

Révisions 1 : cinétique

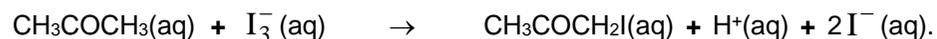
Il existe 7 types d'exercice de cinétique

- Cinétique formelle en réacteur fermé ou comment déterminer la cinétique d'une réaction à l'aide de valeurs expérimentales :
 - o En solution aqueuse (Ex 1,5)
 - o En phase gazeuse (Ex 2)
 - o Déterminer l'Ea (connaître la loi d'Arrhenius) (Ex 3)
- Mécanisme réactionnel
 - o Avec AEQS (Ex 1, 2,3)
 - o Avec pré-équilibre rapide (Ex 1, 3)
- Cinétique en réacteur ouvert (Ex 4)
- Cinétique enzymatique : le modèle de Michaelis-Menten : (cf. DM 6)

Ne pas oublier les CN (cf. DMn°1)

Exercice 1 : Etude cinétique d'une réaction mettant en jeu les ions triiodure

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone, menée en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique et d'équation suivante :



On suppose que la loi expérimentale de vitesse de cette réaction est de la forme :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [\text{I}_3^-]^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma.$$

On mène trois expériences en vue de la détermination expérimentale, entre autre, des ordres partiels α , β et γ . On cherchera, dans la suite du problème, à ne déterminer que les valeurs de ces ordres partiels.

Expérience a :

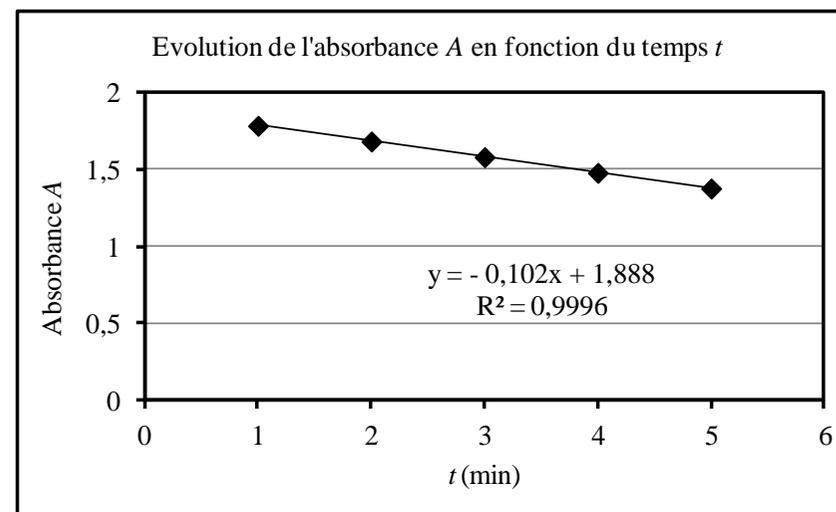
On prépare 200,0 mL d'une solution aqueuse acide de propanone à partir :

- de 20,0 mL de propanone pure ;
- de 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 , de concentration molaire 1,0 mol.L⁻¹, considéré comme un diacide fort dans l'eau ;
- d'une quantité d'eau distillée nécessaire pour compléter à 200,0 mL.

A l'instant $t = 0$ est ajouté, à ces 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone, 1,0 mL d'une solution aqueuse de triiodure de potassium KI_3 , de concentration molaire 1,0.10⁻² mol.L⁻¹.

On suit, en fonction du temps t , l'évolution de la concentration en ions triiodure I_3^- par mesure d'absorbance A , en se plaçant à une longueur d'onde particulière où seuls ces ions absorbent.

Pour l'**expérience a**, la représentation graphique de l'évolution de l'absorbance A en fonction du temps t est modélisée par une droite d'équation $y = -0,102x + 1,888$ représentée ci-dessous :



Expérience b :

La quantité de propanone est doublée par rapport à celle de l'**expérience a**, les autres quantités restant inchangées.

Expérience c :

La quantité d'acide sulfurique est doublée par rapport à celle de l'**expérience a**, les autres quantités restant inchangées.

Pour les **expériences b** et **c**, l'allure des courbes représentatives de l'évolution de l'absorbance A en fonction du temps t est semblable à celle de l'**expérience a**. L'équation de la courbe de modélisation est néanmoins différente pour ces deux **expériences b** et **c**. Elle a pour expression :

Révisions 1 : cinétique

2.2.3.1 Quelle est la nature des intermédiaires réactionnels ?

2.2.3.2 Quel est le type du mécanisme proposé ? Justifier la réponse.

2.2.3.3 Reconnaître la nature des différents actes élémentaires qui interviennent dans ce mécanisme.

2.2.3.4 Dans quelles conditions l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) peut-elle être appliquée à des intermédiaires réactionnels ?

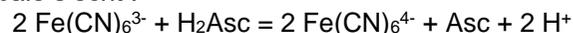
2.2.3.5 L'AEQS peut effectivement être utilisée dans ce cas. Montrer que la vitesse de la réaction est alors définie sans ambiguïté et établir son expression. Est-elle en accord avec les résultats expérimentaux ?

2.2.3.6 Établir une expression approchée de la constante de vitesse en considérant que les étapes (2) et (3) sont beaucoup plus faciles que les étapes (1) et (4). En déduire une expression de l'énergie d'activation en fonction des énergies potentielles d'activation E_{pai} des différents actes élémentaires.

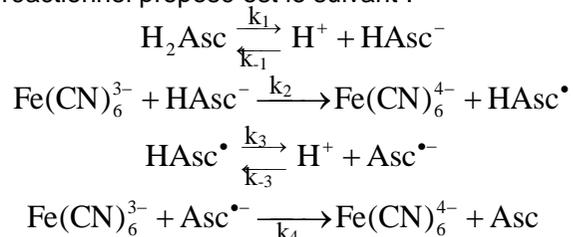
Exercice 3 : Cinétique chimique d'oxydation de l'acide ascorbique

On étudie la cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C) noté H_2Asc en milieu acide par l'ion complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

La réaction globale s'écrit :



Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



1. Justifier pourquoi la réaction globale précédente ne peut pas décrire un acte élémentaire.

2. Déterminer l'expression littérale de la constante de première acidité K_a de l'acide ascorbique en fonction des constantes de vitesse du problème.

3. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à HAsc^\bullet et $\text{Asc}^{\bullet-}$, exprimer la loi de vitesse v de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction notamment des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, H_2Asc et H^+ .

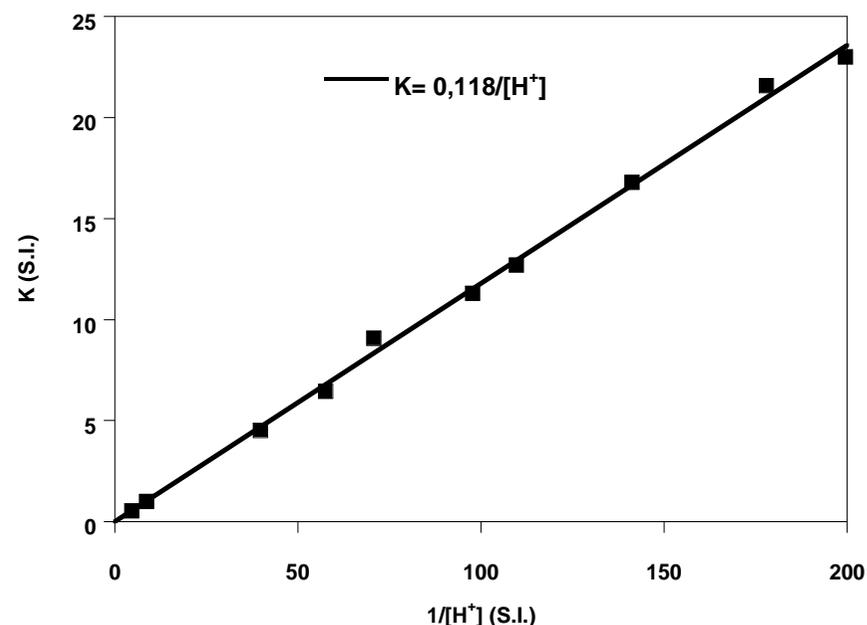
4. Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type $v = K[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{H}_2\text{Asc}]$. Indiquer les conditions opératoires qui permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, donner l'expression littérale de K .

5. La constante k_2 a été déterminée à diverses températures. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

T(K)	293	298	303
k_2 (S.I.)	$8,6 \cdot 10^2$	$10,0 \cdot 10^2$	$11,6 \cdot 10^2$

Quelle est l'unité de k_2 dans le système international SI ? De quelle loi, dont on précisera l'expression générale et les grandeurs caractéristiques, témoignent vraisemblablement les évolutions constatées ?

6. L'oxydation de l'acide ascorbique a été réalisée à température constante $T = 298 \text{ K}$ dans divers tampons pH. Les résultats sont représentés dans le graphique ci-dessous.

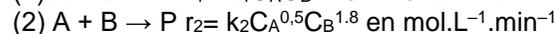


Déduire de ces expériences la valeur de la constante de première acidité K_a de l'acide ascorbique.

Révisions 1 : cinétique

Exercice 4 : réactions concurrentes en réacteur ouvert

On dispose de deux courants de matière constitués des deux corps purs A et B en phase liquide, à des débits d'entrée $Q_{A,e} = Q_{B,e} = 5.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, et à des concentrations $C_{A,e} = C_{B,e} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ces composés sont susceptibles de réagir selon les 2 réactions suivantes :



On a $k_1 = 5,0 \text{ unité}^1$ et $k_2 = 1.0 \text{ unités}^2$

On désire produire en réacteur ouvert une quantité maximale de R pour un taux de conversion en A et en B de 90%. Le volume réactionnel V est supposé constant. Le réacteur est ouvert parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent avec des débits volumiques Q d'entrée et de sortie égaux.

1. Donner les unités de k_1 et k_2 .
2. Effectuer un bilan de matière instantané sur A.
3. Calculer le volume V nécessaire pour obtenir le taux de conversion voulu.
4. Déterminer le débit molaire en P et en R à la sortie. Conclure, en déterminant la sélectivité de la réaction 1 : S correspond au rapport de nombre de moles de produit désiré formé par rapport au nombre de moles consommées du réactif limitant.

EXERCICE 5 : QUESTION OUVERTE ***

On étudiera la cinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle en présence de soude selon : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Les concentrations initiales en ester et en soude sont égales à $C_0 = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

On suit la réaction par conductimétrie, on trouve les mesures suivantes :

t (min)	2	4	6	8	10	12	infini
G (mS)	3,47	3,16	2,96	2,82	2,71	2,63	2,1

Montrer que l'ordre global est 2 et calculer la constante de vitesse.