

CINETIQUE CHIMIQUE : TD n°2

A – APPLICATIONS DU COURS

1°) Parmi ces réactions lesquelles peuvent-être des réactions élémentaires ?

- a) $N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$ b) $CH_3+Br \rightarrow CH_3Br$ c) $CH_3CH_3+Br \rightarrow CH_3CH_2+HBr$ d) $1/2.N_2+3/2.H_2 \rightarrow NH_3$ e) $2H+2O \rightarrow H_2O_2$
 Rép : b et c car d) coefficients stœchiométriques non entiers et a) et e) molécularité trop grande.

2°) Ecrire la formule semi-développée des molécules de propane. Ecrire la formule semi-développée des différents radicaux pouvant se former par rupture homolytique de cette molécule. Préciser la liaison rompue.

Rép : • $CH_3CH_2CH_3$ • Par rupture de C-C : $CH_3\cdot$ et $\cdot CH_2-CH_3$ et par rupture de C-H : $H\cdot$ et $\cdot CH_2CH_2CH_3$ ou : $H\cdot$ et $CH_3C\cdot HCH_3$

3°) Donnez la vitesse de réaction pour ses actes élémentaires :

- a) $H+Cl_2 \rightarrow HCl+Cl$ b) $2Cl+M \rightarrow Cl_2+M^*$ c) $2NO \rightarrow N_2O_2$
 Rép : a) $v=k[H][Cl_2]$ b) $v=k[Cl]^2[M]$ c) $v=k[NO]^2$

4°) Dans le cas de réactions successives : $A \rightarrow B$ (k_1) et $B \rightarrow C$ (k_2). Démontrer que si $k_2 \gg k_1$ alors $d[B]/dt \approx 0$ et $[B] \ll [A]$

Rép : cf cours.

5°) Quelle est l'équation bilan correspondant au mécanisme suivant :

- 1) $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$
- 2) $CH_3+C_2H_6 \rightarrow CH_4+C_2H_5$
- 3) $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4+H$
- 4) $H+C_2H_6 \rightarrow H_2+C_2H_5$
- 5) $2C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$

Rép : les étapes 3 et 4 étant celles de la propagation on a $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4+H_2$

B – TRAVAUX DIRIGES n°6

I – CINETIQUE D'UNE REACTION REDOX

Sous l'action des ions Cérium (IV), le dioxalotodiaquachrome (III) se transforme selon la réaction d'équation d'équation bilan : $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^- + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow [Cr(Ox)(H_2O)_4]^+ + 2Ce^{3+} + 2CO_2$.

La cinétique peut être suivie par spectrophotométrie, les coefficients d'extinction molaire ϵ_1 , ϵ_2 , et ϵ_3 des ions Ce^{4+} , $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-$, $[Cr(Ox)(H_2O)_4]^+$ étant suffisamment différents à la longueur d'onde choisie. Le principe est de mesurer, en fonction du temps t, l'absorbance A d'une solution de composition initiale connue.

Dans le tableau ci-dessous, sont rassemblés les résultats obtenus pour une solution ayant la composition initiale suivante $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^- = C_0 = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[Ce^{4+}] = 2C_0 = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$.

[t]/min	0	2,5	5	10	15	20	∞
A	0,632	0,600	0,573	0,525	0,480	0,446	0,110

1°) En supposant la réaction du premier ordre par rapport à chaque réactif, établir la relation existante entre C, C_0 , k et t.

2°) En supposant la réaction du premier ordre par rapport à chaque réactif, établir la relation existante entre C_0 , k, A, A_0 , A_∞ et t. On rappelle la loi de Beer-Lambert $A = \sum \epsilon_i [C_i]$.

3°) Montrer que les résultats fournis s'accordent avec cette hypothèse. En déduire la valeur de k.

4°) Les résultats précédents ont été déterminés en milieu acide. En milieu moins acide, la vitesse de la réaction doit se mettre sous la forme $v = \frac{k'[[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-][Ce^{4+}]^2}{k''[Ce^{3+}] + k'''[Ce^{4+}]}$ où k' , k'' et k''' sont des constantes qui

dépendent du pH.

- a) Comment peut-on qualifier le rôle joué par Ce^{3+} dans la cinétique de la réaction ?
- b) A quelle condition peut-on appliquer l'AEQS à une espèce ? En utilisant l'AEQS pour l'espèce $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-$, montrer que cette loi de vitesse peut être interprétée par le mécanisme suivant :

- (1) $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^- + Ce^{4+} = [Cr(Ox)_2(H_2O)_2] + Ce^{3+}$
- (2) $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2] + Ce^{4+} \rightarrow [Cr(Ox)(H_2O)_4]^+ + 2CO_2 + Ce^{3+}$
- (3) $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^- + 2H_2O \rightarrow [Cr(Ox)(H_2O)_4]^+$

Exprimer k' , k'' et k''' en fonction de k_1 , k_{-1} et k_2 .

Rép : 1°) $C_0/C-1=2kC_0t$ 2°) $1/(A-A_\infty)-1/(A_0-A_\infty)=2kC_0t/(A_0-A_\infty)$ 3°) $k=2,8.\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$ 4°) a) Ce^{3+} est un inhibiteur
 b) $k'=k_1k_2$, $k''=k_{-1}$ et $k'''=k_2$

II- PYROLYSE DE L'ETHANAL

Le mécanisme de cette réaction a été déterminée : il comporte les actes élémentaires suivants, où $\cdot R_i$ désigne un radical.

- 1) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \cdot R_1 + \cdot R_2$
- 2) $\cdot R_1 \rightarrow \cdot R_3 + \text{CO}$
- 3) $\cdot R_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot R_4$
- 4) $\cdot R_4 \rightarrow \cdot R_2 + \text{CO}$
- 5) $\cdot R_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \cdot R_4$
- 6) $\cdot R_2 + \cdot R_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

1°) Identifier les radicaux $\cdot R_1$, $\cdot R_2$, $\cdot R_3$ et $\cdot R_4$.

2°) Mettre en évidence, dans le mécanisme proposé, la phase caractéristique d'une réaction en chaîne. Quel est son bilan ?

3°) En utilisant l'AEQS pour les concentrations des intermédiaires réactionnels, établir l'expression de la vitesse de disparition de l'éthanal. Cette réaction admet-elle un ordre.

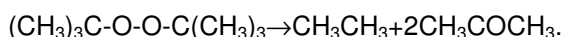
4°) En fait v_{rupture} et $v_{\text{amorçage}} \ll v_{\text{propagation}}$ car la chaîne réactionnelle est longue. Donnez l'expression de v en tenant compte de cette hypothèse.

Rép : 1°) $\cdot R_1 = \text{CHO} \cdot$ 2°) $\text{CH}_3 \cdot$ 3°) $\text{H} \cdot$ et 4°) $\text{CH}_3\text{C} \cdot \text{O}$ 2°) (1) : amorçage, (2) et (3) : transfert, (4) et (5) : propagation et (6) : terminaison, $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3 \cdot$ 3°) $v = 2k_1[\text{éthanal}] + k_5[\text{éthanal}]^{3/2} \cdot (k_1/k_6)^{1/2}$ 4°) $v = k_5 \cdot (k_1/k_6)^{1/2} [\text{éthanal}]^{3/2}$.

C – EXERCICES SUPPLEMENTAIRES

I – PYROLYSE D'UN PEROXYDE

En phase gazeuse, le peroxyde de ditertiobutyle (noté ROOR) se décompose selon la réaction d'équation bilan :



1°) Ecrire la formule développée plane et nommer les produits de cette réaction. Quelle particularité présente la structure d'un peroxyde.

2°) Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé pour cette réaction :

- 1) $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{C-O} \cdot$
- 2) $(\text{CH}_3)_3\text{C-O} \cdot \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C-O} + \text{CH}_3 \cdot$
- 3) $2\text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, mettre en évidence la phase caractéristique d'un tel processus.

3°) Ecrire l'expression de la vitesse de disparition du peroxyde et celle des vitesses de formation des produits. Ces vitesses sont-elles égales.

4°) En utilisant l'AEQS, définir et exprimer alors la vitesse de réaction. Quel est son ordre ?

5°) Justifier le choix du premier acte élémentaire

Rép : 1°) produits=éthane et propanone 2°) Non 3°) Non 4°) $v = k_1[\text{ROOR}]$ 5°) C'est la liaison la plus fragile qui casse en premier -O-O-

II – PHOTOLYSE DU NITRITE DE TERTIOBUTYLE

1°) Le nitrite de tertiobutyle est le produit de la réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur le 2-méthylpropan-2-ol selon l'équation-bilan : $\text{R-OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{R-ONO} + \text{H}_2\text{O}$

Ecrire la formule développée du nitrite de tertiobutyle.

2°) Soumis au rayonnement ultraviolet émis par une lampe à mercure, le nitrite de tertiobutyle se décompose selon le mécanisme suivant :

- 1) $\text{RONO} + \text{photon} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{NO} \cdot$
- 2) $\text{RO} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \cdot \text{CH}_3$
- 3) $\cdot \text{CH}_3 + \cdot \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}$

Vérifier que le mécanisme est bien compatible avec la structure a été établie à la question 1°)

3°) La réaction photochimique ci-dessus est-elle une réaction en chaîne ? Justifier.

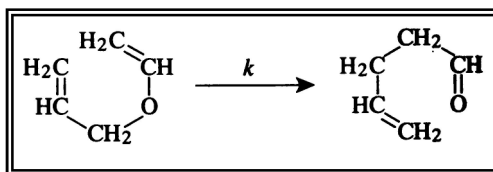
4°) En utilisant l'AEQS, établir l'expression de la vitesse de la réaction.

Rép : 1°) ... 2°) $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 3°) Non 4°) $v = k_1[\text{RONO}]$

III – CINÉTIQUE D'UNE ISOMÉRISATION

On étudie la réaction d'isomérisation thermique, en phase gazeuse :

qui sera noté E→A



1°) Une première série

de volume constant, maintenu à la température de 451K, a permis de déterminer le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales.

$[10^3 \cdot [E]_0] / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	2,66	3,24	4,03	4,87
$[t_{1/2}] / \text{s}$	877	876	878	877

d'expériences, dans un réacteur de

Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse k.

2°) Une seconde série d'expériences permet de déterminer la constante de vitesse k à diverses températures :

$[T] / \text{K}$	428	451	469	474
$[10^3 \cdot k] / \text{s}^{-1}$	0,12		2,88	3,83

Déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence A de cette réaction.

3°) L'isomérisation précédente est un exemple de réaction concertée, se produisant en une seule étape.

a) Evaluer, grâce aux énergies de liaison, la variation correspondante d'énergie. Le processus est-il exoénergétique ou endoénergétique.

b) Représenter sur un diagramme $E_p = f(C, R)$, l'évolution du système : faire apparaître l'état de transition et la variation d'énergie du système ainsi que l'énergie d'activation.

D.N : Energies moyennes de liaison (kJ/mol) : C-O : 356, C-C : 345, C=C : 615, C=O : 743.

Rép : 1°) $k = \ln 2 / t_{1/2} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$

2°) $E_a = 127,7 \cdot 10^3 \text{J/mol}$ et $A = 4,7 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$

3°) a) $E = 2E_{\text{C-O}} + E_{\text{C=C}} - E_{\text{C-O}} - 2E_{\text{C-C}} = -106 \text{kJ/mol}$, la réaction est exoénergétique 4°)....