

CORRECTION TD DE CINETIQUE

Exercice 1

Les anions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité, sachant que des ions sulfate SO_4^{2-} sont formés.

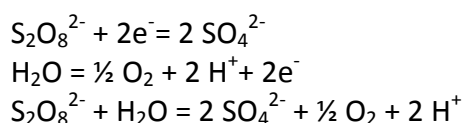
Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l'évolution d'une solution de peroxodisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$ en fonction du temps, à 80°C .

| t (min) | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| C(t) (mmol.L ⁻¹) | 10,0 | 7,80 | 6,05 | 4,72 | 3,68 | 2,86 |

- 2) a) Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.
b) Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
- 3) a) L'énergie d'activation de cette réaction est $E_a = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A 25°C , pendant quelle durée peut-on conserver la solution de concentration $C_0 = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ à une pureté au moins égale à 99% ?
b) Quelle serait cette durée pour une solution 10 fois plus concentrée ?

Correction

1)



2)

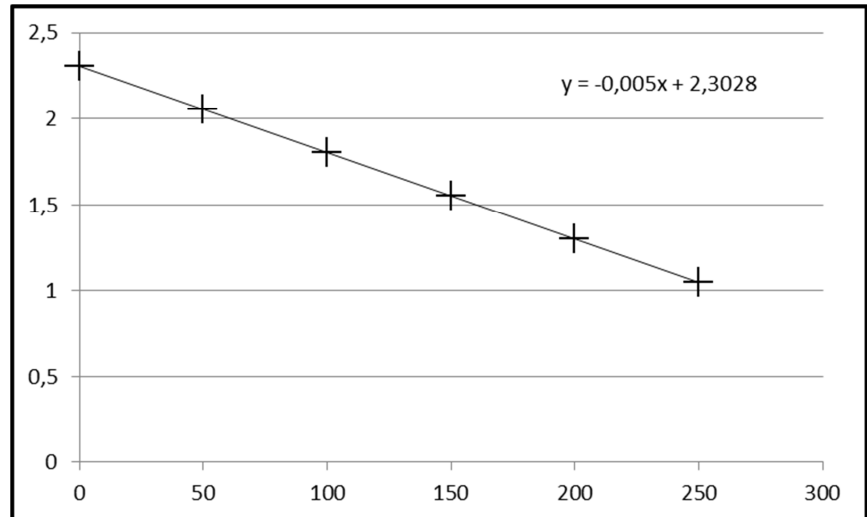
a. Cinétique d'ordre 0 : $[A] = [A]_0 - \alpha.k.t$

Cinétique d'ordre 1 : $\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha.k.t$

Cinétique d'ordre 2 : $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha.k.t$

On trace $\ln(C(t)) = f(t)$

| t (min) | Ln(C(t)) |
|---------|------------|
| 0 | 2,30258509 |
| 50 | 2,05412373 |
| 100 | 1,80005827 |
| 150 | 1,5518088 |
| 200 | 1,30291275 |
| 250 | 1,05082162 |



Nous obtenons une droite, donc nous venons de mettre en évidence que la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

b.

- Ici $\ln(C(t)) = -\alpha \cdot k \cdot t + \text{cste}$ et la pente est de $-5,00 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
- α est le coefficient stœchiométrique de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, espèce réactif donc α est négatif.
- donc $k_{353} = \underline{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}$.

3)

a.

Loi d'Arrhenius : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ Donc : $d \ln k = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$

On intègre entre 25°C et 80°C, c'est-à-dire entre $T_1 = 298 \text{ K}$ et $T_2 = 353 \text{ K}$:

$$\int_{\ln k_{T_1}}^{\ln k_{T_2}} d(\ln k) = \frac{E_a}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Ainsi : $\ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$ Soit : $k_{T_1} = \exp \left[\ln k_{T_2} + \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$

$$k_{298} = \exp \left[\ln(5 \cdot 10^{-3}) + \frac{140 \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{298} \right) \right]$$

Donc $k_{298} = \underline{7,50 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}}$

On veut $C(t) \geq 0,99 \cdot C_0$ Nous savons que : $\ln(C(t)) = \ln(C_0) - k \cdot t$

Si on isole $-kt$ nous obtenons : $\ln(C(t)) - \ln(C_0) = \ln(C(t)/C_0) = -k \cdot t$

Or il faut : $C(t)/C_0 \geq 0,99$ Donc : $\ln(C(t)/C_0) \geq \ln(0,99)$

Soit : $-k \cdot t \geq \ln(0,99)$ Donc : $t \leq -\ln(0,99)/k$

Ainsi $\underline{t_{\max} \leq 13400 \text{ min}}$ ou **9,3 jours**.

b. La même car le rapport $t \leq -\ln(0,99)/k$ est toujours valable.

Exercice 2

On étudie, à 25°C, l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Br}^-$

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 ⁻¹) | 10 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| $t_{1/2}$ (min) | 1110 | 445 | 220 | 150 | 110 |

- 1) a) Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.
b) Déterminer la constante de vitesse de la réaction.
- 2) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 89 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire le temps de demi-réaction à 40°C lors d'une expérience où C_0 vaut 50 mmol.L⁻¹.

Correction

1)

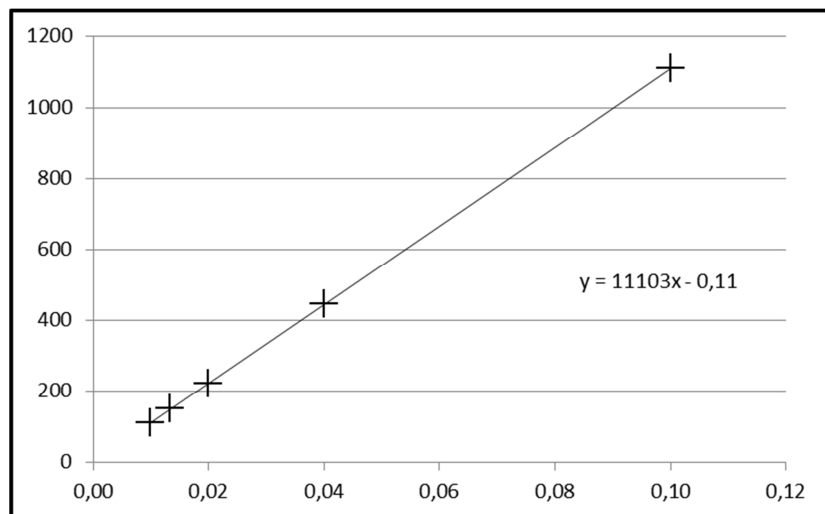
a. Cinétique d'ordre 2 : $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha.k.t$

Supposons l'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. L'ordre global serait donc de 2. **Rappel cours :** mélanges stœchiométriques utilisés pour déterminer l'ordre global d'une réaction.

On aurait donc : $t_{1/2} = \frac{1}{k.C_0}$.

$t_{1/2} = f\left(\frac{1}{C_0}\right)$ devrait être une droite.

| $1/C_0$ | $t_{1/2}$ (min) |
|---------|-----------------|
| 0,10 | 1110 |
| 0,04 | 445 |
| 0,02 | 220 |
| 0,01 | 150 |
| 0,01 | 110 |



C'est bien le cas ici. L'ordre global est donc bien de 2, 1 par rapport à chaque réactif.

- b. La droite ainsi tracée a pour pente $1/k$.
 Graphiquement : $1/k = 11100$.
 Donc : $k = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ L.mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à 298 K.

NB : l'unité de k est fonction du graphique utilisé, et donc de l'ordre suivi.

2)

Application de la méthode développée dans l'exercice 1 :

$$k_{T_1} = \exp \left[\ln k_{T_2} + \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$k_{313} = \exp \left[\ln(9 \cdot 10^{-5}) + \frac{89000}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{313} \right) \right]$$

Donc $k_{313} = \underline{\underline{50,3 \cdot 10^{-5} \text{ L.mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}}$

Or, $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{50,3 \cdot 10^{-5} \times 50} = 39,7 \text{ min}$$

Donc $t_{1/2} = \underline{\underline{39,7 \text{ min}}}$

Exercice 3

On mélange, à 25°C, 100 mL d'une solution d'ion Fe^{2+} à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution d'ions Co^{3+} à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On détermine expérimentalement $[\text{Fe}^{3+}]$ en fonction du temps.

| t en s | $10^4 [\text{Fe}^{2+}]$ en mol.L^{-1} |
|--------|--|
| 20 | 2,78 |
| 40 | 1,92 |
| 60 | 1,47 |
| 80 | 1,19 |
| 100 | 1,00 |
| 120 | 0,86 |

Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre global 2. En déduire la valeur de k.

Correction

On sait que $v = k.[Fe^{2+}]^p.[Co^{3+}]^q$.

Or ici, $[Fe^{2+}] = [Co^{3+}]$.

Donc : $v = k.C^p.C^q = k.C^{p+q}$.

Si ordre global = 2, alors $p+q = 2$.

Donc : $v = k.C^2$.

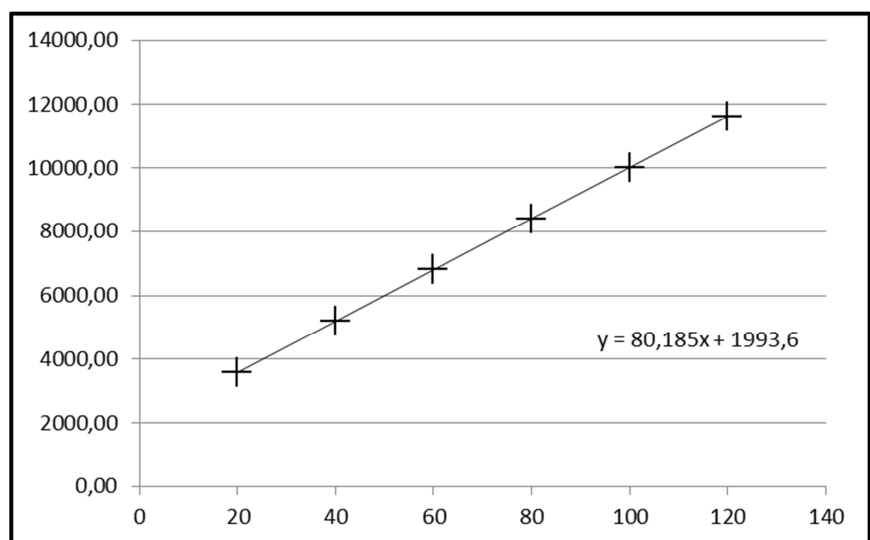
NB : Cohérent puisque nous avons affaire à un mélange stœchiométrique.

Rappel cours : mélanges stœchiométriques utilisés pour déterminer l'ordre global d'une réaction.

Cinétique d'ordre 2 : $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha.k.t$

Traçons $1/[Fe^{2+}] = f(t)$.

| t en s | $1/[Fe^{2+}]$ |
|--------|---------------|
| 20 | 3597,12 |
| 40 | 5208,33 |
| 60 | 6802,72 |
| 80 | 8403,36 |
| 100 | 10000,00 |
| 120 | 11627,91 |



C'est une droite, donc ordre global 2.

La pente de cette droite vaut k . On trouve $k = 80 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.