

CINÉTIQUE CHIMIQUE - CINÉTIQUE FORMELLE - exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Cinétique formelle

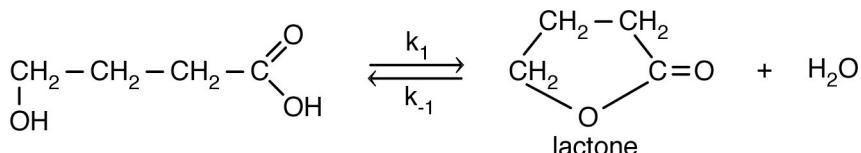
1. • On considère une réaction de la forme : $v_A A + \dots \rightarrow \dots$ (où les espèces non précisées n'interviennent pas dans la cinétique).
 - Pour un ordre global n , égal à l'ordre partiel par rapport au constituant A, calculer le temps $t_{1/p}$ au bout duquel la proportion de composé A ayant réagi vaut $\frac{1}{p}$ avec $p \in \mathbb{N}$.
2. • Calculer, pour une même expérience, le rapport $\frac{t_{1/p}}{t_{1/p'}}$.

II. Temps de “demi-réaction”

1. • On considère une réaction de la forme : $v_A A + v_B B + \dots \rightarrow \dots$ (où les espèces non précisées n'interviennent pas dans la cinétique).
 - Calculer l'avancement (volumique) de réaction en fonction du temps, pour une réaction d'ordres partiels 1 par rapport à deux réactifs A et B (ordre global 2).
2. • Dans le cas où $\frac{[B]_0}{v_B} > \frac{[A]_0}{v_A}$, comment peut-on définir le temps de demi-réaction ? Le calculer.

III. Estérification intramoléculaire

• L'estérification intramoléculaire de l'acide 4-hydroxybutanoïque peut être considérée comme un équilibre où les réactions sont d'ordre 1 quand on opère en solvant aqueux (dégénérescence de l'ordre pour l'eau) :



• À la température 25 °C, en réacteur fermé (isotherme et isochore), pour une concentration initiale d'acide $[A]_0 = 0,1823 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient les résultats suivants :

t (min)	0	21	36	50	65	80	100	120	160	220
$[L]$ (10^{-2} mol.L $^{-1}$)	0	2,41	3,73	4,99	6,10	7,08	8,11	9,00	10,35	11,55

t (h)	47	60
$[L]$ (mol.L $^{-1}$)	0,1328	0,1328

1. • Déterminer la constante d'équilibre K .
2. • Vérifier graphiquement que cette estérification intramoléculaire correspond bien à des réactions renversables d'ordre 1.
3. • En déduire les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

IV. Énergie d'activation

1. • On introduit $1,00 \cdot 10^{-2}$ mole de molécules d'eau et $1,00 \cdot 10^{-2}$ mole de molécules d'un ester soluble dans 1,00 L d'un solvant inerte à la température $T_1 = 27^\circ\text{C}$. La réaction d'hydrolyse-estérification est d'ordre global 2 (ordres partiels 1 et 1) dans chaque sens : eau + ester \rightleftharpoons acide + alcool. Au bout de 2 heures les $\frac{3}{4}$ de l'ester sont hydrolysés.

a) Quelle relation faut-il imposer entre les constantes de vitesse dans les deux sens pour que le sens inverse intervienne de façon négligeable dans le calcul de la durée précédente ? Calculer dans ces conditions la constante de vitesse k du sens direct (hydrolyse).

b) Calculer dans les mêmes conditions le temps de demi-réaction.

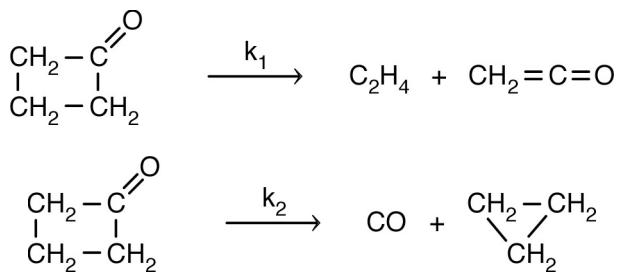
2. • L'énergie d'activation de cette réaction vaut 14 kJ.mol^{-1} .

a) À quelle température T_2 faudrait-il se placer pour que la vitesse initiale soit 4 fois plus grande avec les mêmes concentrations ?

b) Que vaut le temps de demi-réaction à la température T_2 pour un mélange initial équimolaire avec $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de chaque réactif ?

V. Décomposition thermique de la cyclobutanone

• La décomposition thermique de la cyclobutanone passe par deux réactions parallèles :

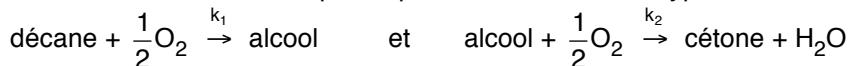


• Déterminer les valeurs des constantes k_1 et k_2 à partir des résultats expérimentaux obtenus à 383°C (à volume \approx constant) pour une concentration initiale en cyclobutanone de $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

t (min)	0	0,5	1	3	6
$C_1 = [\text{C}_2\text{H}_4] (\text{mol.L}^{-1})$	0	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$27,2 \cdot 10^{-6}$	$54,3 \cdot 10^{-6}$
$C_2 = [\text{C}_3\text{H}_6] (\text{mol.L}^{-1})$	0	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$22,7 \cdot 10^{-8}$	$45,2 \cdot 10^{-8}$

VI. Oxydation du décan

• Dans l'oxydation du décan par le dioxygène à 140°C on obtient des alcools et des cétones. On veut savoir si la formation des cétones passe par un mécanisme du type :



ou plutôt par un mécanisme du type :



a) Les étapes indiquées sont-elles élémentaires, ou faut-il envisager les lois de Van't Hoff (dont les constantes sont indiquées) avec des ordres partiels "quelconques" ?

b) On a déterminé expérimentalement la limite au temps $t = 0$ du rapport $\frac{V_c}{V_a}$ des vitesses de formation de la céto et de l'alcool ; on a trouvé une valeur non nulle. Peut-on conclure ?

VII. Réactions successives

- On considère le mécanisme réactionnel suivant, dans le cas particulier où $k_2 = k_1$:



La réaction est effectuée à volume constant avec les conditions initiales $[P]_0 = 0$ et $[D]_0 = 0$. Pour déterminer $[A]$, $[P]$ et $[D]$ en fonction du temps (utiliser les résultats obtenus pour $k_2 \neq k_1$ puis poser $k_2 = k_1 + \varepsilon$ et faire tendre ε vers zéro).

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

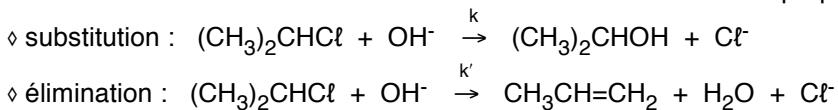
VIII. Réactions parallèles concurrentes

- On considère deux réactions concurrentes (dans le même milieu réactionnel), chacune en une seule étape de mécanisme : $A + B \rightarrow C$ et $A + B' \rightarrow D$ (de constantes respectives k et k').

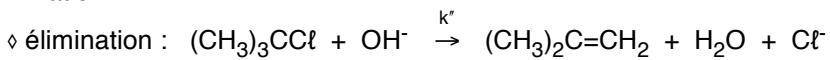
- Écrire les lois cinétiques exprimant $[B]^*$ et $[B']^*$, et en déduire une expression de $\frac{d[B']}{d[B]}$.
- En déduire par intégration une expression de $[B']$ en fonction de $[B]$; puis en déduire une équation différentielle reliant $[B]$ et $[B']$.

IX. Compétition entre substitution et élimination

À côté des substitutions, les dérivés halogénés présentent dans certaines conditions des réactions d'élimination concurrentes avec formation d'un alcène. C'est le cas du 2-chloropropane :



Dans les mêmes conditions (milieu très basique), le 2-chloro-2-méthylpropane donne seulement la réaction d'élimination :



Les constantes de vitesse correspondent à des réactions d'ordre 1 par dégénérescence d'ordre due à un large excès de OH^- . On note pour l'instant initial : $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}]_0 = a$ et $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 = b$; pour un instant t quelconque : $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}] = a - x$; $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = b - y$; $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}] = u$; $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2] = v$.

- Calculer $\frac{dx}{dt}$ et $\frac{dy}{dt}$; en déduire $\frac{dy}{dx}$. Trouver la relation qui lie x et y .
- On a trouvé expérimentalement $\frac{k'}{k} = 4$; quelle relation cela donne-t-il entre u et x ?

3. • Pour essayer de vérifier la relation trouvée entre x et y on a fait des mesures qui ont donné les résultats suivants, pour $a = 27,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $b = 13,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

$[\text{Cl}^-] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	2,04	4,49	6,40	8,85
$u (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	0,217	0,490	0,705	0,980

Montrer que ces résultats permettent de vérifier la relation trouvée entre x et y . Quelle valeur cela donne-t-il pour le rapport $\frac{k'}{k''}$?