

## Chimie | Chapitre 2 | Correction TD (C2)

### Exercice n°1 • Décomposition du pentaoxyde de diazote

cours

1) On a :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} \cdot V = n_{\text{N}_2\text{O}_5} \cdot RT \Rightarrow \boxed{[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_5}}{RT}}$$

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

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow \boxed{-\frac{dP_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = k P_{\text{N}_2\text{O}_5}}$$

Ainsi,

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5}(t) = P_{\text{N}_2\text{O}_5}(0) e^{-kt}$$

3) On a :

$$\boxed{\ln\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_5}(t)}{P_{\text{N}_2\text{O}_5}(0)}\right) = -kt}$$

À la calculatrice, on effectue la régression linéaire  $y = ax + b$ , avec :  $y = \ln\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_5}(t)}{P_{\text{N}_2\text{O}_5}(0)}\right)$  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 peroxydisulfate

☆☆☆

1) Pour une cinétique d'ordre 1 :

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

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  $\Delta t = 50 \text{ min}$  réguliers, on vérifie qu'on a d'un point à l'autre  $c_{i+1}/c_i = 0,78 = cte$ . 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 :  $k_T = A e^{-E_a/RT}$ , et donc :

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

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 :

$$v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = -k [\text{ClO}^-]^2 \Rightarrow \boxed{[\text{ClO}^-](t) = \frac{c_0}{1 + kc_0 t}}$$

2) On aura  $[\text{ClO}^-](t) = 0,7 \cdot c_0$  pour  $kc_0 t_{343} = 0,43$ , soit  $t_{343} = 1,38 \cdot 10^3 \text{ s} = 23 \text{ min}$ .

3) À  $T = 363 \text{ K}$ , la constante de vitesse vaut :

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

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 :

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

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 :

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

### Exercice n°5 • Conversion cyclopropane en propène



1) On rappelle la loi d'Arrhenius :

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

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 :  $\mathcal{E}_a = 272 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2) On en déduit :

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

Cette réaction est inerte à température ambiante.

### Exercice n°6 • Hydrolyse d'un bromure d'alkyle



Expérience n°1 :

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

Expérience n°2 :

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

Ainsi,

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

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

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

### Exercice n°7 • Décomposition du bleu brillant



1) En tenant compte de la dilution :

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

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

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

Il s'agit d'une dégénérescence de l'ordre  $\beta$ .

2) Pour une réaction d'ordre 1 :

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

Or, avec la loi de Beer-Lambert :

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

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

4) Pour une réaction d'ordre 1 :

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

5) Loi d'Arrhenius :

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

### 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 :

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

3) Avec la dilution :

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

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

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,

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

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  $\text{M}^+$  est validée. En effet,

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

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

5) On a :

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

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 :  $\alpha = 1$ .

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

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



1) Dans l'expérience n°1, la concentration en ion  $\text{HO}^-$  est constante tout au long de la réaction et  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  et  $\text{Br}_2$  sont introduits dans les proportions stœchiométriques. La loi de vitesse se simplifie donc :

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

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

2) Dans l'expérience n°2, la concentration en ion  $\text{HO}^-$  est constante tout au long de la réaction et  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  et  $\text{Br}_2$  sont introduits dans les proportions stœchiométriques. La loi de vitesse se simplifie donc :

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

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

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

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

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 fautive.

On fait l'hypothèse d'un ordre  $\alpha + \beta = 1$ . 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 :  $k_{app,1} = 9,79 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

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 :  $k_{app,2} = 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Ainsi :

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

On en déduit également la constante de vitesse :

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

On se sert finalement de l'expérience 3. On fait l'hypothèse d'un ordre  $\beta = 0$ . 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  $\alpha = 1$ .