

TD10 : Cinétique chimique

Exercice 1 : DÉCOMPOSITION DE L’ANION PEROXODISULFATE

Les anions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l’eau en dioxygène.

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

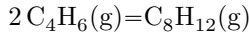
Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l’évolution d’une solution de peroxodisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 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

- Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d’ordre 1.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.

Exercice 2 : DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE

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



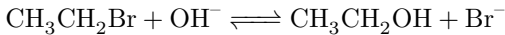
Afin d’étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume V constant, maintenu à température constante $T = 326 \text{ K}$. On mesure alors la pression partielle en butadiène p_B dans le récipient en fonction du temps.

t(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.

Exercice 3 : SUBSTITUTION SUR LE BROMOÉTHANE

On étudie, à 25°C , l’action d’une solution de soude diluée sur le bronoéthane ; 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 ^{−1})	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}$ (min)	1100	445	220	150	110

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

Exercice 4 : DISSOCIATION EN MILIEU ACIDE

On considère une solution complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ de concentration $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. On y ajoute de l’acide chlorhydrique. On suppose que l’addition d’acide se fait instantanément, à la date $t = 0$. Dans l’hypothèse d’une réaction d’ordre 1 par rapport au complexe, établir l’expression de la concentration $C(t)$ en complexe en fonction du temps.

La constante de vitesse sera notée k .

Le suivi de la réaction est effectué par spectrophotométrie, en mesurant l’absorbance d’une solution de complexe à une longueur d’onde à laquelle seul le complexe absorbe. On considère une solution de concentration $8,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en complexe, et 2 mol.L^{-1} en acide chlorhydrique à l’instant $t = 0$. On mesure l’absorbance A à différents instants, la température étant maintenue à 26°C . Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

t (min)	0	20	35	48	66	85
A	0,937	0,851	0,815	0,757	0,701	0,640

On rappelle que l’absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration en complexe : $A = \epsilon C$.

- Montrer que dans le cas d’une réaction d’ordre 1, $\ln(A(t)) = \ln(A_0) - kt$.
- En déduire que la réaction est bien d’ordre 1 et déterminer la valeur de k à 26°C (on pourra utiliser une méthode de régression ou bien une méthode graphique).

Exercice 5 : CHLORURE D’HYDROGÈNE ET CYCLOHEXÈNE

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 ^{−1})	0.470	0.470	0.470	0.313
$[\text{B}]_0$ (mol L ^{−1})	0.235	0.328	0.448	0.448
v_0 ($10^{-9} \text{ mol s}^{-1}$)	15.7	30.6	57.1	38.0

- 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 .
- Déterminer p .
- Déterminer q , en déduire l’ordre global de la réaction.
- Calculer la constante cinétique de la réaction.
- 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 $[\text{A}](t)$.

Exercice 6 : RÉDUCTION DU MERCURE

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

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

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

t (10^5 s)	0.0	1.0	2.0	3.0	∞
$\alpha(t)$	1.000	0.500	0.333	0.250	0.000

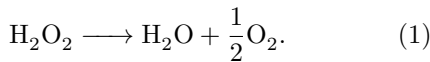
Expérience 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$

t (10^5 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

- 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 la réaction.
- Déterminer l’ordre global de la réaction à l’aide de l’expérience 1.
- Déterminer q à l’aide de l’expérience 2. En déduire p .
- Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

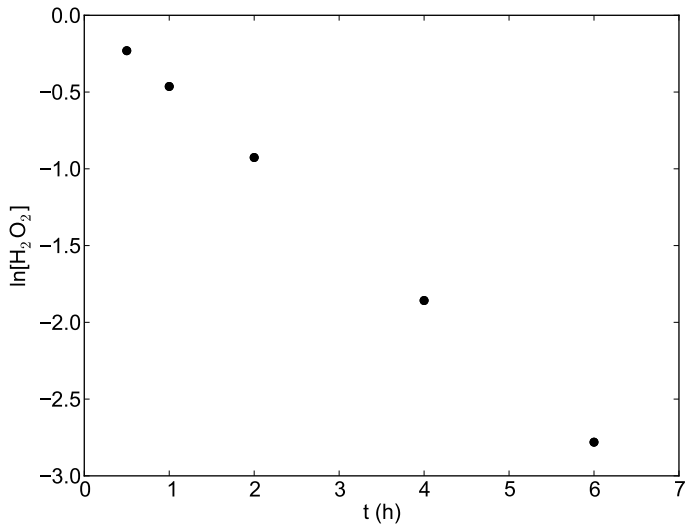
Exercice 7 : DISMUTATION DE L’EAU OXYGÉNÉE

L’eau oxygénée H_2O_2 se dismute naturellement suivant la réaction :



Sur le graphique ci-contre, on trace l’évolution de $\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$ en fonction du temps.

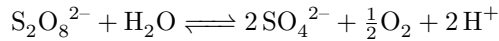
Déterminer l’ordre de la réaction ainsi que la constante de vitesse k de la réaction.



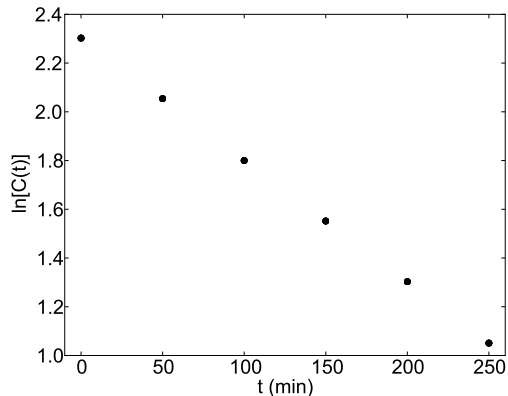
■ TD10 : Cinétique chimique – corrigé ■

Exercice 1 : DÉCOMPOSITION DE L'ANION PEROXODISULFATE

1. L'équation de la réaction s'écrit :



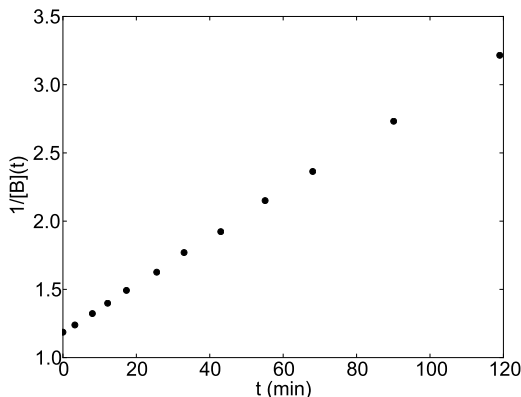
2. On trace ou on effectue une régression linéaire de $\ln(C(t))$ en fonction de t . Les points sont alignés le long d'une droite de pente $-5.00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.
3. Dans la cas d'une réaction d'ordre 1, la pente est directement égale à αk où α est le coefficient stœchiométrique affecté à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, soit 1. On obtient directement $k = -5.00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour $\theta = 80^\circ\text{C}$.



Exercice 2 : DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE

1. D'après l'équation d'état des gaz parfaits, on a : $P_B = \frac{n_B}{V}RT = C_B RT$. On en déduit la concentration initiale $C_{B0} = 30.8 \text{ mol m}^{-3}$.
2. Pour une réaction d'ordre 2, on doit avoir :

$$\frac{1}{[B](t)} = \frac{1}{[B]_0} + 2.k.t.$$
Sur la figure ci-contre, on représente $\frac{1}{[B](t)}$ en fonction de t . On obtient une droite dont le coefficient directeur vaut $-4.64 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{m}^3\text{min}^{-1}$.
3. La pente étant reliée directement à la constante de vitesse, on a :
 $k = 2.32 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{m}^3\text{min}^{-1} = 0.232 \text{ mol}^{-1}\text{Lmin}^{-1}$
4. Pour une réaction d'ordre 2, on a : $\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha.k[B]_0} = 70.0 \text{ min}$.
5. On souhaite connaître τ_{99} temps au bout duquel 99% du réactif a été consommé. Cela implique $[B](\tau_{99}) = 0.01[B]_0$, soit $\frac{100}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0} = 2.k.\tau_{99} \Leftarrow \tau_{99} = \frac{99}{2.k.[B]_0} = 99\tau_{1/2}$



Exercice 3 : SUBSTITUTION SUR LE BROMOÉTHANE

1. On cherche à montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun de ses réactifs. Comme les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, on a $v = kC(t)^2$ avec $C(t)$ étant la concentration en bromoéthane ou en ion hydroxyde qui restent les mêmes tout au long de la réaction. Cette réaction a donc un ordre apparent de 2 et :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + .k.t \text{ et } \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \text{ ce qui nous donne : } \tau_{1/2}C_0 = \frac{1}{k} = \text{constante.}$$
Le produit $\tau_{1/2}C_0$ est constant. Les données vérifient bien cette condition, elles sont donc compatibles avec un ordre partiel de 1 par rapport à chacun des réactifs.
Mais ça ne démontre pas que les ordres partiels sont effectivement de 1. On montre seulement que l'ordre global est de 2.
2. À partir des données expérimentales, on trouve $k = 9.0 \times 10^{-5} \text{ mmol}^{-1}\text{Lmin}^{-1} = 9.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{Lmin}^{-1}$

Exercice 4 : DISSOCIATION EN MILIEU ACIDE

1. Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, on sait que la concentration $C(t)$ vérifie : $\ln(C(t)) = \ln(C_0) - \alpha kt$. Ici $\alpha = 1$ et $C = A/\varepsilon$. On obtient donc bien $\ln(A(t)) = \ln(A_0) - kt$.
2. On trace donc $\ln(A)$ en fonction du temps et on trouve une pente d'environ $-4.45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. D'où $k \simeq 4.45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Exercice 5 : CHLORURE D'HYDROGÈNE ET CYCLOHEXÈNE

1. La vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée par $v_0 = k[A]_0^p[B]_0^q$.

2. Entre les expériences 3 et 4, la concentration $[B]_0$ reste inchangée et la concentration $[A]_0$ a été multipliée par $\frac{0.313}{0.470} \simeq 0.67$. La vitesse v_0 est, elle, multipliée par $\frac{38.0}{57.0} \simeq 0.67$. Or comme $[B]_0$ est identique dans les deux cas, on s'attent à ce que la vitesse soit proportionnelle à $[A]_0^p$. On en conclut que $p = 1$.
3. Considérons les expériences 1 et 3. La concentration en A est constante et donc on a $v_0 = \beta[B]_0^q$. Entre 1 et 3, $[B]_0$ est multipliée par $\frac{0.448}{0.235} \simeq 1.9$ alors que v_0 est multipliée par $\frac{0.448}{0.235} \simeq 3.6 \simeq 1.9^2$. On en conclut que $q = 2$.
L'ordre global de la réaction est $\alpha = p + q = 3$.
4. On peut utlisier par exemple l'expérience 1. On a $v_0 = k[A][B]^2$, ce qui donne $k = \frac{v_0}{[A][B]^2} \simeq 6 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-2}\text{L}^3\text{s}^{-1}$
5. Dans le cas d'un mélange stœchiométrique, on a à tout instant $[A] = [B]$ et la loi de vitesse de la réaction est :
 $v = k[A]^3$. Comme $v = -\frac{d[A]}{dt}$, on obtient l'équation différentielle :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} + k[A]^3 = 0 \quad (1)$$

Exercice 6 : RÉDUCTION DU MERCURE

1. La vitesse de réaction est donnée par : $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$.
2. L'expérience 1 est faite avec les réactifs en proportions stœchiométriques, l'ordre apparent de la réaction est donc l'ordre global. On remarque que lorsque l'on trace $\frac{1}{\alpha}$ en fonction de t on obtient une droite de pente 1. La réaction a donc un ordre global égal à 2.
3. Dans l'expérience 2, les ions Fe^{2+} sont donc en fort excès. On a donc une dégénérescence de l'ordre de la réaction par rapport aux ions Fe^{2+} . L'ordre apparent de la réaction lors de l'expérience 2 est donc q .
On remarque que lorsque l'on trace $\ln(\alpha(t))$ en fonction de t on obtient une droite de pente $\simeq -1$. On en conclut que $q = 1$. Comme $p + q = 2$ on en déduit que $p = 1$.
4. La constante de vitesse de la réaction est donnée par le coefficient directeur de la droite trouvée à la question 1. On trouve $k = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}\text{L}^2\text{s}^{-1}$.

Exercice 7 : DISMUTATION DE L'EAU OXYGÉNÉE

La courbe représentant $\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$ en fonction du temps est une droite. On en conclut que la réaction est d'ordre 1. La constante de vitesse (pour la vitesse volumique) est donnée par l'opposé du coefficient directeur de la droite. On trouve graphiquement $k = 0.46 \text{ h}^{-1} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$