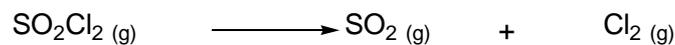


Exercice I-10 : Dissociation du chlorure de sulfonyle
Énoncé

Au-delà de 500 K, la dissociation du chlorure de sulfonyle devient quasi-totale sous la pression ordinaire, et l'on se propose d'étudier le déroulement dans le temps de la réaction irréversible :



1- L'étude d'un mélange gazeux de composition initiale en SO_2Cl_2 confiné dans une enceinte de volume et de température fixes, a permis de suivre l'augmentation de la fraction de dissociation (α) du réactif au cours du temps, et l'on a obtenu à la température $T = 573,15 \text{ K}$ les résultats suivants :

t (min)	10	20	30	40	50
α (%)	18,1	32,7	45	54,7	63

a- Etablir la relation $t = f(\alpha)$ dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre :

$$v = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2].$$

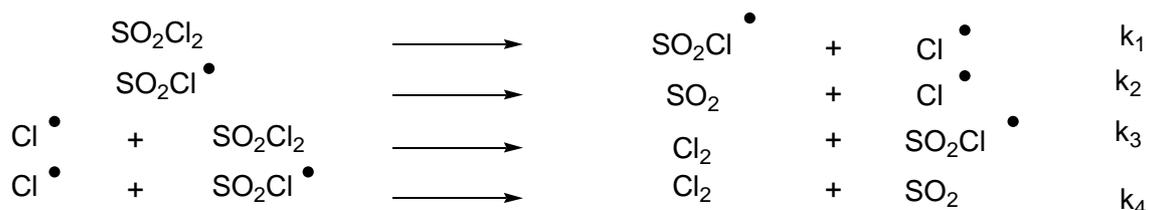
b- Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi; en déduire une valeur moyenne de la constante de vitesse.

2- Le temps de demi-réaction prend, à deux autres températures, les valeurs suivantes :

$$T_1 = 552,3 \text{ K} \quad \tau_1 = 189,7 \text{ min} \quad T_2 = 602,4 \text{ K} \quad \tau_2 = 4,213 \text{ min}.$$

En déduire l'énergie d'activation de la réaction et le facteur préexponentiel.

3- On admet pour la réaction étudiée l'intervention d'un mécanisme radicalaire en quatre étapes :



a- A quel type cinétique appartient-il ? Réponse à justifier.



- b-** Etablir l'expression des concentrations des intermédiaires de réaction en fonction de celles des réactants, et des constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 et k_4 .
- c-** En déduire l'expression de la vitesse (v) de la réaction. Retrouve-t-on la loi de vitesse expérimentale ?
- d-** Etablir l'expression approchée de la constante de vitesse (k) en tenant compte de la faible probabilité de la première étape; montrer que l'énergie d'activation (E^*) de la réaction peut alors s'exprimer en fonction de celles de ($E_1^* \dots E_4^*$) des divers actes élémentaires.

Correction :

1a- Si l'ordre de la réaction est de 1, on obtient alors l'équation différentielle :

$$\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = -k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

d'où après intégration :

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 \exp(-kt)$$

$$\text{soit : } \alpha = 1 - \exp(-kt).$$

1b- On trace $\ln(1 - \alpha)$ en fonction du temps : il s'agit d'une droite de pente $-k$.

On trouve :

$$k = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

2- Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale et s'exprime :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Donc d'après la loi d'Arrhénius :

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = \frac{\tau_{1/2}^{(2)}}{\tau_{1/2}^{(1)}}$$

$$\text{soit : } E_a = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \left[\frac{\tau_{1/2}^{(2)}}{\tau_{1/2}^{(1)}} \right].$$

Application numérique : $E_a = 210,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3a- Il s'agit d'un mécanisme en chaîne ou en boucle :

- l'étape (1) est l'étape d'initiation (formation du centre actif : $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$) ;
- les étapes (2) + (3) sont les étapes de propagation :



(on retrouve l'équation-bilan et il y a régénération du centre actif $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$. Il peut donc y avoir répétition des processus ;

- l'étape (4) est une étape de rupture ou de terminaison (consommation du centre actif $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$).

3b- On applique l'AEQS aux intermédiaires de réaction $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$ et Cl^\bullet :

$$\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \approx 0 \quad (1)$$

$$\text{et } \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \approx 0 \quad (2)$$

d'où $v_1 \approx v_4$ par sommation de (1) et (2)

et $v_2 \approx v_3$ en retranchant (2) à (1).

3c- La vitesse v de la réaction s'exprime :

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_3$$

$$\text{ou } v = \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = v_3 + v_4 \approx v_1 + v_3$$

$$\text{ou } v = \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = v_2 + v_4 \approx v_1 + v_3.$$

En appliquant les relation $v_1 \approx v_4$ et $v_2 \approx v_3$, il vient :

$$k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] \approx k_4[\text{Cl}^\bullet][\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet]$$

$$\text{et } k_2[\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet] \approx k_3[\text{Cl}^\bullet][\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

$$\text{soit } [\text{Cl}^\bullet] \approx \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}}$$

$$\text{et } [\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet] \approx \frac{k_1 \sqrt{k_3}}{\sqrt{k_1 \cdot k_2 \cdot k_4}} \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

donc $v \approx \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} \right) \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$; on retrouve bien une loi du premier ordre.

3d- Comme l'étape 1 est une étape d'initiation (l'étape 4, de terminaison) on peut raisonnablement penser que les vitesses de ces étapes sont négligeables devant celles des étapes de propagation (2) et (3) c'est-à-dire :

$$k_1 \ll \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}}$$

$$\text{Donc } k_{\text{exp}} \approx \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} \text{ soit } E_a = \frac{E_a^{(1)} + E_a^{(2)} + E_a^{(3)} - E_a^{(4)}}{2}.$$