

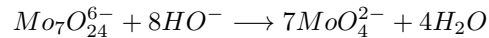


## TD CH5 – CINÉTIQUE CHIMIQUE

D.Malka – MPSI 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret

### CH1 – Suivi pH-métrique de la cinétique d'une réaction

On étudie la réaction suivante :



en mettant un large excès de l'ion polymolybdate  $Mo_7O_{24}^{6-}$ . On mesure le  $pH$  au cours du temps.

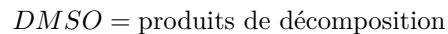
$t (ms)$	0	5	11	18	25
$pH$	11.7	11.5	11.3	11.05	10.8

Donnée :  $2H_2O(l) = H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$ ,  $K_e = 1 \times 10^{-14}$

1. On fait l'hypothèse que, dans les conditions expérimentales, la loi cinétique de la réaction s'écrit  $v = k_{app}[HO^-]^q$ . Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1, exprimer  $[HO^-]$  en fonction du temps. Faire de même pour une réaction d'ordre 2.
2. Expliquer comment la mesure du  $pH$  permet de suivre la concentration en ions  $[HO^-]$ .
3. A partir des graphes fig.1, déterminer si la réaction admet un des ordres testés et, si oui, la valeur de la constante de vitesse apparente.

### CH2 – Méthode des vitesses initiales

Le DMSO (diméthylsulfoxyde) subit une réaction de décomposition thermique à haute température (613 K). L'équation-bilan est écrite de façon simplifiée sous la forme :



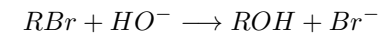
On cherche à savoir si la réaction admet un ordre initial c'est-à-dire valable à  $t = 0$ . La vitesse initiale  $v_0$  de la réaction est alors mesurée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

$10^3[DMSO]/mol.L^{-1}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 v_0/mol.L^{-1}.s^{-1}$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

1. Dans l'hypothèse d'un ordre initial, donner le lien entre  $v_0$  et  $[DMSO]_0$ .
2. Rappeler comment on peut déterminer expérimentalement la vitesse initiale  $v_0$  de réaction.
3. Commenter le graphe fig.2. La réaction admet-elle un ordre initial ? Si oui, le déterminer ainsi que la constante de vitesse de la réaction.

### CH3 – Substitution nucléophile

On étudie la réaction suivante :



On propose deux mécanismes réactionnels pour expliquer cette transformation :

- la SN1 : ce modèle prédit une loi cinétique de la forme  $v = k[RBr]$ .
- la SN2 : ce modèle prédit une loi cinétique de la forme  $v = k[RBr][HO^-]$ .

On cherche à tester expérimentalement si l'un des ces deux modèles est susceptible d'expliquer la transformation chimique.

Données : temps de demi-réaction pour une loi cinétique du type  $v = k[A]^q$  où  $A$  est un réactif de coefficient stoechiométrique algébrique  $\nu_A$ .

$$- q = 1, t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{k\nu_A},$$

$$- q = 2, t_{1/2} = -\frac{1}{k\nu_A[A]_0}.$$

- Démontrer l'expression du temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un unique réactif.
- Expérience 1 :  $[RBr]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[HO^-]_0 = 1,0 \text{ molL}^{-1}$ .  
On mesure la concentration en  $RBr$  au cours du temps :

t (min)	0	10	20	30	40
1000[RBr](mol/L)	10,0	5,0	2,5	1,2	0,6

- 2.1 De quel réactif cherche-t-on à déterminer l'ordre ? Justifier.
- 2.2 Si cela a un sens, déterminer cet ordre et la constante de vitesse apparente,  $k_{app,1}$  de la réaction.
- Expérience 2 :  $[RBr]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[HO^-]_0 = 0,50 \text{ molL}^{-1}$ .  
On mesure la concentration en  $RBr$  au cours du temps :

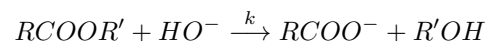
t (min)	0	10	20	30	40
1000[RBr](mol/L)	10,0	7,1	5,0	3,5	2,5

Déterminer la constante de vitesse apparente,  $k_{app,2}$  de la réaction puis déterminer complètement la loi de vitesse de la réaction.

- La transformation chimique peut-elle s'expliquer par une SN1 ? par une SN2 ?

## CH4 – Saponification

On étudie la saponification d'un ester :



Dans un litre d'eau thermostatée à  $27^\circ\text{C}$ , on introduit sans variation de volume  $10^{-2} \text{ mol}$  d'hydroxyde de sodium et  $10^{-2} \text{ mol}$  d'ester.

Au bout de  $2h$ , on constate qu'il ne reste que 25% des ions  $HO^-$ .

- Etablir la loi  $x = [R'OH] = f(t)$  dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre deux (à ordres partiels entier) par rapport aux réactifs.
- En déduire la constante  $k$  et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

## CH5 – Mesure de l'énergie d'activation d'une réaction

La réaction  $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$  est d'ordre 1. On mesure la constante de vitesse  $k$  pour différentes températures :

$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	25	35	55	65
$10^5 k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	1,72	6,65	75	240

- Rappeler la loi d'Arrhénius.
- A partir de l'ajustement des données expérimentales par une fonction bien choisie, déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction.
- En déduire la constante de vitesse pour  $\theta = 30^\circ\text{C}$ .

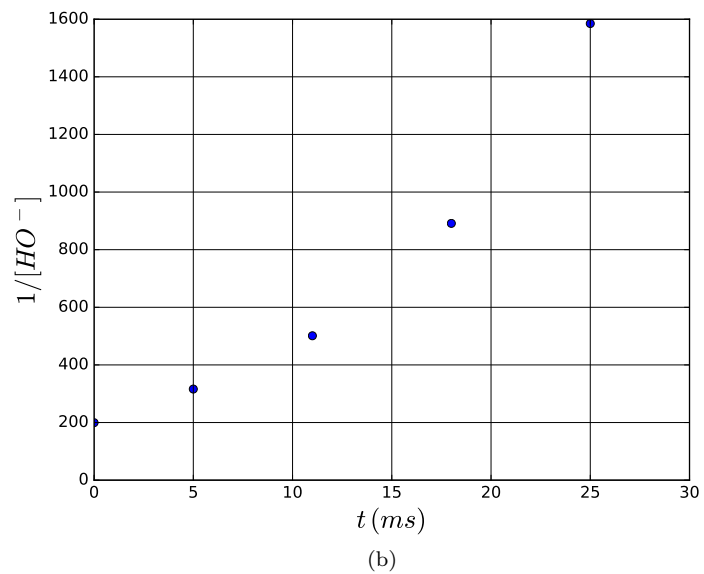
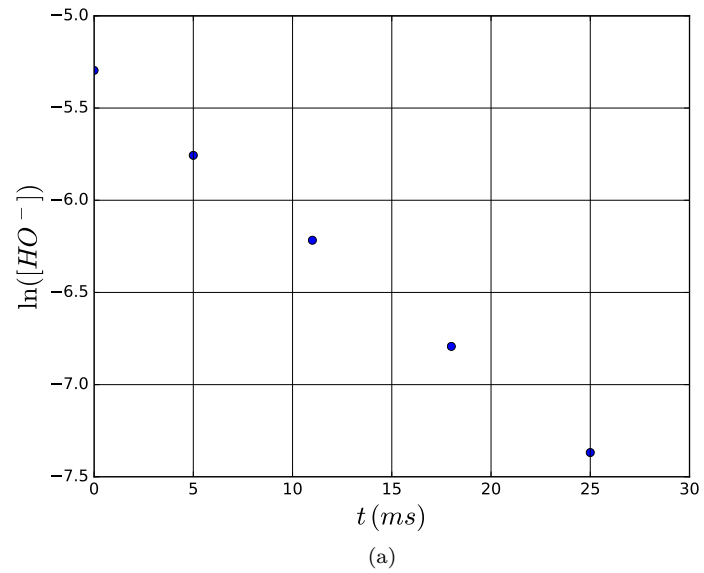


FIGURE 1 – Résultats expérimentaux

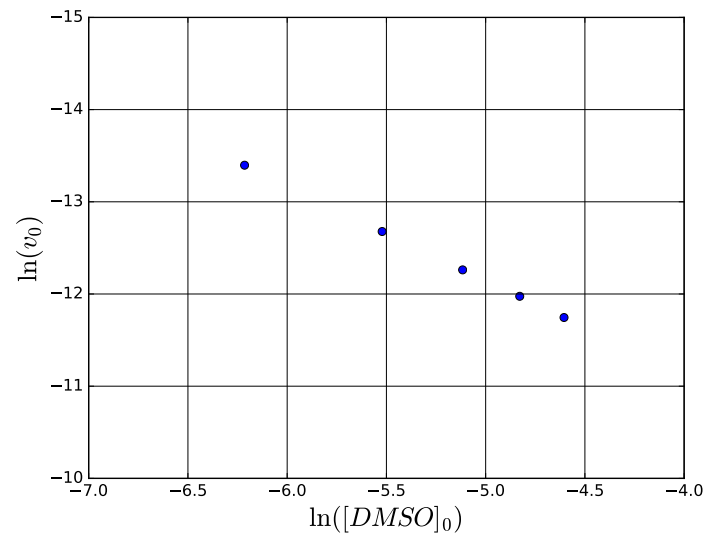


FIGURE 2 – Traitement des mesures

