

TD application : Cinétique des transformations



I Pour s'échauffer

I/A Énergie d'activation et constante de vitesse

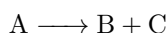
On considère la conversion du cyclopropane en propène. On a relevé les constantes de vitesse suivantes en fonction de la température :

$T(K)$	750	800	850	900
$k(s^{-1})$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$	0,26

- En observant l'unité de k , quel est l'ordre de la loi de vitesse de cette réaction par rapport au cyclopropane ?
- Quelle est la régression linéaire à effectuer pour déterminer l'énergie d'activation ? L'effectuer sur votre calculatrice (cf. [fiche 05 sur Cahier de Prépa](#)) ou sur Python (cf. les différents **Capytale**). Vous donnerez les valeurs de l'ordonnée à l'origine et du coefficient directeur **avec leurs unités**.
- En utilisant la régression calculée précédemment, quelle doit être la valeur de la constante de vitesse à 500 °C ?

I/B Utilisation du temps de demi-réaction

Soit la réaction

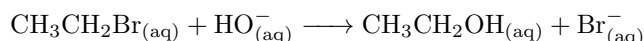


- Déterminer son ordre sachant que lorsqu'on **multiplie par 10 la concentration** initiale de A, on **divise le temps de demi-réaction par 10**.



II Étude d'un mélange stœchiométrique

On étudie à 25 °C l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; 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 .

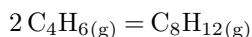
$c_0(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}(\text{min})$	1100	445	220	150	110

- Démontrer que ces données sont **compatibles** avec une réaction d'ordre partiel 1 par rapport à **chacun des réactifs**, en écrivant $c(t)$ leur concentration à l'instant t . On trouvera pour cela une régression linéaire à tracer sur $\tau_{1/2}$ dont la variable doit être reliée aux concentrations c_0 .
- Déterminer la constante de vitesse de la réaction. L'exprimer en $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$.



III Méthode intégrale en manométrie

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

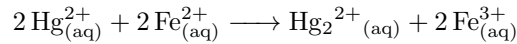
- 1 Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale $p_{B,0}$ et de la température T suffit pour calculer la concentration initiale $c_{B,0}$ en buta-1,3-diène. Faire l'application numérique.
- 2 Pour simplifier les écritures, on notera $X = C_4H_6$. Montrer 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.

TD entraînement : Cinétique des transformations



I Méthodes intégrales en situations particulières

On considère la réaction suivante :



- 1 On considère que la réaction est d'ordre partiel p par rapport à Fe^{2+} et q par rapport à Hg^{2+} , et $m = p + q$ l'ordre global de la réaction. Écrire l'expression de la vitesse de réaction.

On suit deux expériences à 80 °C par spectrophotométrie. On définit $\alpha(t) = \frac{[\text{Hg}^{2+}](t)}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$, avec $[\text{Hg}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_{01}$ dans la première expérience et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_{02}$ dans la seconde.

I/A Expérience 1

Expérience 1

$$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Hg}^{2+}]_{01} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

t (10^5 s)	0,0	1,0	2,0	3,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

- 2 Dans quelle situation particulière se trouve-t-on dans l'expérience 1 ? Ré-exprimer alors la loi de vitesse $v_1(t)$ sous la forme

$$v_1(t) = k_{\text{app},1} \cdot \alpha^m(t)$$

avec $k_{\text{app},1}$ une constante à exprimer en fonction de k , $[\text{Hg}^{2+}]_{01}$ et l'ordre global m .

- 3 En rappelant le lien entre la vitesse de réaction et la variation de la concentration $[\text{Hg}^{2+}]$, écrire l'équation différentielle vérifiée par $\alpha(t)$ sous la forme

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_t + K_1 \alpha^m(t) = 0$$

avec K_1 une constante à exprimer en fonction de $k_{\text{app},1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_{01}$.

- 4 Par analogie avec le cours et la méthode intégrale selon l'ordre sur une réaction, donner sans démonstration la solution de l'équation différentielle ainsi la régression linéaire à tracer pour chaque possible valeur de m parmi 0, 1 et 2.

- 5 On a tracé les trois régressions linéaires possibles pour l'expérience 1, voir Figure TM3.1. Laquelle est correcte ? Justifier. En déduire l'ordre global m de la réaction.

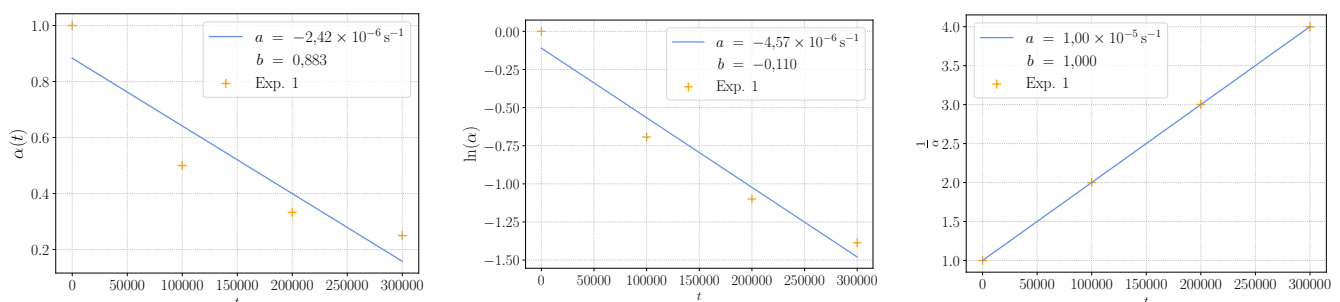


FIGURE TM3.1

- 6 Déterminer la constante de vitesse apparente $k_{\text{app},1}$ puis la constante de vitesse k de la réaction.

I/B Expérience 2

Expérience 2

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

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

- 7 Dans quelle situation particulière se trouve-t-on dans l'expérience 2 ? Ré-exprimer alors la loi de vitesse $v_2(t)$ sous la forme

$$v_2(t) = k_{\text{app},2} \cdot \alpha^q(t)$$

avec $k_{\text{app},2}$ une constante à exprimer en fonction de k , $[\text{Fe}^{2+}]_0$, $[\text{Hg}^{2+}]_{02}$ et les ordres partiels p et q .

- 8 Rappeler l'expression de $k_{\text{app},1}$ de l'expérience 1. En observant la relation entre $[\text{Hg}^{2+}]_{01}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_{02}$ avec $[\text{Fe}^{2+}]_0$, réécrire $k_{\text{app},1}$ et $k_{\text{app},2}$ en fonction de k , $[\text{Fe}^{2+}]_0$, p et q .

- 9 En rappelant le lien entre la vitesse de réaction et la variation de la concentration $[\text{Hg}^{2+}]$, écrire l'équation différentielle vérifiée par $\alpha(t)$ sous la forme

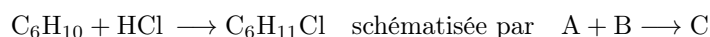
$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_t + K_2 \alpha^q(t) = 0$$

avec K_2 une constante à exprimer en fonction de $k_{\text{app},2}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_{02}$.

- 10 Résoudre cette équation différentielle dans le cas particulier $q = 1$ et en déduire la régression linéaire à tracer pour vérifier cette hypothèse.
- 11 Réaliser la régression pour valider l'hypothèse $q = 1$. En déduire p , puis la valeur de $k_{\text{app},2}$ et enfin la valeur de k . Vérifier que la valeur trouvée est cohérente avec celle de l'expérience 1.

II 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

- 1 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 .
- 2 Déterminer p .
- 3 Déterminer q ; en déduire l'ordre global de la réaction.
- 4 Calculer la constante cinétique de la réaction.
- 5 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.



III Oxydation des ions iodure par ions ferriques

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 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.
- 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 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.

Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous. x est la concentration 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

- 4 Soit $r(t) = \frac{x(t)}{t}$. Relier cette grandeur à la vitesse de la réaction pour $t \rightarrow 0$. Pourquoi diminue-t-elle en cours de réaction? Représenter graphiquement r en fonction de t à partir du tableau ci-dessus, avec en abscisse $t \in [0 ; 300] s$; en déduire une estimation de la valeur initiale $v_0 = \left. \frac{dx}{dt} \right|_0$.
- 5 Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales $v_0 = \left. \frac{dx}{dt} \right|_0$ pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques 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 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 :

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

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