

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-12-05

Question de cours :

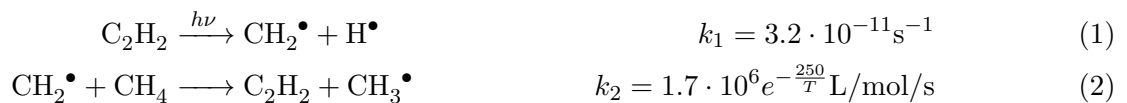
Évolution des systèmes chimiques : définition de la vitesse, loi de vitesse et ordre de réaction.

Exercice 1.A : Voyage sur Titan

Titan, la plus grosse lune de Saturne, est le seul satellite du système solaire à posséder une atmosphère dense. Celle-ci contient en particulier du méthane. La dissociation du méthane, sous l'effet de l'irradiation UV, est la principale source de radicaux dans l'atmosphère de Titan. Suivant l'altitude considérée, on peut observer différents types de mécanismes.

Autour de 250 km d'altitude, la dissociation est photocatalysée par l'acétylène, les photons étant principalement absorbés par l'acétylène C_2H_2 .

Il se produit alors le mécanisme suivant :



où la température T est en K

- 1 Calculer l'énergie d'activation $E_{A,2}$ de la seconde étape du mécanisme.
- 2 S'agit-il d'un mécanisme par étape ? Donner l'équation-bilan de la réaction. A quoi voit-on le rôle catalytique de C_2H_2 ?

On cherche à exprimer $[CH_4]$ en fonction du temps. Pour cela, on part d'une atmosphère principalement composée de diazote (pression totale $P_{tot} = 0.5$ mbar, température $T = 175$ K). L'atmosphère contient 3 % de méthane et de $2 \cdot 10^{-4}$ % d'acétylène (en mol). La seconde étape du mécanisme est suffisamment rapide par rapport à la première pour que l'on puisse considérer la concentration en acétylène comme constante.

- 3 Montrer que la vitesse de disparition v_d du méthane ne dépend que de k_1 et de $[C_2H_2]$.
- 4 Calculer le temps t_1 nécessaire (en années) pour observer la disparition du méthane.

Exercice 2.A : Oxydation des ions iodures par les ions fer(III)

L'oxydation des ions iodure par les ions fer (III) a lieu selon la réaction :



- 1 On suppose une cinétique avec un 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 iodures. Comment s'écrit la vitesse v ? Quelle est alors l'unité usuelle de k ?
- 2 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 le dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité de diiode formée. Justifier l'intérêt cinétique de cette dilution.

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

FIGURE 1 – Avancement molaire en fonction du temps

- 3 Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous, x se rapportant à la quantité d'ions iodures qui ont été oxydés dans le milieu réactionnel à la date de prélèvement. Que représente la grandeur $\frac{x(t)}{t}$? 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 ; en déduire une estimation de la valeur initiale $(\frac{dx}{dt})_0$.
- 4 Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de $(\frac{dx}{dt})_0$ pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

Expérience	1	2	3	4	5	6
$[\text{I}^-]_0$ (en $\mu\text{mol L}^{-1}$)	2	2	2	6	6	8
$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (en $\mu\text{mol L}^{-1}$)	2	4	8	2	4	8
$(\frac{dx}{dt})_0$ (en $\mu\text{mol L}^{-1}$)	5.7	11.1	22.5	52	99	354

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

- 5 Déterminer la valeur de la constante de vitesse k ; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.
- 6 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 de $(x, c_0) =$ expression en (k, t) ". En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$ et la concentration c_0 .

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

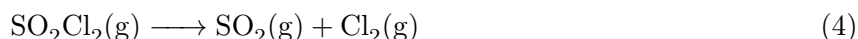
2018-12-05

Question de cours :

Cinétique en réacteur ouvert : Principe général. Vous vous appuyerez sur un bilan de matière proprement introduit et définirez à minima la notion de temps de passage.

Exercice 1.B : Décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable qui se dissocie totalement à haute température en dioxyde de soufre et dichlore gazeux selon la réaction :



- 1 On donne ci-dessous le graphe retraçant l'évolution de la pression partielle en $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ en fonction du temps t pour différentes pressions partielles initiales en $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ à une température T donnée et pour un volume V donné.

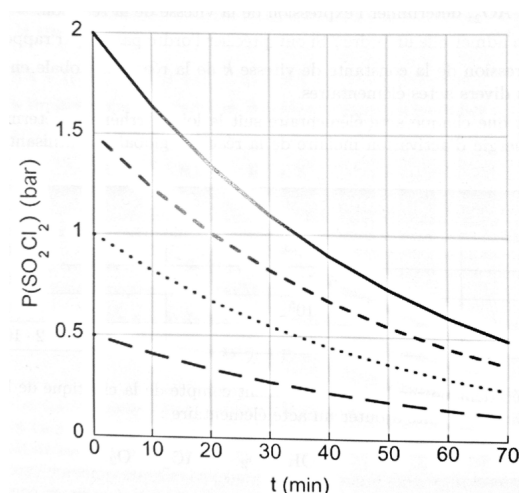
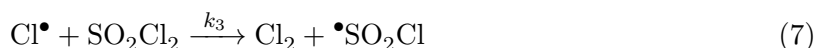


FIGURE 2 – Évolution de la pression partielle en chlorure de sulfuryle en fonction du temps.

- a À l'aide des courbes, déterminer pour chaque condition expérimentale proposée, le temps de demi-réaction.
b En déduire l'ordre de réaction.
- 2 Pour cette réaction, le mécanisme suivant est proposé :



En appliquant l'AEQS aux intermédiaires réactionnels, déduire l'expression de la vitesse de la réaction et conclure sur l'ordre de réaction.

Exercice 2.B : RPAC en série

Soit un réacteur de 100 L de type RPAC. Ce réacteur est le siège d'une seule réaction $A_1 \longrightarrow A_2$, ordre 0 par rapport à A_2 et d'ordre α inconnu par rapport à A_1 . La concentration de A_1 dans l'alimentation est $C_1^E = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. On donne ci-après les résultats d'une étude expérimentale relative à ce réacteur dans laquelle on a déterminé la concentration C_1^S en A_1 en sortie de réacteur pour différentes valeurs du débit volumique total Q .

Q (en L min^{-1})	$\frac{C_1^S}{C_1^E}$
10	$\frac{1}{15}$
20	$\frac{1}{8.1}$
30	$\frac{1}{5.6}$
50	$\frac{1}{3.8}$
100	$\frac{1}{2.4}$

FIGURE 3 – Données expérimentales

- 1 Donner l'expression de la loi de vitesse dans l'hypothèse d'un ordre α égal à 1. Dans cette hypothèse, calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 pour les cinq valeurs de Q reportées dans le tableau. Conclure. Donner la valeur numérique moyenne de cette constante de vitesse en précisant l'unité.
- 2 Sachant que l'on veut traiter un débit de 50 L min^{-1} du mélange réactionnel précédent (concentration initiale en A_1 : 0.1 mol L^{-1}), déterminer quels taux de transformation de A_1 en A_2 permettent d'atteindre :
 - a un RPAC de 100 L ;
 - b deux RPAC de 50 L chacun disposés en série.

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

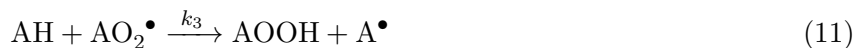
2018-12-05

Question de cours :

Méthodes de détermination de la loi de vitesse : principe, avantage et inconvénient.

Exercice 1.C : Mécanisme d'oxydation du β -carotène

L'une des propriétés du β -carotène est son pouvoir anti-oxydant. Il est capable de consommer le dioxygène et de prévenir la formation de radicaux libres. L'accumulation des radicaux libres dans le corps est connue pour être une source de vieillissement et peut contribuer à la formation de cancers. Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation du β -carotène par le dioxygène. L'un des mécanismes proposé est le suivant, AH représente le β -carotène :

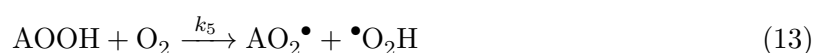


- 1 On considère que la vitesse de la réaction est la vitesse de formation de $AOOH$. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction des vitesses des différents actes élémentaires.
- 2 En quoi consiste l'AEQS ? En l'appliquant aux espèces radicalaires A^\bullet et AO_2^\bullet , déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.
- 3 Cette réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.
- 4 Donner l'expression de la constante de vitesse k de la réaction globale en fonction des constantes de vitesse des divers actes élémentaires.
- 5 En supposant que chaque acte élémentaire suit la loi d'Arrhénius, déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation molaire de la réaction globale en utilisant les données du tableau ci-dessous :

Acte élémentaire	Facteur préexponentiel $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A \text{ J mol}^{-1}$
(1)	$8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^5$
(2)	$5 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$
(3)	$7 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$
(3)	20	$2 \cdot 10^4$

FIGURE 4 – Données de cinétique

- 6 Le modèle précédent ne rend pas correctement compte de la cinétique de la réaction qui est auto-catalysée. Il faut en réalité ajouter un acte élémentaire :



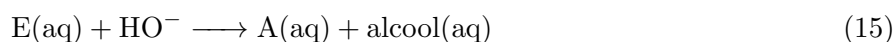
Si l'on suppose que la vitesse globale de la réaction peut s'exprimer comme la vitesse de l'acte élémentaire (3), montrer que l'expression de la vitesse est :

$$v = k_3 [AH] \sqrt{\frac{k_5 [AOOH][O_2] + k_1 [AH][O_2]}{2k_4}} \quad (14)$$

- 7 Est-ce que la loi de vitesse obtenue admet un ordre ? Un ordre initial ? Justifier le fait que la réaction soit autocatalysée (une réaction autocatalysée est une réaction dont un ou plusieurs produits catalysent la réaction, donc augmentent la vitesse).

Exercice 2.C : Formation d'acide gras insaturés

Un acide gras insaturé A est obtenu par saponification d'un ester E en présence d'un excès de soude. Cette transformation est modélisée par l'équation :



En présence de cet excès de soude, la vitesse de la réaction est du premier ordre par rapport à l'ester, avec une constante de vitesse $k_{app} = 6.0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

- 1 Dans un premier temps, on emploie un réacteur fermé contenant 40 L de mélange homogène. Quelle doit être la durée de l'opération pour obtenir un taux de conversion de 98 % ?
- 2 On désire cette fois traiter 40 L h^{-1} de solution dans un réacteur ouvert agité continu (RPAC) pour obtenir un taux de conversion de 98 %. Quels doivent être le temps de passage et le volume du réacteur ?
- 3 On désire, enfin, traiter 40 L h^{-1} de solution dans une cascade de $n = 10$ réacteurs agités continus de mêmes dimensions, associés en série. On suppose que le temps de passage est le même dans chaque réacteur.
 - a Quels doivent être le temps de passage et le volume total des réacteurs pour obtenir un taux de conversion de 98 % ?
 - b Conclure.