

TD - Vitesse de réaction

Exercice 1

En solution basique, l'ion hypochlorite se dismute suivant l'équation-bilan : $3 \text{ClO}^- = \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$

On réalise l'expérience suivante pour laquelle on mesure $[\text{ClO}^-] = f(t)$:

$$[\text{ClO}^-]_0 = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$10^{-3} \cdot t$ (s)	1	3	10	20	40	100
$10^3 \cdot [\text{ClO}^-]$ (mol.L ⁻¹)	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

En utilisant la méthode intégrale, déterminer parmi les valeurs 0, 1 et 2, la valeur de l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite.

En déduire la valeur de la constante de réaction.

Exercice 2 : Datation au carbone 14

-> refaire l'exercice de la feuille de TD structure de la matière.

Exercice 3 : Suivi par pH-métrie

On étudie la réaction : $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 8 \text{HO}^- \rightarrow 7 \text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

L'ion heptamolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ est introduit en grand excès et on mesure le pH au cours du temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (s)	0	5	11	18	25
pH	11,7	11,5	11,3	11,05	10,8

1°) Déterminer le degré d'oxydation du molybdène dans l'ion heptamolybdate.

2°) Quelles grandeurs peut-on déterminer à partir de cette expérience ? Déterminer leur valeur.

3°) Quelles grandeurs reste-t-il à déterminer ? Comment procéder ?

Exercice 4 :

On étudie la cinétique de la réaction suivante : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$.

On mesure la vitesse initiale v_0 de cette réaction. On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- . Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

n° de l'expérience	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{I}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	v_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,100	0,100	$5,00 \cdot 10^{-4}$
2	0,100	0,050	$2,45 \cdot 10^{-4}$
3	0,100	0,025	$1,26 \cdot 10^{-4}$
4	0,050	0,100	$2,50 \cdot 10^{-4}$
5	0,025	0,100	$1,24 \cdot 10^{-4}$

1°) Déterminer l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et l'ordre partiel par rapport à I^- .

On supposera que l'ordre initial est égal à l'ordre courant.

Calculer la constante de vitesse k de cette réaction.

2°) On part des concentrations initiales de l'expérience 4 :

a) Déterminer l'évolution de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours du temps.

b) Que vaut le temps de demi-réaction ?

Exercice 5 : Utilisation des temps caractéristiques

Le schéma réactionnel suivant $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ décrit une réaction totale. La réaction a lieu dans un solvant sans variation de volume ni de température. Au temps $t = 0$, on introduit une solution de concentration $[\text{A}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le rapport des temps de demi-réaction et de quart de réaction est de 3 et le temps de demi-réaction est de 20 min.

1°) Quel est l'ordre de la réaction ? Etablir les formules permettant sa détermination.

2°) Calculer la constante de vitesse de la réaction.

3°) Pour vérifier les résultats obtenus, on suit la cinétique de décomposition de A. La température est maintenue constante et le volume total de la solution est $V = 1,0 \text{ L}$. On prélève à différents instants un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de milieu réactionnel et on stoppe la réaction. On procède ensuite à un dosage acido-basique de chaque prélèvement de l'espèce A qui est un monacide, par de la soude à la concentration $C_B = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. B et C n'ont pas de caractère acido-basique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	2	4	6	10	15	20	25	30	50
V _{eq} (mL)	4,5	4,2	3,9	3,3	2,8	2,5	2,2	2,0	1,4

- Expliquer comment stopper la réaction.
- Expliquer le principe de détermination de l'ordre de la réaction à partir des résultats du dosage acido-basique.
- Déterminer l'ordre de la réaction ainsi que la valeur de la constante de vitesse k. Comparer au résultat obtenu à la question 2°).

Exercice 6

Le persulfate $S_2O_8^{2-}$ est un oxydant puissant qui peut être réduit en sulfate SO_4^{2-} par les ions I^- selon la réaction : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$.

Cette réaction est totale et seul le diiode est coloré.

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodure et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxydisulfate.

A l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à 0,250 mol/L et 15 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à $6,25 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

1°) Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. Montrer sans calcul supplémentaire que ces conditions initiales permettront de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate. Donner alors l'expression de la constante apparente de vitesse.

2°) En faisant un bilan de matière, déterminer la concentration en peroxydisulfate à un instant t en fonction de la concentration en diiode à ce même instant.

3°) En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate, établir quelle fonction de la concentration $[S_2O_8^{2-}]$ il faut tracer expérimentalement pour le vérifier.

4°) Expliquer brièvement comment, à partir de la mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps, on pourra déterminer à tout instant la concentration en ions $S_2O_8^{2-}$.

5°) Les mesures ont été effectuées dans une cuve de largeur 1 cm, au maximum d'absorption du diiode, pour lequel le coefficient d'extinction molaire est $1,25 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. On obtient les résultats suivants :

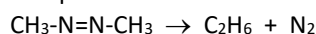
t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1 et calculer la constante apparente de vitesse.

6°) Proposer une méthode pour déterminer l'ordre partiel par rapport à $[I^-]$.

Exercice 7

L'azométhane gazeux **A** se décompose selon une loi cinétique du 1° ordre :



1°) On considère, en vase clos, le mélange gazeux résultant de la décomposition à 287 °C du gaz initial (azométhane pur)

a) Si la pression initiale est 7240 Pa et en supposant la réaction totale, quelle sera la pression totale finale ?

b) Au bout de 100 s, la pression a augmenté de 1,0 %. Quelle est la fraction α d'azométhane décomposé ?

c) Etablir la loi de variation de la pression de l'azométhane P_A en fonction du temps puis celle de la pression totale P en fonction du temps.

d) En déduire la valeur de la constante de vitesse k de la réaction.

e) Calculer le temps de demi-réaction.

f) Validation de l'ordre 1 :

Les mesures de la pression totale P du mélange gazeux en fonction du temps sont rassemblées dans le tableau suivant :

t (s)	0	960	3840	9600
P (Pa)	7240	7900	9480	11720

Vérifier que la réaction est bien d'ordre 1 et en déduire la valeur de k . Conclure.

2°) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

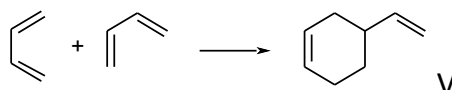
a) Calculer la constante de vitesse à 20 °C.

b) Calculer le temps nécessaire pour obtenir un taux de décomposition de 1,0 % à 20 °C.

Donnée : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 8 : Dimérisation du buta-1,3-diène

La dimérisation en phase gazeuse du buta-1,3-diène (noté B) conduit par une réaction d'addition cyclique au 4-vinylcyclohex-1-ène (noté V) :



réaction que l'on schématise par l'équation :



Cette réaction a été suivie par la mesure de la pression du mélange gazeux dans une enceinte de volume fixe, maintenue à température constante T, et ne contenant au départ que le réactif B.

On suppose que la réaction se déroule conformément à la loi de vitesse du second ordre.

1°) Etablir la loi d'évolution de la concentration c_B du buta-1,3-diène en fonction du temps ; on notera c_{B0} sa concentration initiale.

2°) On note P la pression totale du mélange réactionnel et P_0 sa valeur initiale. Les gaz seront considérés comme parfaits.

a) Exprimer P_0 et P en fonction de c_B , c_{B0} , R et T.

b) En déduire que la loi d'évolution de P en fonction du temps se met sous la forme : $\frac{1}{2P-P_0} - \frac{1}{P_0} = \frac{2kt}{RT}$.

3°) L'étude de la réaction à $T_1 = 300$ °C dans les conditions précédemment décrites a conduit aux résultats suivants :

t (min)	0	30	60	90	120	150
P (mbar)	925	813	747	700	668	642

a) Montrer graphiquement que ces résultats sont en accord avec la loi de vitesse envisagée.

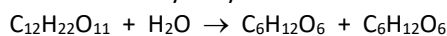
b) En déduire la valeur de la constante de vitesse k à la température T_1 , notée k_1 , exprimée en $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$.

4°) Calculer le temps de demi-réaction. Retrouver sa valeur à partir du tableau de données.

5°) L'étude précédente a été de nouveau réalisée à la température $T_2 = 318$ °C. On détermine alors une constante de vitesse $k_2 = 4,81 \cdot 10^{-4} m^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. En déduire l'énergie d'activation de cette réaction.

Exercice 9

La réaction d'hydrolyse du saccharose en milieu aqueux est la suivante :



Le saccharose est dextrogyre, son produit d'hydrolyse (glucose + fructose en quantités égales) globalement lévogyre. On mesure au polarimètre les angles α de rotation du plan de polarisation de la lumière traversant une longueur donnée de solution :

t (min)	0	10	20	30	40	60	∞
α (degrés)	+34,1	+31,22	+28,60	+26,0	+23,36	+19,43	-10,7

On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose et qu'elle est totale au bout d'un temps long.

On note x le taux de dissociation du saccharose.

1°) Exprimer α en fonction de x, α_0 et α_∞ .

2°) Résoudre l'équation différentielle en x et montrer que $\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}$ est une fonction affine du temps.

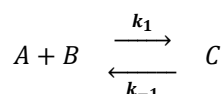
3°) Déterminer la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

Exercice 10 : Méthode de relaxation (d'après G2E 2010)

Dans les années 1950, Eigen a développé la méthode de relaxation pour étudier des réactions en cinétique chimique. Cette méthode évite le mélange des réactifs avec précision en étudiant un système réactif déjà mélangé, à l'équilibre, puis légèrement écarté de sa position d'équilibre. Des techniques de spectrophotométrie ou de conductimétrie permettent de suivre l'évolution vers un nouvel état d'équilibre du système chimique. Cette méthode est particulièrement adaptée pour mesurer les constantes de vitesse de réactions extrêmement rapides.

1°) Modèle

Soit la réaction suivante capable de se relaxer, elle est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs dans le sens direct et d'ordre un dans le sens inverse :



On note les concentrations molaires des espèces A, B et C respectivement :

* a, b et c à l'équilibre ;

* $(a - x_0)$, $(b - x_0)$ et $(c + x_0)$ à l'instant $t_0 = 0$ où x_0 est la perturbation initiale ;

* $(a - x)$, $(b - x)$ et $(c + x)$ à l'instant t, où x est une petite perturbation.

a) Montrer que l'équation de vitesse peut s'écrire :

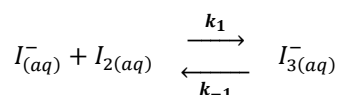
$$-\frac{dx}{dt} = x(k_1(a+b) + k_{-1}) \quad (1) \text{ moyennant une approximation que l'on justifiera.}$$

b) On peut alors définir le temps de relaxation τ comme le temps au bout duquel $x = \frac{x_0}{2}$. Etablir l'expression de τ en

fonction de a, b et des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

2°) Application

Lors du retour à l'équilibre après variation de température sous illumination par un laser, on mesure le temps de relaxation τ à 298 K pour la réaction :

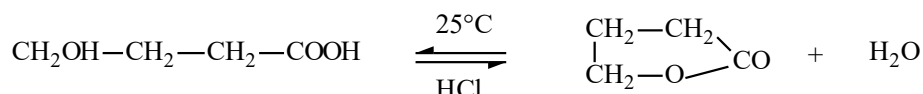


Dans le tableau suivant, qui regroupe des résultats expérimentaux, $[I^-]$ et $[I_2]$ sont les concentrations molaires à l'équilibre :

$[I^-]$ (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	$[I_2]$ (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	τ (ns)
0,57	0,36	70,7
1,58	0,24	47,2
2,39	0,39	39,0
2,68	0,16	37,9
3,45	0,14	32,4

- a) Proposer une méthode permettant de déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} que l'on calculera.
b) Pour que ce type de mesures ait un sens, quelles conditions doit remplir la perturbation imposée au système ?

Exercice 11 : Lactonisation de l'acide γ -oxybutyrique



La réaction est effectuée en milieu aqueux, en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur. Elle est suivie en titrant l'acide restant au moyen de soude. On appelle a et $a-x$ les concentrations d'acide γ -oxybutyrique respectivement aux temps 0 et t ; seul l'acide γ -oxybutyrique est présent dans le milieu à l'instant initial ; on note l'évolution suivante :

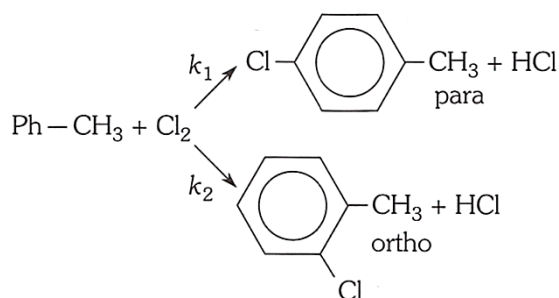
t en min	0	23	31	50	68	73	82	100	123	160	223	300	∞
a-x en mmol.L $^{-1}$	18,5	16,1	14,8	13,5	12,4	11,8	11,4	10,2	9,5	8,2	6,6	5,7	5,0

- 1°) Proposer un protocole expérimental permettant d'obtenir le tableau de valeurs ci-dessus.
2°) Montrer que l'ordre des deux réactions opposées vaut 1, et déterminer leur constante de vitesse et la constante d'équilibre associée.

Exercice 12 : Chloration du toluène

On suppose que la réaction obéit à la loi de Van't Hoff.

La chloration du toluène donne 2 isomères (para et ortho) :



- 1°) A quel type de réactions composées la chloration du toluène appartient-elle ?
2°) A t_∞ , on obtient 62 % du produit ortho et 38 % du produit para. En déduire une première relation entre k_1 et k_2 .
3°) On part d'un mélange contenant 1,0 mol.L $^{-1}$ de toluène pour 2,0 mol.L $^{-1}$ de dichlore.
a) Déterminer l'équation différentielle vérifiée par x , avancement de la réaction.
b)* En séparant les variables et en utilisant la décomposition en éléments simples sur la variable x , trouver l'expression de $t(x)$ (cas d'une réaction d'ordre global 2, avec proportions non stœchiométriques).
c) Il reste, après 5,0 min, 0,50 mol.L $^{-1}$ de toluène. En déduire une seconde relation entre k_1 et k_2 .
4°) Déterminer alors les valeurs de k_1 et k_2 .