

# INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE (durée 15 min), CORRIGÉ

*L'usage des calculatrices n'est pas autorisé*

1) Soit la réaction d'équation :  $2A + 3B \rightarrow C + D$ , qui se déroule dans une solution de volume constant.  
a) Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.

Il faudrait un choc de 5 particules en même temps (la molécularité serait de 5), ce qui est trop improbable.

b) Définir la vitesse de la réaction à partir de  $\frac{d[B]}{dt}$ .  $v = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt}$

c) La réaction admet un ordre 1 par rapport à A et 2 par rapport à B. En déduire l'expression de la vitesse en fonction des concentrations [A] et [B] à chaque instant. Donner l'unité de la constante de vitesse qui apparaît dans cette expression.

$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ , avec  $k$  constante de vitesse en  $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

e) On veut vérifier expérimentalement que la réaction est d'ordre 2 par rapport à B. Expliquer comment choisir les conditions initiales selon la méthode d'Ostwald. Exprimer la constante de vitesse apparente  $k'$ .  
On notera  $a$  et  $b$  les concentrations initiales de A et B respectivement.

Pour étudier l'ordre par rapport à B uniquement, [A] doit être maintenue constante. On peut y parvenir en introduisant initialement A en très grand excès :  $a \gg b$ . Dans ce cas, on peut écrire  $[A] \approx a$  à chaque instant, soit  $v = ka \cdot [B]^2 = k' \cdot [B]^2$ .

Il y a dégénérescence de l'ordre : l'ordre apparent est 2 et la constante de vitesse apparente est  $k' = ka$ .

f) Dans les conditions d'Ostwald précédentes, on réalise un suivi cinétique qui donne un tableau de valeurs de concentrations de B en fonction du temps.  
Poser l'équation différentielle correspondant à un ordre 2 pour B et la résoudre.  
En déduire quel graphe il faut tracer pour vérifier que la réaction est d'ordre 2 et comment conclure à partir de ce graphe.

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = k' \cdot [B]^2 \Rightarrow \frac{d[B]}{[B]^2} = -3k' \cdot dt$$

On intègre :

$$\int_b^{[B]} \frac{d[B]'}{[B]'^2} = -3k' \int_0^t dt' \Rightarrow \left[ -\frac{1}{[B]'} \right]_b^{[B]} = -3k't \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[B]} = \frac{1}{b} + 3k't}$$

Pour vérifier que la réaction est d'ordre 2, on porte sur un graphe  $\frac{1}{[B]}$  en fonction du temps et on vérifie que les points sont alignés (coefficient de corrélation  $R^2$  proche de 1, points proches de la droite de régression et répartis aléatoirement, sans courbure apparente...).

2) Soit une réaction d'équation :  $2A + B \rightarrow \text{produits}$ .  
Que peut-on dire de l'ordre global et des ordres partiels de cette réaction...

a) s'il s'agit d'un acte élémentaire ?

ordre = molécularité donc ordre 2 par rapport à A, ordre 1 par rapport à B et ordre global = 3

b) s'il ne s'agit pas d'un acte élémentaire ?

On ne peut rien dire. On ne sait même pas si la réaction a un ordre. Il faut faire une étude expérimentale.

3) Mécanisme d'équations élémentaires successives :  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Au verso de cette feuille, établir l'équation différentielle qu'il faut résoudre pour trouver l'expression de [B] en fonction du temps. On ne demande pas de résoudre cette équation.

$$(1) \quad \frac{d[A]}{dt} = -v_1, \text{ que l'on écrit : } \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A].$$

$$(2) \quad \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2, \text{ qui s'écrit : } \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

(1) a déjà été résolue au chapitre 1, puisqu'il s'agit d'une décomposition d'ordre 1 de A.  
Le résultat est :  $[A] = ae^{-k_1t}$  (avec  $a$  concentration initiale de A).

On peut alors exprimer (2) :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1ae^{-k_1t} - k_2[B], \text{ qui s'écrit :}$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1ae^{-k_1t}$$