TD C2 | Chimie

Cinétique chimique

Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence Creative Commons “Attribution – Pas d’utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International”.

exercice à préparer à la maison avant le TD ;
exercice classique / important ; à maîtriser pour les concours ;
niveau de difficulté de l’exercice.

Maîtriser son cours

Exercice 1 : Unité de la constante de vitesse

Soit une réaction avec un seul réactif. La réaction admet un ordre α.

1. Pour $\alpha = 0$, déterminer l’unité dans le système international de la constante de vitesse k.
2. Même question pour $\alpha = 1$.
3. Même question pour $\alpha = 2$.

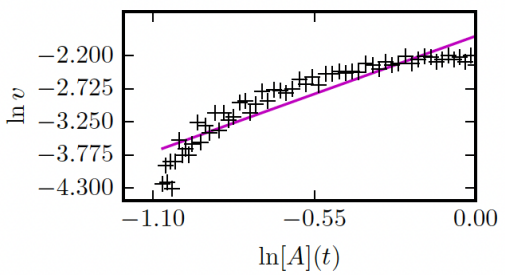
Exercice 2 : Analyse de courbes

On simule numériquement des réactions du type $A_{(aq)} + B_{(aq)} \longrightarrow$ produits.

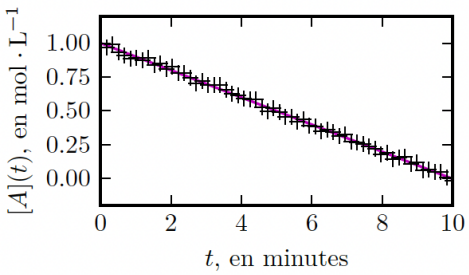
La concentration initiale en espèce A vaut toujours $[A]_0 = 1{,}0\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$. Elle est « mesurée » en continu au cours de la réaction et donne lieu aux courbes ci-dessous.

Que peut-on dire sur l’ordre de la réaction dans les différents cas ?

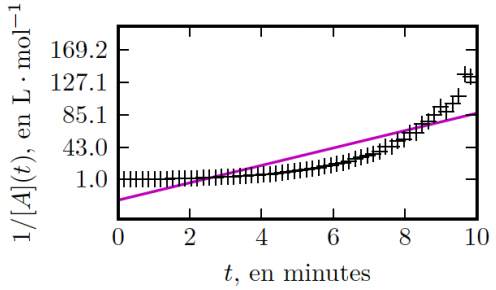
1 - B est le solvant.



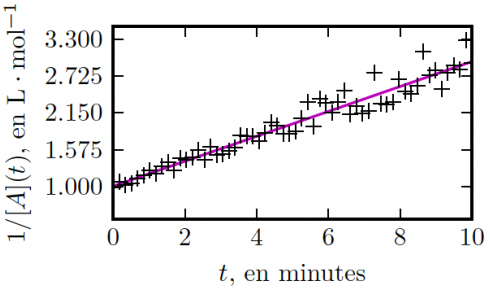
2 - $[B]_0 = [A]_0$.



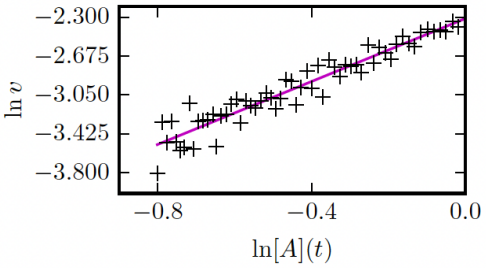
3 - $[B]_0 = 20\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$



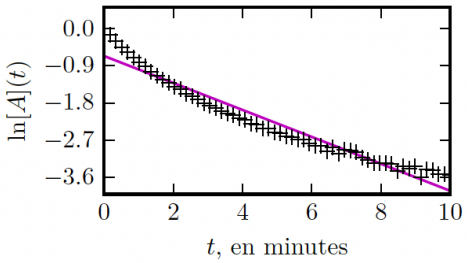
4 - B est le solvant.



5 - $[B]_0 = [A]_0$.



6 - Un système extérieur impose $[B]$ constante.



Exercice 3 : Cinétique en phase aqueuse

d'après M. Melzani

On étudie la réaction suivante, qui a lieu dans un réacteur fermé :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + I^-_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + \frac{1}{2} I_{2(aq)}$$

Il s'agit d'une réaction quasi-totale. On note ξ son avancement, V_0 le volume totale de la solution (constant). On suppose que cette réaction admet un ordre.

1 Traduire l'hypothèse "cette réaction admet un ordre" par une relation donnant la vitesse volumique.

On réalise une première série d'expériences en partant de la même valeur $[I^-]_0 = 3{,}45\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$, à 25 °C, mais avec différentes valeurs initiales pour $[Fe^{3+}]$. On suit la réaction par mesure d'absorbance, ce qui est possible ici car le diiode est la seule espèce colorée. On mesure alors la vitesse volumique initiale de la réaction v_0.

$[Fe^{3+}]_0$ (mol/L)	1,42	7,51	17,31	24,21
v_0 (mol/L/s)	0,15	0,79	1,82	2,54

2 Montrer qu'on a théoriquement une relation du type $\ln(v_0) = A + p\ln([Fe^{3+}]_0)$, où p est l'ordre partiel en Fe^{3+}, et A une constante pour la série d'expériences considérée.

3 Quelle grandeur en fonction de quelle grandeur faut-il tracer pour déterminer p à l'aide d'une régression linéaire ? Effectuer cette régression (à la calculatrice ou sur papier) et donner la valeur de p.

Une étude préalable (avec la méthode différentielle) indique que l'ordre partiel en I^- est $q = 2$. On veut confirmer ceci par une étude des temps de demi réaction.

On réalise donc une autre série d'expériences en partant de la même valeur $[Fe^{3+}]_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol/L}$, à 25 °C, mais avec différentes valeurs initiales pour $[I^-]$. On a à chaque fois $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$.

On détermine cette fois le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

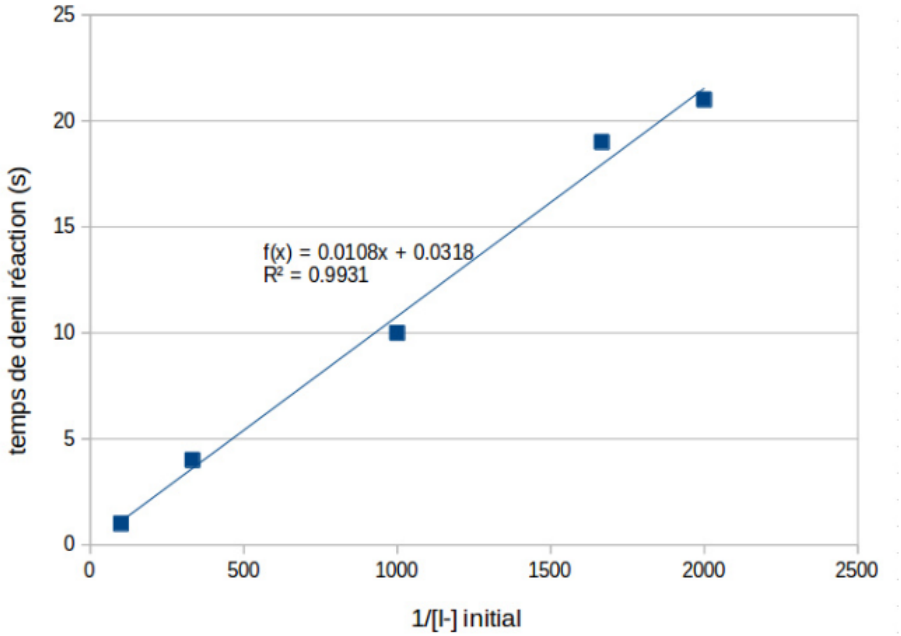
4 Quelle hypothèse peut-on effectuer suite au fait que $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$?

On écrit la vitesse de réaction sous la forme $v = k_0[I^-]^2$.

5 En déduire une équation différentielle portant sur $[I^-](t)$, puis l'expression de $[I^-](t)$.

6 En déduire l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k_0 et de $[I^-]_0$.

Le graphique ci-dessous est le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $\frac{1}{[I^-]_0}$ pour chacune des expériences.



7 Conclure sur l'ordre partiel en I^-. En déduire également la valeur de la constante de vitesse k de la réaction.

Exercice 4 : Décomposition du peroxodisulfate

d'après E. Thibierge

Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse, car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfates SO_4^{2-}, ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25 °C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10{,}0\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à $80\,°\text{C}$.

t (min)	0	50	100	150	200	250
C (mmol L^{-1})	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140\,\text{kJ mol}^{-1}$.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$.

1 Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxodisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?

2 Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à $80\,°\text{C}$ alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25 °C ?

3 Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.

4 Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1 % ?

5 Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

Exercice 5 : Cinétique du saccharose

d'après E. Thibierge

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à $pH = 5,0$. Cette solution tampon permet à la concentration en ions H_3O^+ de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation :

$$S_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow G_{(aq)} + F_{(aq)}$$

S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ (mol L^{-1})	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

1 En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S.

2 Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} en précisant son unité.

3 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur dans ces conditions.

Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à $pH = 3,8$, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente $k_{\text{app},0} = 2{,}22 \times 10^{-2}\,\text{min}^{-1}$.

4 En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium H_3O^+.

5 Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction et préciser son unité.