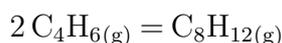


TD entraînement : Cinétique des transformations

☆☆ I Utilisation de la méthode intégrale

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 :

$t(\text{min})$	0	3,25	8,02	12,18	17,3	24,55	33,0	43,0	55,08	68,05	90,1	119
$p_B(\text{bar})$	0,843	0,807	0,756	0,715	0,670	0,615	0,565	0,520	0,465	0,423	0,366	0,311

- 1) 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.
- 2) Montrer que les résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2. Déterminer alors la constante de vitesse à cette température.
- 3) Déterminer le temps de demi-réaction du système précédent.
- 4) 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.

☆☆ II Utilisation de la méthode différentielle

La réaction étudiée est l'oxydation des ions iodure par les ions ferriques Fe(III). Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les couples I_2/I^- et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 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 p l'ordre partiel par rapport aux ions fer (III) et q 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 p et de q) ?
- 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 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.

$t(\text{s})$	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 $\left. \frac{dx}{dt} \right|_0$.

- 5) Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de $\left. \frac{dx}{dt} \right|_0$ pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

$c_0 = [\text{I}^-]_0$	$(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	2	2	2	6	6	8
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	$(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	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 p et q , 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 :

$$\text{« expression en } (x, c_0) = \text{expression en } (k, t) \text{ »}$$

En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction τ et la concentration c_0 .

★★ III Méthode des vitesses initiales

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



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
$[\text{A}]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,470	0,470	0,470	0,313
$[\text{B}]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,235	0,328	0,448	0,448
v_0 ($10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$)	15,7	30,6	57,1	38,0

- On désigne par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène (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 $[\text{A}](t)$, puis la résoudre.