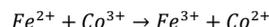


TD révision : Cinétique chimique

Ex1 : Suivi cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction – méthode intégrale

Soit la réaction d'oxydoréduction :



On mélange, à 25°C, $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'ion Fe^{2+} à $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'ion Co^{3+} à $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On détermine expérimentalement $C = [Fe^{2+}]$ en fonction du temps.

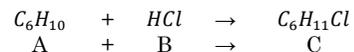
$t \text{ (s)}$	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0	120,0
$10^4 \times C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86

- Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre global 2. En déduire la valeur de k .
- Comment aurait-on pu déterminer les ordres partiels ?

Réponse : $1/C = f(t)$ donne $a = 80,2 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$; $b = 2,00 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$

Ex 2 : Méthode des vitesses initiales

Le chlorure d'hydrogène B s'additionne sur le cyclohexène A en donnant le chlorocyclohexane C selon la réaction :



La chromatographie en phase gazeuse permet de connaître à tout instant les proportions relatives en cyclohexène A et en chlorocyclohexane C et par conséquent d'étudier la cinétique de cette réaction.

Le tableau ci-dessous rassemble les diverses valeurs de la vitesse initiale v_0 mesurée en fonction des concentrations initiales respectives a_0 et b_0 des réactifs A et B, lors d'une série d'expériences effectuées à 25°C, le volume réactionnel étant maintenu constant.

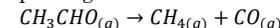
Exp.	$a_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$b_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$10^6 \times v_0 \text{ (mol.L}^{-1}.s^{-1}\text{)}$
1	0,587	0,294	30,8
2	0,587	0,336	40,2
3	0,587	0,410	59,8
4	0,587	0,560	111,6
5	0,391	0,560	74,3
6	0,196	0,560	37,2

- Déterminer l'ordre partiel initial p de la réaction par rapport au cyclohexène A ainsi que l'ordre partiel initial q de la réaction par rapport au chlorure d'hydrogène B. On effectuera une résolution graphique. Quel est l'ordre global initial de cette réaction d'addition ? En déduire la valeur de la constante de vitesse k à 25°C.
- Etant donné un mélange équimolaire de cyclohexène A et de chlorure d'hydrogène B, établir l'équation de vitesse de la réaction en fonction de la constante de vitesse k , de a_0 et de x (avancement volumique de la réaction au temps t).
- En déduire l'expression du temps de demi-réaction. Calculer ce temps à 25°C pour $a_0 = 0,587 \text{ mol.L}^{-1}$.

Réponse : $p = 1$; $q = 2$; $t_{1/2} = 7,18 \cdot 10^6 \text{ s}$.

Ex 3 : Suivi manométrique – méthode intégrale

Dans un réacteur de volume constant V , on introduit de l'éthanal pur qui se décompose selon la transformation (supposée totale) en phase gaz :



La pression P du mélange gazeux maintenu à 477°C est mesurée au cours du temps.

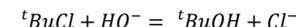
$t \text{ (min)}$	0	4,0	9,0	14,0	20,0	26,5	34,0	42,5	53,0
$P \text{ (hPa)}$	283	297	312	326	340	354	368	382	397

- Montrer que les résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 2. Calculer le temps de demi-réaction.
- Calculer le temps de demi-réaction si la même quantité d'éthanal était introduite dans un réacteur de volume $2V$ à 477°C.

Réponse : 1. $t_{1/2} = 78,9 \text{ min}$; 2. $t'_{1/2} = 158 \text{ min}$

Ex 4 : Suivi chimique par méthode intégrale

On étudie l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane en présence de soude, en milieu eau-éthanol. Le bilan est :



Pour cela, on part d'un mélange à $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en ${}^t\text{BuCl}$ et à $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en $NaOH$. On obtient les résultats expérimentaux suivants :

$t \text{ (heures)}$	1	2	3	4	5	6	7
${}^t\text{BuCl en mol.L}^{-1}$	0,0865	0,0748	0,0647	0,056	0,0484	0,0419	0,0362

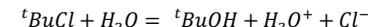
En outre, la même expérience menée à partir d'une solution à $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ de ${}^t\text{BuCl}$ et de à $2.C_0 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaOH$ conduit aux mêmes résultats.

- Déterminer l'ordre partiel par rapport à HO^- et montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec un ordre 1 pour ${}^t\text{BuCl}$.
- Calculer la constante de vitesse et le temps de demi réaction.

Réponse : 2) $k = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $t_{1/2} = 1,72 \cdot 10^4 \text{ s}$.

Ex 5 : Suivi conductimétrique

Mis en solution dans l'eau, le chlorure de tertiobutyle (noté ${}^t\text{BuCl}$) s'hydrolyse selon la réaction d'équation :



La réaction est suivie par conductimétrie ; on notera λ_1^0 la conductivité molaire ionique de H_3O^+ et λ_2^0 la conductivité molaire ionique de Cl^- ; on supposera la transformation totale. Les résultats sont ensuite exploités dans un programme python.

- Comment peut-on obtenir la concentration en chlorure de tertiobutyle à un instant t en utilisant la conductivité à l'instant t σ_t et la conductivité finale σ_∞ .
- Expliquer le rôle des lignes 8 à 10 et des lignes 11 à 12 du programme python.
- Compléter les pointillés de la ligne 17.
- Relever la valeur de v à $t = 2,0 \text{ min}$.
- Donner en justifiant l'ordre de la réaction.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2
3 # Tableau des valeurs expérimentales de la concentration en tBuCl au cours du
  temps
4 C_tBuCl = [ 8.97e-3 , 5.12e-3 , 2.91e-3 , 1.64e-3 , 9.15e-4 , 5.16e-4 , 2.58e-4 ,
5 1.17e-4 , 4.69e-5 ] # mol/L
6 t = [ 0.0 , 1.0 , 2.0 , 3.0 , 4.0 , 5.0 , 6.0 , 7.0 , 8.0 ] # min
7
8 v = []
9 for i in range(1, len(t) - 1):
10     v.append((C_tBuCl[i-1] - C_tBuCl[i+1])/(t[i+1] - t[i-1]))
11 del C_tBuCl[0]
12 del C_tBuCl[-1]
13 print(v)
14
15 plt.plot( C_tBuCl , v, 'r+')
16 plt.xlabel(" C_tBuCl (mol.L-1) ")
17 plt.ylabel(" Vitesse de ... de tBuCl (...) ")
18 plt.title(" v = f(C_tBuCl) ")
19 plt.grid()
20 plt.show()

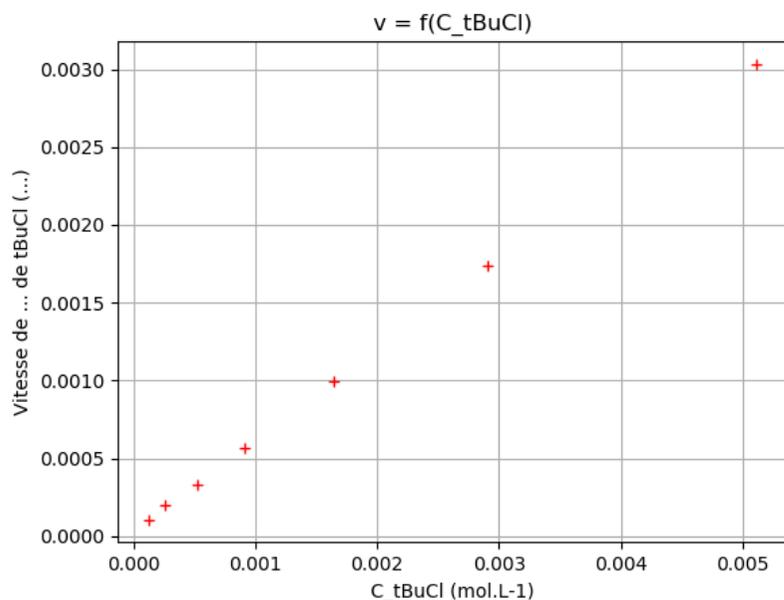
```

Après exécution du programme

```

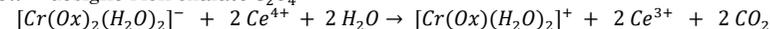
*** Console de processus distant Réinitialisée ***
[0.0030300000000000006, 0.0017400000000000002, 0.0009975, 0.000562,
0.0003285, 0.00019949999999999997, 0.00010549999999999999]

```



Ex 6 : Oxydation du complexe dioxalatodiaquachrome (III) par les ions cérium(IV).

Sous l'action des ions cérium (IV), le dioxalatodiaquachrome (III) se transforme selon la réaction-bilan, où Ox^{2-} désigne l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$:



La réaction a lieu en solution aqueuse.

La cinétique peut être suivie par spectrophotométrie, les coefficients d'extinction molaire ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3 des ions Ce^{4+} , $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-$ et $[Cr(Ox)(H_2O)_2]^+$ étant suffisamment différents à la longueur d'onde choisie. Le principe est de mesurer, en fonction du temps t , l'absorbance A_t d'une solution de composition initiale connue. Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés les résultats obtenus pour une solution ayant la composition initiale suivante :

Conditions initiales : $[[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-] = C_o = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Ce^{4+}] = 2 C_o = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	∞
A_t	0,632	0,600	0,573	0,525	0,480	0,446	0,110

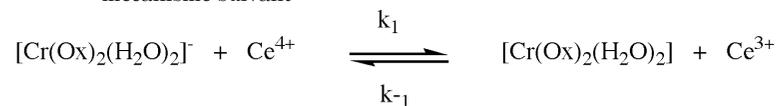
1. En supposant la réaction du premier ordre par rapport à chaque réactif, établir la relation existant entre $[[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-]$, C_o , k et le temps.
2. En déduire une relation entre A_t , A_o , A_∞ , C_o , t et la constante de vitesse k .
3. Quelle courbe faut-il tracer pour montrer que les résultats fournis s'accordent avec cette hypothèse ? Déduire de cette courbe la valeur de k .

Les résultats précédents ont été obtenus en milieu acide. En milieu moins acide, la vitesse de la réaction doit se mettre sous la forme :

$$v = \frac{k' \cdot [[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-] \cdot [Ce^{4+}]^2}{k'' \cdot [Ce^{3+}] + k''' \cdot [Ce^{4+}]}$$

où k' , k'' et k''' sont des constantes qui dépendent du pH.

4. Comment peut-on qualifier le rôle de Ce^{3+} joué dans la cinétique de la réaction ?
5. A quelle condition peut-on appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.) à une espèce ?
6. En utilisant l'A.E.Q.S. montrer que la loi de vitesse ci-dessus peut être interprétée par le mécanisme suivant :



Exprimer k' , k'' et k''' en fonction de k_1 , k_{-1} et k_2 .

Ex 7 : Décomposition thermique du DMSO

A haute température (340 °C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme :



Dans le tableau ci-dessous la vitesse initiale v_o de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_o = k \cdot [DMSO]_o^\alpha$; on cherche à déterminer l'ordre initial α de la réaction.

$10^3 \cdot [DMSO]_o \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 \cdot v_o \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

- Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_o .
- Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de α ? A l'aide d'une régression linéaire, déterminer alors l'ordre initial de la réaction et la constante de vitesse k .

Pour décrire la réaction de décomposition thermique du DMSO, le schéma réactionnel suivant a été proposé :



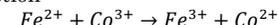
- En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels $CH_3\cdot$ et $\cdot CH_2SOCH_3$, montrer que :

$$[\cdot CH_2SOCH_3] = \frac{k_1 [CH_3SOCH_3]}{2k_4 [CH_3\cdot]}$$

- La vitesse v de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane. En négligeant la vitesse de la réaction de terminaison devant celle des étapes de propagation, donner l'expression de v .
- La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel. Ce résultat est-il en accord avec l'étude expérimentale ?
- Donner l'expression de l'énergie d'activation globale en fonction des énergies d'activation des processus élémentaires.

Ex 8 : Etude d'une réaction d'oxydoréduction

On étudie la réaction d'oxydoréduction :



La loi de vitesse est de la forme : $v = k \cdot [Co^{3+}]^\alpha \cdot [Fe^{2+}]^\beta$

Détermination des ordres partiels

Expérience I (à 25°C) : on détermine le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales C_o des réactifs qui sont en proportions stœchiométriques.

$[Fe^{2+}]_o = [Co^{3+}]_o = C_o$					
$C_o \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$t_{1/2} \text{ (min)}$	21,7	25,0	38,3	61,7	173,3

Expérience II (à 25°C) : on détermine la vitesse initiale de la réaction v_o pour différentes concentrations initiales de Co^{3+} .

$[Fe^{2+}]_o = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$						
$[Co^{3+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$
$v_o \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$223 \cdot 10^{-6}$	$154 \cdot 10^{-6}$	$118 \cdot 10^{-6}$	$95 \cdot 10^{-6}$	$80 \cdot 10^{-6}$	$69 \cdot 10^{-6}$

- A partir des résultats expérimentaux de l'expérience I, montrer que l'ordre global n vaut 2. On attend une résolution graphique.
- A partir des résultats expérimentaux de l'expérience II, déterminer la valeur de α . On effectuera une résolution graphique. Indiquer la valeur de β .
- Déterminer pour chaque expérience la constante de vitesse k de la réaction. Vérifier si les résultats concordent.

Influence du pH

On réalise une troisième expérience pour étudier l'influence du pH sur la vitesse de réaction. On mesure la vitesse initiale v_o de la réaction pour différents pH, la concentration C_o des réactifs étant fixée. Les réactifs sont en proportions stœchiométriques :

$$[Fe^{2+}]_o = [Co^{3+}]_o = C_o \text{ avec } C_o = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Expérience III (à 25°C) :

pH	0	1,5	1,8	2,3
$v_o \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$16,7 \cdot 10^{-6}$	$29,3 \cdot 10^{-6}$	$83,8 \cdot 10^{-6}$

On montre que k varie selon une loi du type :

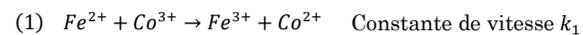
$$k = a + b \cdot [H^+]^\gamma$$

- Montrer à l'aide de l'expérience III que $\gamma = -1$. On attend une résolution graphique. Indiquez les valeurs de a et de b .
- A quel pH a-t-on réalisé les expériences I et II ?

Étude d'un mécanisme

Pour justifier la variation de k avec le pH du milieu, on propose un modèle où deux mécanismes réactionnels interviennent simultanément.

Mécanisme (a) :



Mécanisme (b) :

(2) $Co^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^{2+} + H^+$	Equilibre rapide de constante d'équilibre K_2
(3) $CoOH^{2+} + Fe^{2+} \xrightarrow{k_3} CoOH^+ + Fe^{3+}$	Étape lente de constante de vitesse k_3
(4) $CoOH^+ + H^+ \xrightarrow{k_4} Co^{2+} + H_2O$	Étape rapide de constante de vitesse k_4

- Exprimer la vitesse d'apparition de Fe^{3+} à partir du mécanisme (a).
- Exprimer la vitesse d'apparition de Fe^{3+} à partir du mécanisme (b) en fonction, entre autres, de la constante d'équilibre K_2 .
- Exprimer la vitesse d'apparition de Fe^{3+} en tenant compte du fait que les deux mécanismes interviennent simultanément.
- Montrer que le modèle envisagé rend compte des résultats expérimentaux.
- Donner les expressions des constantes de vitesses k_1 et k_3 en fonction de a, b et K_2 .