

Sujet 1 – corrigé

I Cinétique avec la calculatrice

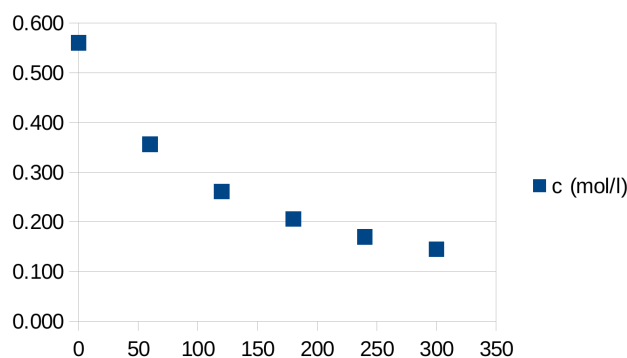
On considère une réaction chimique qui possède un unique réactif de coefficient stœchiométrique 3. On admet que cette réaction possède un ordre. On mesure la concentration du réactif au cours du temps. On peut alors facilement calculer son logarithme ainsi que son inverse. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Table 9.1: Concentration du réactif au cours du temps

t (s)	0	60	120	180	240	300
c (mol · L ⁻¹)	0,560	0,356	0,261	0,206	0,170	0,145

1. Tracer la fonction $c(t)$ avec votre calculatrice et reproduire l'allure de la courbe obtenue.

Réponse :

Figure 9.1: Courbe représentant $c(t)$.

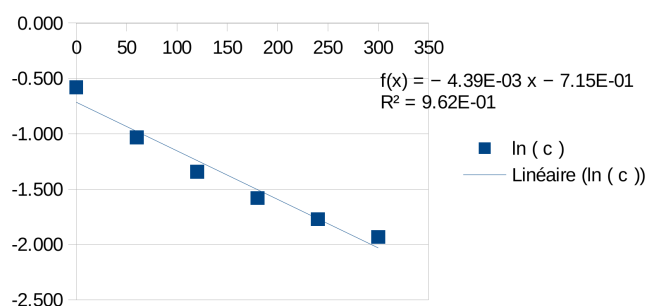
2. Quel semble être l'ordre de la réaction ? Justifier.

Réponse :

La courbe ressemble à une courbe exponentielle ou inverse. La réaction est donc probablement d'ordre 1 ou 2.

3. Vérifier cette hypothèse à l'aide des courbes de $1/c(t)$ et de $\ln(c(t))$. Quelle est l'ordre de la réaction ?

Réponse :

Figure 9.2: Courbe représentant $\ln(c(t))$.

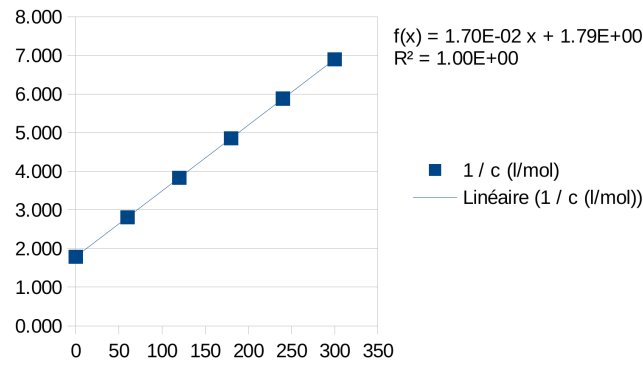


Figure 9.3: Courbe représentant $1/c(t)$.

La courbe où les points sont les mieux alignés est la courbe de $1/c(t)$. La réaction est donc d'ordre 2.

4. À l'aide d'une régression linéaire, donner la valeur de la constante de vitesse de la réaction k . On justifiera et on fera attention à l'unité de k .

Réponse :

D'après le cours, on sait que la pente de la régression linéaire est égale à $3k$ (car le coefficient stœchiométrique est 3). On a donc :

$$k = 1,70/3 = \boxed{5,7 \times 10^{-3} \text{ l/(s} \cdot \text{mol)}}.$$

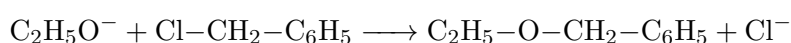
Sujet 2 – corrigé

I Suivi cinétique

Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $1/9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont conservées à basse température. À chacune d'elles on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1,0 mL d'une solution alcoolique fraîche de chlorure de benzyle de concentration $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On scelle alors l'ampoule et on la porte très rapidement dans un thermostat, où on admet que sa température monte instantanément à la température d'équilibre.

Les ampoules sont alors retirées du thermostat après des durées variables, rapidement brisées dans un mélange d'acide sulfurique et d'éther qui bloque instantanément la réaction. La réaction qui s'est produite dans l'ampoule a l'équation suivante :



On dose alors les ions chlorure Cl^- présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats suivants :

t(min)	10	20	30	40	60	90	120	240
$n_{\text{Cl}^-} (\times 10^{-4} \text{ mol})$	1,7	2,8	3,7	4,4	5,5	6,4	7,0	8,3

1. La méthode utilisée ici pour suivre la cinétique de la réaction est-elle une méthode chimique ou une méthode physique ? En quoi les contraintes liées à ce type de méthode sont-elles respectées ?

Réponse :

La méthode de suivi est une méthode chimique. On effectue un titrage pour déterminer la quantité d'ions chlorure à un instant t . C'est une méthode destructive.

Pour que la méthode de suivi soit pertinente, il faut que la quantité d'ions chlorure n'évolue pas pendant la durée du titrage. C'est en accord avec le protocole.

2. Pour chaque valeur de t , déterminer la valeur approchée de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité).

Réponse :

D'après la réaction, l'avancement volumique x correspond à la concentration de Cl^- . Donc $v = \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$.

On peut calculer une valeur moyenne de $v(t_i)$ à l'instant t_i :

$$v = \frac{1}{V} \frac{n_{\text{Cl}^-}(t_i) - n_{\text{Cl}^-}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}}$$

avec $V = 10 \text{ mL}$ le volume total du mélange réactionnel.

On obtient les valeurs suivantes :

t(min)	10	20	30	40	60	90	120	240
$v (\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	-	1,1	0,90	0,70	0,55	0,30	0,20	0,11

3. Dédurre de la question précédente une estimation de l'ordre global de la réaction et de la constante de vitesse.

Réponse :

Le mélange initial est en proportion stœchiométrique, avec

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_0 = [\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_0 = C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A un instant t ,

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_t = [\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_t = C_0 - x(t)$$

La loi de vitesse s'écrit alors

$$v = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^\alpha [\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^\beta = k(C_0 - x(t))^\gamma$$

avec γ l'ordre global.

On trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln(C_0 - x)$ et on modélise par une droite d'équation

$$y = ax + b \quad \text{avec} \quad a = 1,68 \quad \text{et} \quad b = -2,4 \text{ SI}$$

La modélisation passe bien par l'ensemble des points et le coefficient de corrélation vaut $r^2 = 0,989$. Donc nos données sont cohérentes avec un modèle affine.

Par identification a correspond à l'ordre global. On le suppose entier donc on prend $\boxed{\gamma = 2}$.

4. Vérification par la méthode intégrale :

déterminer quelle expression de la concentration en $[\text{Cl}^-]$ on doit porter en fonction de t pour obtenir une représentation linéaire permettant de vérifier l'ordre estimé précédemment.

Réponse :

On résout l'équation différentielle vérifiée par $C(t) = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

On obtient

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + kt$$

Or $C(t) = C_0 - [\text{Cl}^-]$, donc

$$\frac{1}{C_0 - [\text{Cl}^-]} = \frac{1}{C_0} + kt$$

Si on trace $\frac{1}{C_0 - [\text{Cl}^-]}$ en fonction t , on doit obtenir une droite dont le coefficient directeur est k .

5. Tracer alors le graphe, confirmer l'ordre de la réaction et déterminer avec précision la constante de vitesse k .

Réponse :

Les points sont en accord avec un modèle affine (critère visuel + $r^2 = 0,9999$).

D'après l'équation du modèle $\boxed{k = 0,203 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$.

On vérifie que l'ordonnée à l'origine $b = 9,8 \approx 1/C_0 = 10$.

6. Proposer une adaptation de la méthode permettant de déterminer les ordres partiels.

Réponse :

Pour pourrait refaire l'expérience en utilisant la méthode de la dégénérescence de l'ordre, i.e. introduire un des réactifs largement en excès afin de négliger sa variation temporelle de concentration.

Sujet 3 – corrigé

I Étude cinétique d'une réaction par les vitesses initiales

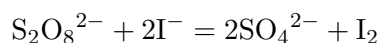
La réaction se produit entre les couples suivants : I_2/I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

Réaction chimique. Le persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est un oxydant puissant qui peut être réduit en sulfate SO_4^{2-} .

1. Écrire la réaction qui se produit entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- .

Réponse :

Les demi-réactions sont :



Cinétique. Cette réaction est une réaction lente dont on veut étudier la cinétique. Par une méthode qu'on n'exposera pas ici, il est possible de mesurer la vitesse initiale V_0 de cette réaction. On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- . Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit :

n° de l'expérience	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{I}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	V_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,100	0,100	$5,00 \cdot 10^{-4}$
2	0,100	0,050	$2,45 \cdot 10^{-4}$
3	0,100	0,025	$1,26 \cdot 10^{-4}$
4	0,050	0,100	$2,50 \cdot 10^{-4}$
5	0,025	0,100	$1,24 \cdot 10^{-4}$

2. Déterminer l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et l'ordre partiel par rapport à I^- .

Réponse :

Quand on divise par 2 la concentration d'un des 2 réactifs (en gardant l'autre constant), on divise par 2 la vitesse initiale de réaction donc à l'instant initial :

$$V_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0[\text{I}^-]_0$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif :

$$V = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

3. Calculer la constante de vitesse k de cette réaction.

Réponse :

$$k = \frac{V_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0[\text{I}^-]_0} = 0,05 \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4. On part des concentrations initiales de l'expérience 4. Déterminer l'évolution de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours du temps.

Réponse :

On appelle C_0 la concentration initiale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et donc $2C_0$ celle de I^- . En appelant x l'avancement volumique :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = C_0 - x \quad ; \quad [\text{I}^-] = 2C_0 - 2x = 2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Donc la vitesse est :

$$v = 2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2 = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}.$$

D'après le cours

$$\frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)} = \frac{1}{C_0} + 2kt$$

5. Que vaut le temps de demi-réaction ?

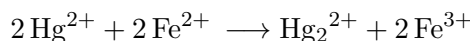
Réponse :

Le temps de demi-réaction est : $1/2kC_0$.

Sujet 4 – corrigé

I Intérêt de la dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :



On suit deux expériences à 80 °C par spectrophotométrie. On définit $\alpha = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$.

Expérience 1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$t(10^5 \text{ s})$	0,0	1,0	2,0	3,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

Expérience 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$t(10^5 \text{ s})$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,585	0,348	0,205	0,122	0,000

1. On considère que la réaction est d'ordre partiel p par rapport à Fe^{2+} et q par rapport à Hg^{2+} . Écrire l'expression de la vitesse de réaction.

Réponse :

Par définition,

$$v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$$

2. Déterminer l'ordre global de la réaction à l'aide de l'expérience 1.

Réponse :

Avec les proportions stœchiométriques, on a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]$, et par définition de α on a $[\text{Hg}^{2+}] = \alpha[\text{Hg}^{2+}]_0$. Ainsi,

$$v = k(\alpha[\text{Hg}^{2+}]_0)^{p+q} \Leftrightarrow v = k'\alpha^{p+q}$$

avec $k' = k[\text{Hg}^{2+}]_0^{p+q}$. On remarque que α évolue de manière inversement proportionnelle au temps, ce qui correspond à une cinétique d'ordre 2 (par méthode intégrale). On a donc

$$p + q = 2$$

3. Déterminer q à l'aide de l'expérience 2. En déduire p .

Réponse :

Avec un large excès d'ions fer II, on se place dans l'approximation de la dégénérescence de l'ordre, c'est-à-dire que $\forall t \quad [\text{Fe}^{2+}] \approx [\text{Fe}^{2+}]_0$. Ainsi,

$$v = k_{\text{app}}(\alpha[\text{Hg}^{2+}]_0)^q \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{Fe}^{2+}]_0^p$$

Étant donné que $p + q = 2$, ni l'un ni l'autre ne peut être plus grand que 2. De plus, si $p = 0$, alors $k_{\text{app}} = k$ et la cinétique n'aurait pas changé : on suppose donc que $p = 1 = q$ et on teste cette hypothèse avec les données de l'expérience 2. Pour cela, on écrit la relation entre la vitesse de la réaction et la concentration en ions mercure et on exprime la solution de l'équation différentielle obtenue :

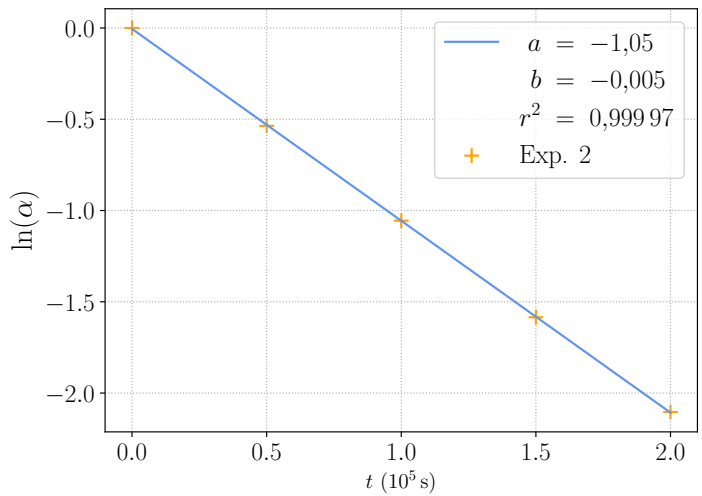
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Hg}^{2+}] \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]_0 e^{-2k_{\text{app}}t}$$

$$\Leftrightarrow \alpha = e^{-2k_{\text{app}}t}$$

On vérifie cette hypothèse en traçant $\ln \alpha = f(t)$, soit en faisant la régression linéaire

$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = \alpha \\ a = -2k_{\text{app}} \\ x = t \end{cases}$$

On trouve ici aussi une droite avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,999\,97$, confirmant que l'ordre partiel en mercure est compatible avec 1 : $q = 1$. Comme $p + q = 2$, on a forcément $p = 1$.



4. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Réponse :

On obtient la constante de vitesse grâce à la pente de la régression linéaire :

$$-2k_{\text{app}} = -2k[\text{Fe}^{2+}]_0 \Leftrightarrow k = \frac{2k_{\text{app}}}{2[\text{Fe}^{2+}]_0} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 2k_{\text{app}} = 1,051 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } k = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$