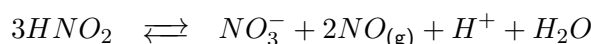


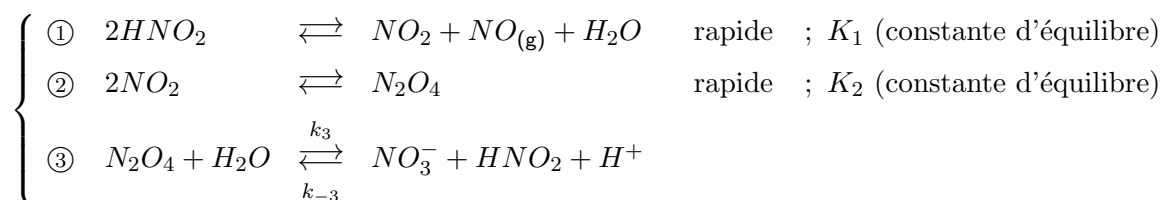
## ★ ER ★ Cinétique et constantes d'équilibre

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



Cette réaction a lieu *en phase aqueuse*, seul  $\text{NO}$  est gazeux.

On propose le mécanisme suivant :



- Déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.
- 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  $\text{NO}_3^-$  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 :  $v = +\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt}$  (\*)

• **Utilisation du mécanisme proposé** pour exprimer  $\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt}$ ,  $\text{NO}_3^-$  étant formé par  $\xrightarrow{k_3}$  et consommé par  $\xleftarrow{k_{-3}}$  :

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = v_3 - v_{-3} = k_3 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - k_{-3} \cdot [\text{NO}_3^-] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{H}^+] \quad \textcircled{a}$$

Comme  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  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  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 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 :

$$K_1 = \frac{a(\text{NO}_2) \cdot a(\text{NO}_{(\text{g})}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{(a(\text{HNO}_2))^2} = \frac{\frac{[\text{NO}_2]}{C^\circ} \cdot \frac{P_{\text{NO}}}{P^\circ} \cdot 1}{\left(\frac{[\text{HNO}_2]}{C^\circ}\right)^2}$$

$$K_2 = \frac{a(\text{N}_2\text{O}_4)}{(a(\text{NO}_2))^2} = \frac{\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{C^\circ}}{\left(\frac{[\text{NO}_2]}{C^\circ}\right)^2}$$

$$\boxed{K_1 = \frac{[\text{NO}_2] \cdot P_{\text{NO}}}{[\text{HNO}_2]^2}} \quad \textcircled{b}$$

$$\boxed{K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}} \quad \textcircled{c}$$

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

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