

# TD 3 — Cinétique chimique macroscopique

## 1 Entraînement — Application du cours

### 1.1 Dismutation des ions hypobromite

La réaction d'équation

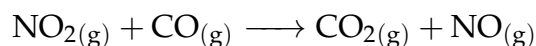


admet un ordre, et a une constante de vitesse égale à  $5.61 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Exprimer les vitesses de formation des produits de la réaction et la vitesse de disparition du réactif. Quel est le lien entre la vitesse volumique de la réaction et ces vitesses?
2. Quel est l'ordre de la réaction par rapport aux ions hypobromite  $\text{BrO}^-$ ? Écrire la loi de vitesse correspondante.
3. On part d'une solution contenant les ions  $\text{BrO}^-$  à la concentration  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - (a) Calculer le temps de demi-réaction.
  - (b) Déterminer la composition du mélange réactionnel à la date  $t = 3 \text{ min}$ .
  - (c) À quelle date 75 % des ions hypobromite auront-ils été consommés?

### 1.2 Détermination d'une énergie d'activation

La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation :



est déterminée à différentes températures.

| $T \text{ (K)}$  | 600   | 650  | 700 | 750 | 800 |
|--|-------|------|-----|-----|-----|
| $k \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ | 0,028 | 0,22 | 1,3 | 6,0 | 23  |

1. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.
2. Calculer la constante de vitesse de la réaction à  $685 \text{ K}$ .

## 2 Exercices intermédiaires

### 2.1 Etude d'une oxydation (d'après Mines d'Albi)

La réaction étudiée est l'oxydation des ions iodure par les ions ferrique 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  $b$ )?
3. À la date  $t$  après le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique, on prélève à la pipette 5.0 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. Les 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.

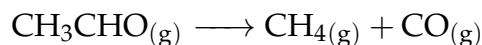
6. Déterminer la constante de vitesse  $k$  définie à la question 2.; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.
7. Dans l'hypothèse d'un état initial ne contenant que les deux réactifs à la même concentration  $c_0$ , établir la relation littérale donnant  $x(t)$ , sous la forme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

« expression en  $(x, c_0)$  = expression en  $(k, t)$  »

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

## 2.2 Décomposition thermique de l'éthanal

La décomposition thermique de l'éthanal fournit du méthane et du monoxyde de carbone selon la réaction totale suivante, en phase gazeuse :



Afin d'étudier la cinétique de cette décomposition, on introduit initialement de l'éthanal pur dans un réacteur de volume constant  $V = 82.0 \text{ L}$ . La température du milieu réactionnel est maintenue à  $477^\circ\text{C}$ .

L'évolution de la décomposition est suivie par mesure de la pression totale du mélange gazeux en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

|                   |     |     |     |     |     |      |     |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| $t \text{ (min)}$ | 0   | 4   | 9   | 14  | 20  | 26,5 | 34  |
| $P \text{ (hPa)}$ | 283 | 297 | 312 | 326 | 340 | 354  | 368 |

1. Calculer la quantité de matière d'éthanal présente initialement.
2. Déterminer la pression totale finale  $P_\infty$ .
3. Montrer que la pression partielle de l'éthanal  $P_{\text{eth}}$  à la date  $t$  s'écrit en fonction de la pression initiale  $P_0$  et de la pression totale  $P$  à la date  $t$  selon :

$$P_{\text{eth}} = 2P_0 - P$$

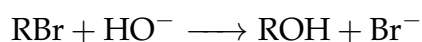
4. On souhaite vérifier que la réaction est d'ordre 2. On note  $k$  la constante de vitesse de la réaction. Écrire la loi de vitesse relative à la concentration en éthanal, puis à la pression partielle en éthanal  $P_{\text{eth}}$ .
5. Intégrer cette loi de vitesse et en déduire une relation entre  $P$  (pression totale à la date  $t$ ),  $P_0$ ,  $t$ ,  $k$ ,  $R$  (constante des gaz parfaits) et  $T$ .
6. Vérifier que la réaction est bien d'ordre 2. Déterminer la valeur de sa constante de vitesse  $k$ .

Les gaz sont supposés parfaits, la constante des gaz parfaits vaut :

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

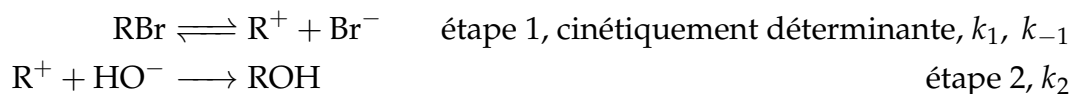
## 2.3 Temps de demi-réaction (d'après Mines PSI)

On étudie la cinétique à  $20^\circ\text{C}$  de la réaction entre l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  et le 1-bromo-2-méthylpropane (noté  $\text{RBr}$  dans la suite) conduisant à l'obtention du 2-méthylpropan-1-ol (noté  $\text{ROH}$ ) :



Deux mécanismes limites sont proposés :

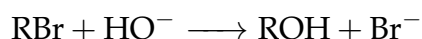
**Mécanisme S<sub>N1</sub> :**



La vitesse est définie comme celle d'apparition de l'alcool ROH :

$$r = k[\text{RBr}]$$

**Mécanisme S<sub>N2</sub> :**



Vitesse :

$$r = k[\text{RBr}][\text{HO}^-]$$

Nous proposons d'identifier le mécanisme microscopique en analysant la cinétique macroscopique.

### 1. Temps de demi-réaction

Dans le cas d'une réaction  $\text{A} \longrightarrow \text{B}$  d'ordre  $a$ , exprimer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  en fonction de la constante de vitesse  $k$  et de la concentration initiale  $[\text{A}]_0$ , pour les cas  $a = 0, 1$ , et 2.

### 2. Première expérience

Conditions initiales :  $[\text{RBr}]_0 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{HO}^-]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Évolution des concentrations :

| $t \text{ (min)}$   | 0  | 10  | 20  | 30  | 40  |
|---|----|-----|-----|-----|-----|
| $1000 \times [\text{RBr}] \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | 10 | 5,0 | 2,5 | 1,2 | 0,6 |

- Comment s'appelle une expérience réalisée avec des concentrations initiales très différentes ? Définir la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$  dans ce cadre.
- À l'aide des données expérimentales, déterminer trois temps  $t_{1/2}$  en prenant des origines différentes. Cette réaction semble-t-elle d'ordre 1 ? Si oui, donner la valeur de  $k_{\text{app}}$ .

### 3. Seconde expérience

Nouvelles conditions :  $[\text{RBr}]_0 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{HO}^-]_0 = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

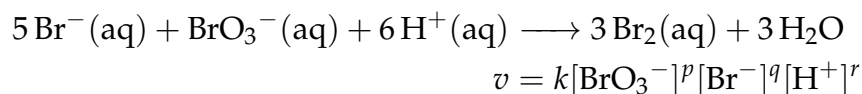
Évolution :

|  |    |     |     |     |     |
|--|----|-----|-----|-----|-----|
| $t$ (min)  | 0  | 10  | 20  | 30  | 40  |
| $1000 \times [\text{RBr}]$ (mol.dm <sup>-3</sup> ) | 10 | 7,1 | 5,0 | 3,5 | 2,5 |

- Déterminer à nouveau trois temps de demi-réaction. En déduire une constante de vitesse apparente.
- En comparant les deux expériences, déterminer l'ordre partiel en  $\text{HO}^-$ , et en déduire la constante de vitesse  $k$  réelle. Conclure sur le mécanisme :  $\text{S}_{\text{N}1}$  ou  $\text{S}_{\text{N}2}$  ?

## 2.4 Obtention du dibrome

L'étude cinétique de la réaction (1) d'obtention de dibrome à partir d'ions bromures et d'ions bromates en milieu acide donne pour la vitesse volumique de réaction, l'expression suivante (2) :



On se propose de déterminer les ordres partiels  $p$ ,  $q$  et  $r$  à partir de différentes expériences (les ordres initiaux seront supposés identiques aux ordres courants).

### Première étude

Des expériences faites à 0 °C à partir des concentrations initiales suivantes :

$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $[\text{Br}^-]_0 = 0.143 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $[\text{H}^+]_0 = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

|   |                       |                       |                       |                       |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temps (s)                                   | 0                     | 150                   | 300                   | 450                   |
| $[\text{BrO}_3^-]$ (mol · L <sup>-1</sup> ) | $1,00 \times 10^{-3}$ | $9,42 \times 10^{-4}$ | $8,87 \times 10^{-4}$ | $8,36 \times 10^{-4}$ |

|   |                       |                       |                       |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temps (s)                                   | 900                   | 1800                  | 3600                  |
| $[\text{BrO}_3^-]$ (mol · L <sup>-1</sup> ) | $6,99 \times 10^{-4}$ | $4,89 \times 10^{-4}$ | $2,39 \times 10^{-4}$ |

- Indiquer l'approximation que l'on peut réaliser.
- Montrer que l'ordre de la réaction par rapport aux ions bromates est 1.

### Deuxième étude

D'autres expériences faites à la même température, 0 °C, avec  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.136 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ont donné les résultats suivants :

|  |   |   |
|--|---|---|
| $[\text{Br}^-]_0$ (mol · L <sup>-1</sup> ) | $[\text{H}^+]_0$ (mol · L <sup>-1</sup> ) | Vitesse initiale $v_0$ (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ) |
| 0,108                                      | 0,100                                     | $4,8 \times 10^{-5}$  |
| 0,143                                      | 0,100                                     | $5,41 \times 10^{-5}$   |
| 0,108                                      | 0,120                                     | $5,88 \times 10^{-5}$   |

Déterminer :

- l'ordre initial par rapport aux ions bromure
- l'ordre initial par rapport aux ions  $H^+$
- la constante de vitesse à  $0^\circ C$

### 3 Approfondissement — Résolution de problèmes

#### 3.1 Alcoolémie (résolution de problème)

Un conducteur absorbe  $V_0 = 600 \text{ mL}$  de liquide contenant  $1.2 \text{ mol}$  d'éthanol. Combien de temps le conducteur doit-il attendre pour prendre le volant ?

**Données :**

Masse molaire de l'éthanol :  $M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Législation sur l'alcool au volant : la concentration dans le sang doit être inférieure à  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le sang, tous les autres liquides contenus dans le corps et tous les tissus susceptibles d'absorber de l'alcool sont considérés comme un milieu réactionnel unique dénommé « sang ». Volume approximatif dans un corps humain :  $V_1 = 40.0 \text{ L}$ .

##### Document 1

Un homme boit  $V_2 = 250 \text{ mL}$  d'un liquide contenant  $1 \text{ mol}$  d'alcool. On mesure la concentration en alcool dans l'estomac en fonction du temps (cette concentration diminue car l'alcool passe de l'estomac au système sanguin).

|   |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{alcool}]_{(\text{estomac})} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 4,0  | 3,0  | 2,5  | 1,6  | 0,2  | 0,1  |
| $t / \text{min}$  | 0,00 | 1,73 | 2,80 | 5,50 | 18,0 | 22,0 |

##### Document 2

On injecte une certaine quantité d'alcool dans le sang et on détermine la concentration dans le sang en fonction du temps (cette concentration diminue car l'alcool est naturellement oxydé dans le sang).

|   |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{alcool}]_{(\text{sang})} / 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 5,00 | 4,13 | 3,26 | 2,39 | 1,52 | 0,65 | 0    |
| $t / \text{h}$  | 0,0  | 2,0  | 4,0  | 6,0  | 8,0  | 10,0 | 12,0 |

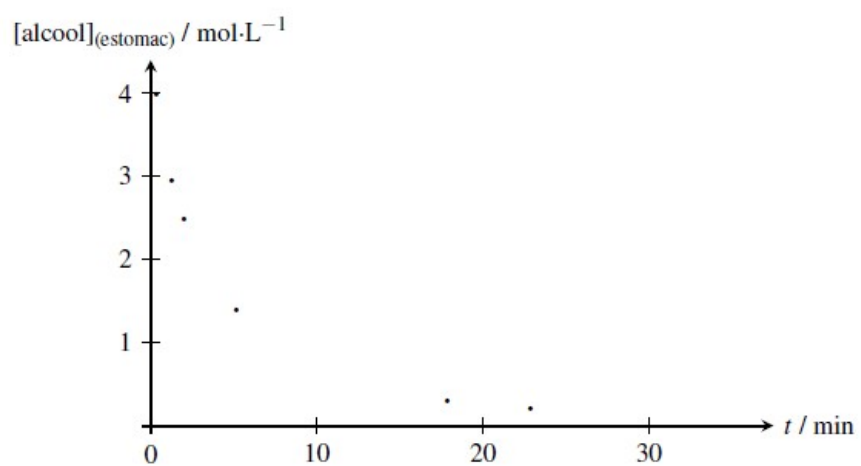


FIGURE 1 –

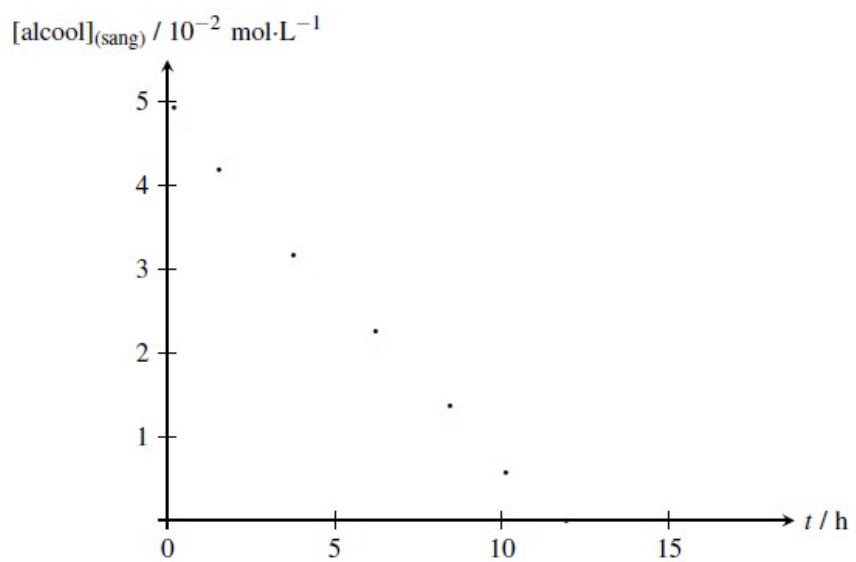


FIGURE 2 –