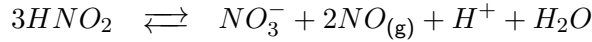


ER Cinétique Chimique

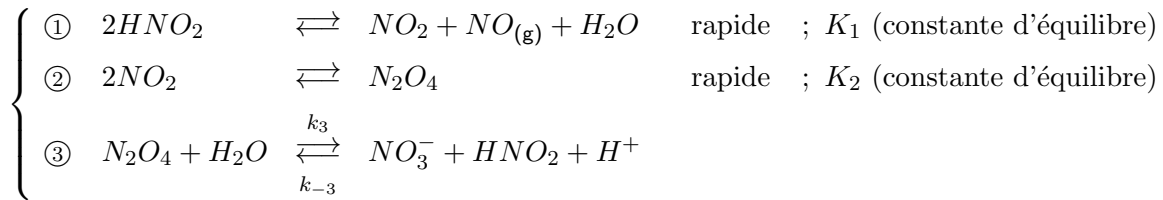
Cinétique avec des constantes d'équilibre

On étudie la vitesse de la réaction de dismutation de l'acide nitreux :



Cette réaction a lieu *en phase aqueuse*, seul NO est gazeux.

On propose le mécanisme suivant :



- 1) Déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.
- 2) En déduire l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction de dismutation.

Indications

- On choisira évidemment une espèce qui n'intervient pas dans les réactions rapides puisqu'on ne connaît pas leur constante de vitesse.
- Les deux réactions rapides ont leur équilibre atteint rapidement, on pourra donc utiliser les constantes d'équilibre K_1 et K_2 pour trouver des relations entre les activités.

Solution

1) • **Choix de l'espèce** : On ne peut pas choisir une espèce intervenant dans les réactions rapides $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ puisque l'énoncé ne fournit pas les constantes de vitesse.

→ On choisit NO_3^- qui intervient seulement dans l'équilibre $\textcircled{3}$ et dans l'équation-bilan.

→ La vitesse de la réaction de l'acide nitreux s'écrit donc : $v = + \frac{d[NO_3^-]}{dt}$ (*)

• **Utilisation du mécanisme proposé** pour exprimer $\frac{d[NO_3^-]}{dt}$, NO_3^- étant formé par $\xrightarrow{k_3}$ et consommé par $\xleftarrow{k_{-3}}$:

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = v_3 - v_{-3} = k_3 \cdot [N_2O_4] \cdot [H_2O] - k_{-3} \cdot [NO_3^-] \cdot [HNO_2] \cdot [H^+] \quad \textcircled{a}$$

Comme $[N_2O_4]$ n'intervient pas dans la réaction bilan, on doit l'exprimer en fonction des espèces qui y apparaissent.

• D'habitude, on utilise l'AEQS qu'on appliquerait ici à N_2O_4 , mais ... **Attention !**

Ici, on ne peut pas appliquer l'**AEQS** aux **I.R.** (Intermédiaires réactionnels) puisque l'énoncé ne fournit pas les constantes de vitesse pour $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$!
Par contre, les réactions $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ sont « rapides ». **Donc**, à chaque instant t , on peut considérer que l'équilibre est établi.

CI : On peut donc utiliser les constantes d'équilibre K_1 et K_2 .

Les équilibres $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ étant établis :

$$K_1 = \frac{a(NO_2) \cdot a(NO_{(g)}) \cdot a(H_2O)}{(a(HNO_2))^2} = \frac{[NO_2] \cdot P_{NO} \cdot 1}{C^\circ \cdot P^\circ} \cdot 1 \quad \left(\frac{[HNO_2]}{C^\circ} \right)^2$$

$$K_2 = \frac{a(N_2O_4)}{(a(NO_2))^2} = \frac{[N_2O_4]}{C^\circ} \cdot \left(\frac{[NO_2]}{C^\circ} \right)^2$$

$$K_1 = \frac{[NO_2] \cdot P_{NO}}{[HNO_2]^2} \quad \textcircled{b}$$

$$K_2 = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \quad \textcircled{c}$$

▲ Comme $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$, on exprime P_{NO} en bar et les concentrations en mol/L

On en déduit :

$$[N_2O_4] \stackrel{\text{c}}{=} K_2 \cdot [NO_2]^2 \stackrel{\text{b}}{=} K_2 \cdot \left(K_1 \cdot \frac{[HNO_2]^2}{P_{NO}} \right)^2 = K_1^2 \cdot K_2 \cdot \frac{[HNO_2]^4}{P_{NO}^2} \quad \text{d}$$

On a donc (*) qui s'écrit :

$$v = \frac{d[NO_3^-]}{dt} \stackrel{\text{a}}{=} k_3 \cdot K_1^2 \cdot K_2 \cdot \frac{[HNO_2]^4}{(P_{NO})^2} \cdot [H_2O] - k_{-3} \cdot [NO_3^-] \cdot [HNO_2] \cdot [H^+]$$

Rq : Cette réaction n'admet pas d'ordre.

2) À l'équilibre, on a :

$$\begin{cases} v = 0 = k_3 \cdot K_1^2 \cdot K_2 \cdot \frac{[HNO_2]^4}{(P_{NO})^2} \cdot [H_2O] - k_{-3} \cdot [NO_3^-] \cdot [HNO_2] \cdot [H^+] \\ K = \frac{[NO_3^-] \cdot (P_{NO})^2 \cdot [H^+]}{[HNO_2]^3} \end{cases}$$

On en déduit :

$$K = \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot K_1^2 \cdot K_2 \cdot [H_2O]$$

Rq : On peut être surpris d'avoir la concentration de l'eau dans l'expression de la constante K ; mais l'eau est un solvant et sa concentration est constante. Elle vaut

$$[H_2O] = \frac{n(H_2O)}{V} = \frac{m(H_2O)}{V \cdot M(H_2O)} = \frac{\rho(H_2O)}{M(H_2O)} \simeq \frac{10^3 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$