

# TD 2 chimie

## Cinétique chimique

### I Pour s'échauffer

#### A Energie d'activation et constante de vitesse

- 1 Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données suivantes :

$T$ (K)	750	800	850	900
$k$ ( $s^{-1}$ )	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26

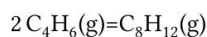
- 2 Quelle est la valeur de la constante de vitesse à  $500^{\circ}\text{C}$  ?

#### B Utilisation du temps de demi-réaction

Soit la réaction  $A \rightarrow B + C$ . Déterminer son ordre sachant que lorsqu'on multiplie par 10 la concentration initiale de A, on divise par dix le temps de demi-réaction.

### II Utilisation de la méthode intégrale

À température élevée et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène se dimérise en 4-vinylcyclohexène suivant la réaction totale d'équation :



Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume  $V$  constant, maintenu à température constante  $T = 326 \text{ K}$ . On mesure alors la pression partielle en butadiène  $p_B$  dans le récipient en fonction du temps.

$t(\text{min})$	0	3,25	8,02	12,18	17,3	24,55	33,0	43,0	55,08	68,05	90,1	119
$p_B$ (bar)	0,843	0,807	0,756	0,715	0,670	0,615	0,565	0,520	0,465	0,423	0,366	0,311

- Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale  $p_B$  et de la température  $T$  suffit pour calculer la concentration initiale  $C_B$  en buta-1,3-diène.
- Montrer que les résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
- Déterminer le temps de demi-réaction du système précédent.
- On admet souvent qu'une réaction est pratiquement terminée lorsque au moins 99% du réactif limitant a été consommé. Déterminer la durée d'évolution du système précédent ; exprimer cette durée en fonction du temps de demi-réaction.

### III Utilisation de la méthode différentielle

La réaction étudiée est l'oxydation des ions iodure par les ions ferriques Fe(III). Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les couples  $I_2/I^-$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , toutes les espèces étant dissoutes dans l'eau.

1. Écrire l'équation-bilan de l'oxydation des ions iodure par les ions fer(III), en affectant les espèces du fer du nombre stœchiométrique 1. Si la concentration d'ions iodure passe de  $c_0$  à  $c_0 - x$  entre 0 et  $t$ , comment définit-on par rapport à  $x$  la vitesse volumique de la réaction ?
2. On suppose une cinétique avec ordre, de constante de vitesse  $k$  ; on note  $a$  l'ordre partiel par rapport aux ions fer(III) et  $b$  l'ordre partiel par rapport aux ions iodure. Comment s'écrit la vitesse  $v$  ? Quelle est alors l'unité usuelle de  $k$  (au besoin en fonction de  $a$  et de  $b$ ) ?
3. À la date  $t$  après le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique, on prélève à la pipette 5 mL de solution et on dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité d'iode formée. Justifier l'intérêt cinétique de cette dilution.
4. Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous,  $x$  se rapportant à la quantité d'ions iodure qui ont été oxydés dans le milieu réactionnel à la date du prélèvement.

$t / s$	60	120	180	240	300
$x / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	13	25	36	46	55

Que représente la grandeur  $x(t)/t$  ? Pourquoi diminue-t-elle en cours de réaction ? Représenter graphiquement cette grandeur en fonction de  $t$  à partir du tableau ci-dessus, avec en abscisse  $t \in [0, 300\text{s}]$  ; en déduire une estimation de la valeur initiale  $(dx/dt)_0$ .

5. Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de  $(dx/dt)$  pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

$c_0 = [I^-]_0 / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2	2	2	6	6	8
$[Fe^{3+}]_0 / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2	4	8	2	4	8
$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	5,7	11,1	22,5	52	99	354

En déduire les valeurs de  $a$  et  $b$ , supposées entières.

6. Déterminer la constante de vitesse  $k$  définie à la question 2. ; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.
7. Dans l'hypothèse d'un état initial ne contenant que les deux réactifs à la même concentration  $c_0$ , établir la relation littérale donnant  $x(t)$ , sous la forme :

« expression en  $(x, c_0) = \text{expression en } (k, t)$  ».

En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction  $\tau$  et la concentration  $c_0$ .

## IV Etude d'un mélange stœchiométrique

On étudie, à 25°C, l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :



On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit  $C_0$  la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de  $C_0$ .

$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}$ (min)	1100	445	220	150	110

1. Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs.
2. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

## V Méthode des vitesses initiales

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :  $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  schématisée par :  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$ . On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales  $[\text{A}]_0$  en cyclohexène et  $[\text{B}]_0$  en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Le volume du mélange est constant et égal à 1 L. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

Expérience	1	2	3	4
$[\text{A}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	0,470	0,470	0,470	0,313
$[\text{B}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	0,235	0,328	0,448	0,448
$v_0$ (10 <sup>-9</sup> mol s <sup>-1</sup> )	15,7	30,6	57,1	38,0

1. On désigne par  $p$  et  $q$  les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexane (A) et au chlorure d'hydrogène (B). Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de  $p$  et  $q$ .
2. Déterminer  $p$ .
3. Déterminer  $q$ , en déduire l'ordre global de la réaction.
4. Calculer la constante cinétique de la réaction.
5. Dans le cas d'un mélange stœchiométrique en A et B, déterminer la loi de vitesse de la réaction en fonction de  $[\text{A}]$ . En déduire l'équation différentielle satisfaite par  $[\text{A}](t)$ .

## VI Intérêt de la dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :  $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$

On suit deux expériences, à 80°C par spectrophotométrie, qui donnent, avec  $\alpha = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$ ,

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

$t$ (10 <sup>5</sup> s)	0,0	1,0	2,0	3,0	$\infty$
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

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

$t$ (10 <sup>5</sup> s)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	$\infty$
$\alpha(t)$	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  $\text{Fe}^{2+}$  et  $q$  par rapport à  $\text{Hg}^{2+}$ . Écrire l'expression de la vitesse de la réaction.
2. Déterminer l'ordre global de la réaction à l'aide de l'expérience 1.
3. Déterminer  $q$  à l'aide de l'expérience 2. En déduire  $p$ .
4. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.