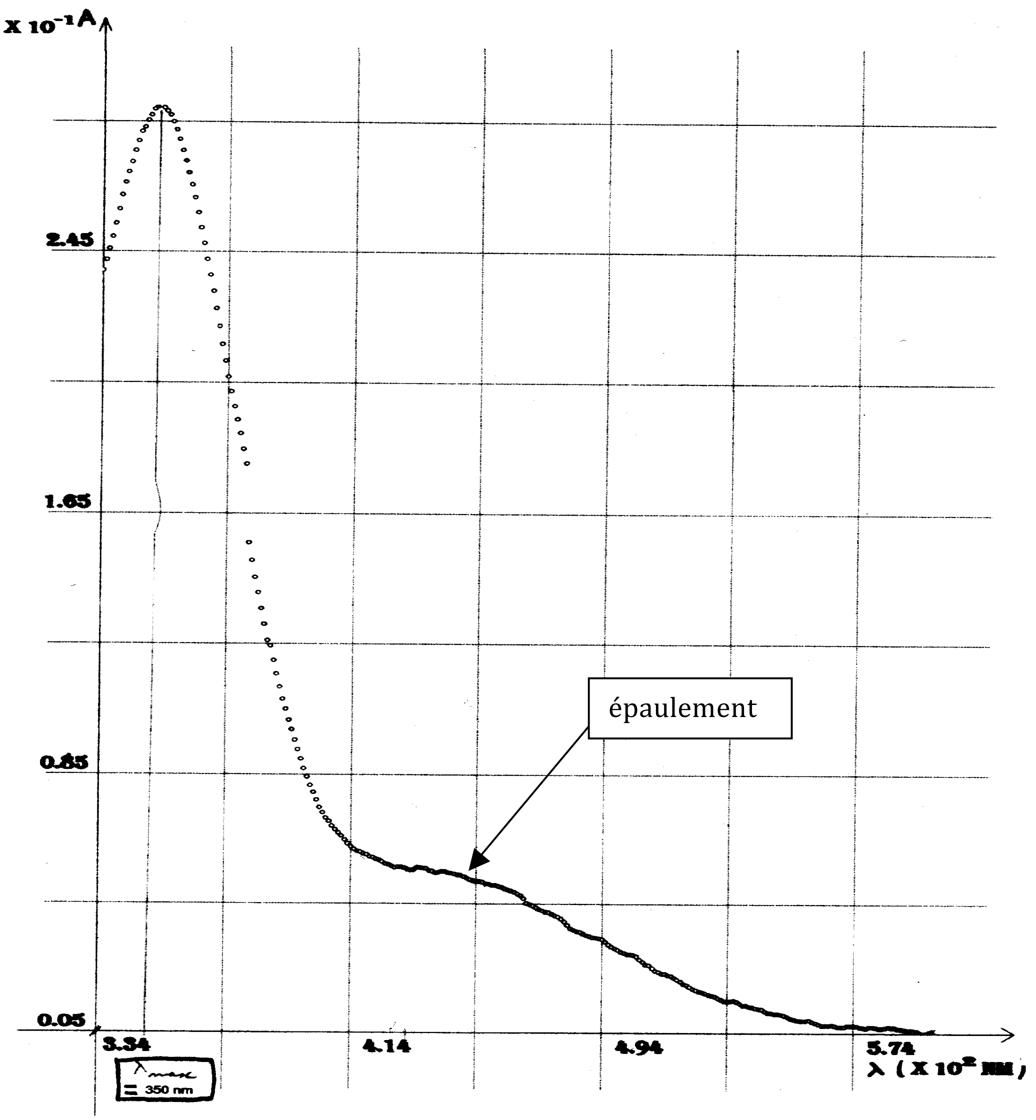
$$\boxed{\text{Le spectre de } \mathrm{I_3^-} \text{ est la courbe } A = f(\lambda).}$$

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 $\mathrm{I_3^-}$ 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 $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\lambda} = 0$.

Cependant, lorsque l'absorbance est trop élevée à $\lambda_{max}$ (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…

$$\boxed{\text{…tout en ayant une valeur assez faible de } \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\lambda}.}$$




**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, la concentration de $CS_2$ reste constante puisqu'il n'intervient pas dans le bilan de matière, c'est un catalyseur. Donc $[CS_2] = [CS_2]_0$ pour tout $t$.

Par conséquent :

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

…que l'on peut écrire

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

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

$\boxed{\text{L'étude cinétique donne accès à l'ordre global.}}$

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

D'une part :

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

...et d'autre part :

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

Donc :

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

...d'où l'expression demandée :

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

(la pente $p$ est la pente de la courbe n°1 en un point donné, c'est-à-dire $p = \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$).

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

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

Par conséquent :

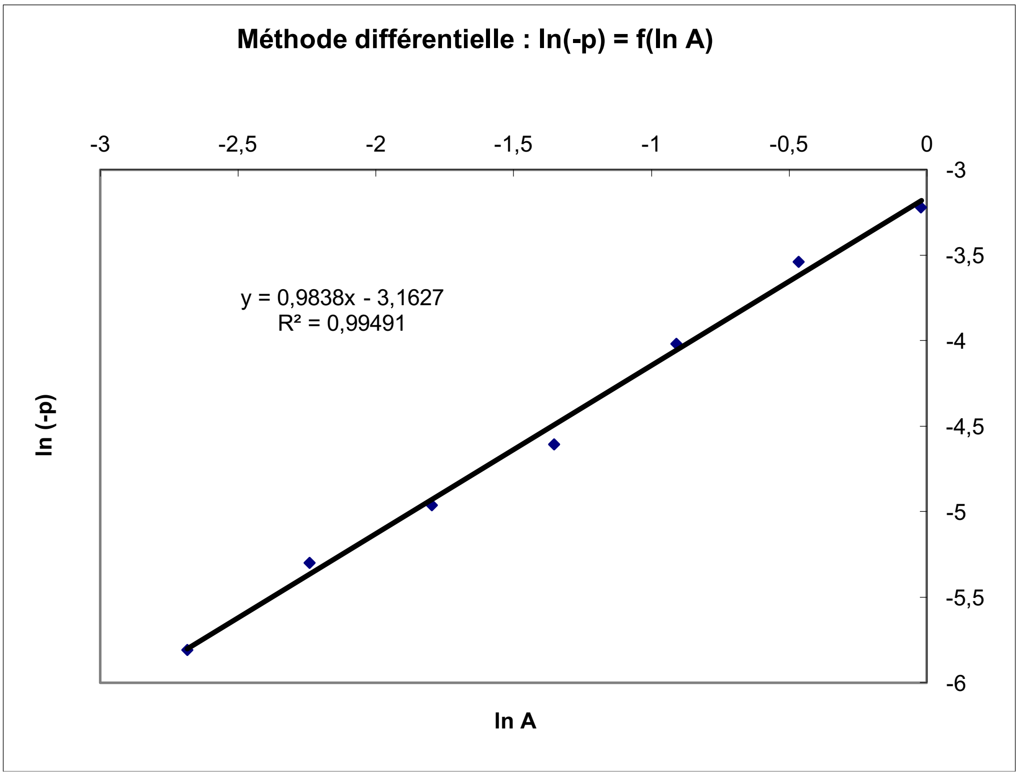
$$\boxed{\text{En portant } \ln(-p) \text{ en fonction de } \ln A\text{, on s'attend à obtenir des points alignés.}}$$

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 constate que les points ne paraissent pas très bien alignés. Le carré du coefficient de corrélation ($R^2 = 0{,}99449$) ne comporte que deux 9, ce qui confirme cette impression d'une corrélation moyenne. Cependant, la distribution des points semble statistique (pas de courbure apparente) et cet alignement médiocre était prévisible à cause de l'imprécision de la méthode des tangentes (certaines tangentes ne sont mêmes fournies qu'avec un seul chiffre significatif).
On peut donc utiliser les résultats de cette régression, mais il faudra vérifier l'ordre par la méthode intégrale et utiliser cette dernière pour obtenir la constante de vitesse avec précision.
La pente de la droite de régression est de 0,9838, on peut donc supposer que l'ordre cherché est :

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




Si l'ordre est 1 :

$$v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}_3^-]}{\mathrm{d}t} = k_{app} \cdot [\mathrm{I}_3^-]$$

…qui s'intègre en :

$$[\mathrm{I}_3^-] = [\mathrm{I}_3^-]_0 \cdot \exp(-k_{app}t)$$

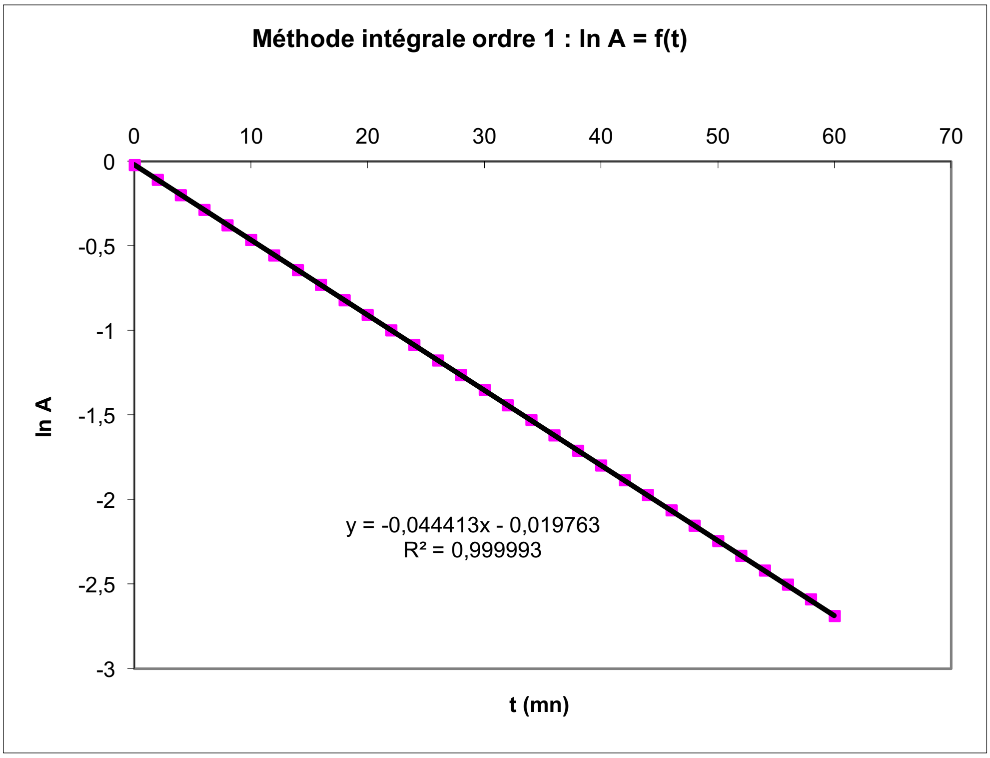
Il faut alors convertir cette relation en absorbances, pour pouvoir utiliser les données expérimentales. On multiplie simplement les deux membres par $\epsilon L$, ce qui donne immédiatement :

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

Cette expression se linéarise en :

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

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




On constate que l'alignement est excellent : le coefficient de corrélation au carré comporte cinq 9 et on n'observe aucune courbure :

$$\boxed{\text{on conclut donc que l'ordre } \alpha + \beta = 1 \text{ est vérifié.}}$$

De plus, la pente de la droite est l'opposé de la constante de vitesse :

$$\boxed{k_{app} = 0{,}044 \text{ min}^{-1}}$$

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 :

$$[N_3^-] \approx [N_3^-]_0$$

On en déduit :

$$v = \left(k \cdot [N_3^-]_0^\beta \cdot [CS_2]_0\right) \cdot [I_3^-]^\alpha = k' \cdot [I_3^-]^\alpha$$

La réaction se comporte donc comme une décomposition d'ordre $\alpha$ : 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 $[I_3^-]$ (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 $\alpha = 0$, $v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k'$ s'intègre en $[I_3^-] = [I_3^-]_0 - k't$ jusqu'à annulation de $[I_3^-]$.

Conclusion :

$$\boxed{\alpha = 0}$$

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

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

La réaction étudiée admet donc pour loi de vitesse :

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

b) On utilise le résultat de la méthode intégrale de la question 2), qui avait fourni une valeur précise de $k_{app} = 0{,}044\ \text{min}^{-1}$.
Or dans cette expérience, on avait également établi que $k_{app} = k \cdot 2^{\beta} \cdot [\text{CS}_2]_0{}^{\gamma}$.
On sait maintenant que $\beta = 1$ et $\gamma = 1$ donc $k_{app} = 2k[\text{CS}_2]_0$, ce qui permet de calculer la constante de vitesse réelle de la réaction :

$$\boxed{k = \frac{k_{app}}{2[\text{CS}_2]_0} = 4{,}4\ \text{L·mol}^{-1}\text{·min}^{-1}}$$

**B) mécanisme réactionnel**

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

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

Or d'après le mécanisme :

$$\frac{\text{d}[\text{I}_3^-]}{\text{d}t} = -v_2 - v_3 + v_3 = -v_2$$

Donc :

$$v = v_2$$

$v_2$ fait intervenir $\text{S}_2\text{CN}_3^-$ : 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** $\text{S}_2\text{CN}_3^-$ et $(\text{S}_2\text{CN}_3)_2$.

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.

$$\frac{\text{d}[\text{S}_2\text{CN}_3^-]}{\text{d}t} = v_1 - 2v_2 - 2v_3 + 2v_4 \xRightarrow{\text{AEQS}} v_1 + 2v_4 \approx 2v_2 + 2v_3$$

$$\frac{\text{d}[(\text{S}_2\text{CN}_3)_2]}{\text{d}t} = v_2 - v_4 \xRightarrow{\text{AEQS}} v_2 \approx v_4$$

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** :

$$k_1[\text{N}_3^-][\text{CS}_2] = 2k_3[\text{SCN}_3^-]^2[\text{I}_3^-]$$

Or

$$v = v_2 = k_2[\text{SCN}_3^-]^2[\text{I}_3^-]$$

...donc :

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

Conclusion, on trouve :

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

5) La loi de vitesse expérimentale trouvée dans la deuxième partie est compatible avec la loi précédente : ordre 0 pour $\text{I}_3^-$, 1 pour $\text{N}_3^-$ et 1 pour $\text{CS}_2$.

$$\boxed{\text{Il est donc possible que ce mécanisme soit le bon (réponse b)}}$$

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.