Chimie | Chapitre 2 | Correction TD (C2)

Exercice n°1 • Décomposition du pentaoxyde de diazote *cours*

1) On a :

$$P_{N_2O_5} \cdot V = n_{N_2O_5} \cdot RT \quad \Rightarrow \quad \boxed{[N_2O_5] = \frac{P_{N_2O_5}}{RT}}$$

2) On suppose que la réaction est d'ordre 1. Dans ce cas :

$$v = -\frac{d\,[N_2O_5]}{dt} = k\ [N_2O_5] \quad \Rightarrow \quad \boxed{-\frac{dP_{N_2O_5}}{dt} = k\ P_{N_2O_5}}$$

Ainsi,

$$P_{N_2O_5}(t) = P_{N_2O_5}(0)\ e^{-kt}$$

3) On a :

$$\boxed{\ln\left(\frac{P_{N_2O_5}(t)}{P_{N_2O_5}(0)}\right) = -kt}$$

À la calculatrice, on effectue la régression linéaire $y = ax+b$, avec : $y = \ln\left(\frac{P_{N_2O_5}(t)}{P_{N_2O_5}(0)}\right)$ et $x = t$. La droite de régression modélise bien le nuage de points expérimentaux, le modèle affine est donc validé.

On obtient : $a = -0,029645$ et $b = -6,38 \cdot 10^{-3}$. On en déduit la constante de vitesse :

$$\boxed{k = 2,96 \cdot 10^{-2}\ \text{min}^{-1}}$$

Exercice n°2 • Décomposition de l'anion peroxodisulfate ★⯪☆

1) Pour une cinétique d'ordre 1 :

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc(t) \quad \Rightarrow \quad \boxed{c(t) = c_0\ e^{-kt}}$$

2) On a alors :

$$\frac{c(t+\Delta t)}{c(t)} = e^{-k\cdot\Delta t} = cte$$

Comme les données expérimentales sont prises à des intervalles de temps $\Delta t = 50$ min réguliers, on vérifie qu'on a d'un point à l'autre $\boxed{c_{i+1}/c_i = 0,78 = cte}$. On est bien en présence d'une cinétique d'ordre 1.

3) On trace : $\ln(c(t)\,/c_0) = -kt$ en fonction du temps, on obtient par régression linéaire une droite dont l'opposée de la pente vaut : $\boxed{k = 5,01 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}}$.

4) On a : $k_T = A\ e^{-\mathcal{E}_a/RT}$, et donc :

$$k_{25} = k_{80}\ e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{R}\left(\frac{1}{T_{25}}-\frac{1}{T_{80}}\right)} = 7,50 \cdot 10^{-7}\ \text{min}^{-1}$$

Ainsi, pour avoir $c = 0,99 \times c_0$, on doit avoir : $\boxed{\tau = 1,33 \cdot 10^4\ \text{min} = 9,30\ \text{jours}}$.

5) Pour une cinétique du premier ordre, les temps caractéristiques de réaction ne dépendent pas de la concentration initiale. La durée sera donc inchangée.

Exercice n°3 • Dismutation des ions hypochlorite ★⯪☆

1) On a :

$$v = -\frac{d\left[ClO^-\right]}{dt} = -k\left[ClO^-\right]^2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left[ClO^-\right](t) = \frac{c_0}{1+kc_0t}}$$

2) On aura $\left[ClO^-\right](t) = 0,7 \cdot c_0$ pour $kc_0t_{343} = 0,43$, soit $t_{343} = 1,38 \cdot 10^3$ s $= 23$ min.

3) À $T = 363$ K, la constante de vitesse vaut :

$$k_{363} = k_{343}\ e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{R}\left(\frac{1}{363}-\frac{1}{343}\right)} = 7,69 \cdot 10^{-3}\ \text{mol·L·s}^{-1}$$

On en déduit : $\boxed{t_{363} = 9,3\ \text{min}}$.

Exercice n°4 • Substitution sur le bromoéthane ★⯪☆

1) On vérifie que le produit $(t)_{1/2}\ c_0$ est pratiquement constant, caractéristique d'une cinétique d'ordre 2 . Ceci est bien compatible avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs s'ils sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

2) On aura plus précisément $t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$. On en déduit :

$$\boxed{k = \frac{1}{t_{1/2}c_0} = 1,5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}^{-1}\text{·L·s}^{-1}}$$

3) D'après la loi d'Arrhenius : $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{\mathcal{E}_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$. Ainsi :

$$\boxed{t_{1/2}(T_2) = \frac{1}{k_{T_2} c_0} = t_{1/2}(T_1) \cdot e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = 39,7 \text{ min}}$$

Exercice n°5 • Conversion cyclopropane en propène ★⯪☆

1) On rappelle la loi d'Arrhenius :

$$k = A\, e^{-\mathcal{E}_a/RT} \quad \Rightarrow \quad \ln(k) = \ln(A) - \frac{\mathcal{E}_a}{RT}$$

À la calculatrice, on effectue la régression linéaire $y = ax + b$, avec $y = \ln(k)$ et $x = 1/RT$. La droite de régression modélise bien le nuage de points expérimentaux, le modèle affine est donc validé. On obtient : $a = -272150$ et $b = 35,0134$.

On en déduit l'énergie d'activation : $\boxed{\mathcal{E}_a = 272 \text{ kJ·mol}^{-1}}$.

2) On en déduit :

$$\boxed{k = A\, e^{-\mathcal{E}_a/RT} = 6,6 \cdot 10^{-33} \text{ s}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-25} \text{ année}^{-1}}$$

Cette réaction est inerte à température ambiante.

Exercice n°6 • Hydrolyse d'un bromure d'alkyle ★⯪☆

Expérience n°1 :

$$v_{01} = k \cdot [\text{RBr}]_{01}^{\alpha} \cdot \left[\text{HO}^-\right]_{01}^{\beta} = k \cdot 2^{\beta} \left(10^{-3}\right)^{\alpha+\beta}$$

Expérience n°2 :

$$v_{02} = k \cdot [\text{RBr}]_{02}^{\alpha} \cdot \left[\text{HO}^-\right]_{02}^{\beta} = k \cdot 2^{\alpha}\, 3^{\beta} \left(10^{-3}\right)^{\alpha+\beta}$$

Ainsi,

$$\frac{v_{02}}{v_{01}} = 2^{\alpha-\beta} \times 3^{\beta} = 3 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \alpha - \beta = 0 \\ \beta = 1 \end{cases}$$

On en déduit : $\boxed{\alpha = \beta = 1}$. Ainsi,

$$k = \frac{v_{01}}{[\text{RBr}]_{01} \cdot [\text{HO}^-]_{01}} = \frac{v_{02}}{[\text{RBr}]_{02} \cdot [\text{HO}^-]_{02}} = \boxed{6,25 \cdot 10^4 \text{ L·mol}^{-1}\text{·min}^{-1}}$$

Exercice n°7 • Décomposition du bleu brillant ★★☆

1) En tenant compte de la dilution :

$$[\text{E133}]_0 = 4,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol·L}^{-1} \ll \left[\text{ClO}^-\right]_0 = 5,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$$

La concentration en ion ClO^- va donc rester constant tout au long de la réaction. On a :

$$v = k \cdot [\text{E133}]^{\alpha} \left[\text{ClO}^-\right]^{\beta} \simeq \underbrace{k \cdot \left[\text{ClO}^-\right]^{\beta}}_{k_{app}} [\text{E133}]^{\alpha}$$

Il s'agit d'une dégénérescence de l'ordre β.

2) Pour une réaction d'ordre 1 :

$$v = -\frac{d\,[\text{E133}]}{dt} = k_{app}\,[\text{E133}] \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[\text{E133}]}{[\text{E133}]_0}\right) = -k_{app} t$$

Or, avec la loi de Beer-Lambert :

$$\ln\left(\frac{[\text{E133}]}{[\text{E133}]_0}\right) = \ln\left(\frac{A/\varepsilon\ell}{A_0/\varepsilon\ell}\right) = \boxed{\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{app} t}$$

3) Une régression linéaire donne : $\boxed{k_{app} = 0,278 \text{ min}^{-1}}$.

4) Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} = 2,5 \text{ min}}$$

5) Loi d'Arrhenius :

$$k = A\, e^{-\mathcal{E}_a/RT} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathcal{E}_a = -R\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} \ln\left(\frac{k_{app}(T_1)}{k_{app}(T_2)}\right) = 133 \text{ kJ·mol}^{-1}}$$

Exercice n°8 • Décoloration du vert de malachite ★★⯪

1) La réaction entraîne une décoloration de la solution. Elle peut donc être suivie par spectrophotométrie.

2) La loi de vitesse s'écrit :

$$\boxed{v = k \cdot \left[\text{HO}^-\right]^{\alpha} \left[\text{M}^+\right]^{\beta}}$$

3) Avec la dilution :

$$c_1 = [\text{M}^+]_0 = c_{01} \frac{20,0}{20,0+75,0+5,0} = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}$$
$$c_2 = [\text{M}^+]_0 = c_{02} \frac{5,0}{20,0+75,0+5,0} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}$$

On constate que $c_1 \ll c_2$. On peut donc considérer que la concentration en ion hydroxyde reste environ constante tout au long de la réaction. Par conséquent,

$$\boxed{v = k_{app} \cdot \left[\text{M}^+\right]^{\beta} \quad \text{avec :} \quad k_{app} = k \cdot c_2^{\alpha}}$$

4) Sur la figure, il est tracé $\ln([\text{M}^+]/c_1)$ en fonction de t. Puisque l'on obtient une droite, l'hypothèse d'un ordre 1 en M^+ est validée. En effet,

$$v = -\frac{d\,[\text{M}^+]}{dt} = k_{app} \cdot \left[\text{M}^+\right] \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[\text{M}^+]}{c_1}\right) = -k_{app}\, t$$

On en déduit alors de la régression linéaire : $\boxed{k_{app} = 3,40 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}$

5) On a :

$$k_{app} = k \cdot c_2^{\alpha} \quad \Rightarrow \quad \ln(k_{app}) = \ln(k) + \alpha \ln(c_2)$$

À la calculatrice, on effectue la régression linéaire $y = ax + b$, avec $y = \ln(k_{app})$ et $x = \ln(c_2)$. La droite de régression modélise bien le nuage de points expérimentaux, le modèle affine est donc validé. On obtient : $a = 1,024$ et $b = 2,016752$.

On en déduit l'ordre partiel : $\boxed{\alpha = 1}$.

On en déduit également la constante de vitesse : $\boxed{k = 7,5 \text{ mol}^{-1}\text{·L·min}^{-1}}$.

Exercice n°9 • Synthèse de la bromacétone ★★★

1) Dans l'expérience n°1, la concentration en ion HO^- est constante tout au long de la réaction et CH_3COCH_3 et Br_2 sont introduits dans les proportions stœchiométriques. La loi de vitesse se simplifie donc :

$$v_1 = k_{app,1} \cdot [\text{Br}_2]^{\alpha+\beta} \quad \Rightarrow \quad k_{app,1} = 0,01^{\gamma} \times k$$

Cette expérience permet donc d'étudier l'ordre $\alpha + \beta$.

2) Dans l'expérience n°2, la concentration en ion HO^- est constante tout au long de la réaction et CH_3COCH_3 et Br_2 sont introduits dans les proportions stœchiométriques. La loi de vitesse se simplifie donc :

$$v_2 = k_{app,2} \cdot [\text{Br}_2]^{\alpha+\beta} \quad \Rightarrow \quad k_{app,2} = 0,02^{\gamma} \times k = 2^{\gamma} \times k_{app,1}$$

Cette la vitesse 2 est donc égale à la vitesse 1 multipliée par un facteur 2^{γ}. On peut donc extraire γ à l'aide de ces deux expériences.

3) L'expérience 3 permet de calculer l'ordre β (et donc α également à l'aide des expériences précédentes) par dégénérescence de l'ordre partiel α. En effet, on suppose $\text{CH}_3\text{COCH}_3(t)$ au cours de la réaction. Ainsi,

$$v_3 = k_{app,3} \cdot [\text{Br}_2]^{\beta} \quad \Rightarrow \quad k_{app,3} = 0,02^{\gamma} \times k = k_{app,2}$$

4) On commence par étudier l'expérience 1. La loi de vitesse donne :

$$v_1 = -\frac{d\,[\text{Br}_2]}{dt} = k_{app,1} \cdot [\text{Br}_2]^{\alpha+\beta}$$

On fait l'hypothèse d'un ordre $\alpha + \beta = 0$. On trace alors $[\text{Br}_2]$ en fonction du temps. Ce n'est pas une droite, l'hypothèse est fausse.

On fait l'hypothèse d'un ordre $\boxed{\alpha + \beta = 1}$. À la calculatrice, on effectue la régression linéaire $y = ax + b$, avec $y = \ln([\text{Br}_2]/[\text{Br}_2]_0)$ et $x = t$. La droite de régression modélise bien le nuage de points expérimentaux, le modèle affine est donc validé. On obtient : $a = -0,009791$ et $b = -0,012204$.

On en déduit la constante de vitesse : $\boxed{k_{app,1} = 9,79 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$.

On étudie à présent l'expérience 2. On sait déjà qu'il s'agit d'un ordre $\alpha + \beta = 1$. On effectue la même régression linéaire. Cette fois, on obtient : $a = -0,019995$ et $b = 0,008941$.

On en déduit la constante de vitesse : $\boxed{k_{app,2} = 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$.

Ainsi :

$$k_{app,2} = 2^{\gamma} \times k_{app,1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\gamma = \frac{\ln(k_{app,2}/k_{app,1})}{\ln(2)} = 1}$$

On en déduit également la constante de vitesse :

$$k_{app,1} = 0,01^{\gamma} \times k \quad \Rightarrow \quad \boxed{k = \frac{k_{app,1}}{0,01} = 0,979 \text{ mol}^{-1}\text{·L·s}^{-1}}$$

On se sert finalement de l'expérience 3. On fait l'hypothèse d'un ordre $\boxed{\beta = 0}$. On trace alors $[\text{Br}_2]$ en fonction du temps. Il s'agit d'une droite, l'hypothèse est donc validée. On en déduit alors l'ordre partiel $\boxed{\alpha = 1}$.