

L3 – Mention CB

2018-2019

## **TD de Dynamique Chimique**

- Séances 1 et 2 : Révisions
- Séances 3 et 4 : Réactions réversibles et successives
- Séance 5 et 6 : Décomposition du pentaoxyde de diazote  
Synthèse de  $\text{CH}_3\text{Br}$
- Séance 7 : Sujet TP : dimérisation du cyanoacétaldéhyde
- Séance 8 : Examen 2<sup>ème</sup> session 2012-13 (oxydation CO par  $\text{NO}_2$  et oxydation de l'hydroquinone)
- Séance 9 : Examen 1<sup>ère</sup> session 2012-13 (QC et décomposition du carbamate) et rattrapages éventuels ...

## Séances 1 et 2

### Exercice 1 :

La décomposition catalytique d'une solution d'eau oxygénée 0.1 M est suivie en prélevant des échantillons de 25 mL à des instants déterminés. On dose l'eau oxygénée contenue dans ces échantillons au moyen d'une solution titrée de permanganate de Potassium. On trouve :

t (min)	0	5	10	20	40
Volume de $\text{KMnO}_4$ nécessaire (mL)	30.7	24.7	19.9	13.1	5.7

- 1) Montrer que la réaction est du premier ordre
- 2) Calculer la constante de vitesse ainsi que la vitesse initiale de la réaction
- 3) Quelle la concentration de la solution de permanganate ?

### Exercice 2 :

On peut étudier, par des mesures de conductivité, la cinétique de la réaction suivante :



A partir d'un mélange équimolaire d'acétamide et de HCl à 63°C, on a mesuré la conductivité en fonction du temps et on a obtenu les résultats suivants :

t (min)	0	13	34	52
L ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	0.409	0.374	0.333	0.310

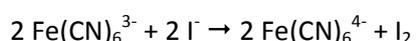
En négligeant le fait que les deux solutions ne sont pas idéales, déterminer l'ordre de la réaction et calculer sa constante de vitesse.

*Données : Les conductivités équivalentes ioniques ( $\lambda_i$ ) à 63°C pour  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NH}_4^+$  valent respectivement : 515, 133, 137  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ .*

*Rappel :  $L = \sum_i (\lambda_i \times |z_i| \times c_i)$*

### Exercice 3 :

La cinétique de la réaction :



a été étudiée en déterminant la vitesse initiale de formation de l'iode  $\text{I}_2$  à partir de mélanges de compositions diverses à 25°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous. Aucune de solutions ne contient d'iode au départ.

Expérience	[Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> ] (M)	[I <sup>-</sup> ] (M)	[Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> ] (M)	Vitesse initiale* (mol I <sub>2</sub> /L/h)
1	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>
2	2.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	4.10 <sup>-3</sup>
3	1.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>
4	2.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	8.10 <sup>-3</sup>

\* : Vitesse déterminée par dosage de I<sub>2</sub> dans les premiers instants de la réaction.

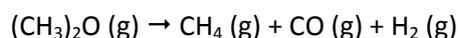
Cette réaction procédant par un mécanisme complexe, il a été montré que loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k \times [Fe(CN)_6^{3-}]^\alpha \times [I^-]^\beta \times [Fe(CN)_6^{4-}]^\gamma \times [I_2]^\delta$$

- 1) Quelles sont les valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  ?
- 2) Calculer k et donner sa dimension

#### Exercice 4 :

L'éther méthylique se dissocie à température élevée selon l'équation :



On a mesuré au cours du temps la variation de la pression totale dans un volume constant à 504°C. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

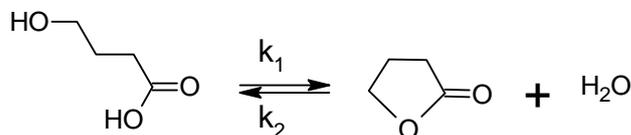
<b>Temps (s)</b>	0	390	777	1195	3155
<b>P totale (mm Hg)</b>	312	408	488	562	779

- 1) Etablir la relation donnant la pression partielle de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O en temps t, en fonction de la pression initiale p<sub>0</sub> et de la pression totale à un temps t, p<sub>T</sub>.
- 2) Etablir la relation entre la pression totale et le temps en supposant que la réaction est du premier ordre.
- 3) Montrer que la réaction de dissociation de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O est du premier ordre. Calculer la constante de vitesse de cette réaction ainsi que le temps de demi-réaction.

## Séances 3 et 4

### Exercice 1 :

Soit la réaction équilibrée de lactonisation de l'acide 4-hydrobutyrique en butyrolactone dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L et 25°C :



La solution contient initialement l'acide 4-hydrobutyrique à une concentration de 0.178 M. Des prélèvements d'échantillons, dont les volumes sont très faibles devant le volume réactionnel, sont effectués au cours du temps et l'acide restant est dosé avec une solution d'hydroxyde de baryum. Les valeurs trouvées sont données dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	20	40	60	80	100	150	200	250	500	600
[Ac. But.] (M)	0.178	0.156	0.137	0.122	0.109	0.099	0.080	0.068	0.061	0.049	0.049

- Donner l'expression de la vitesse de la réaction si les vitesses des réactions directe et inverse sont d'ordre 1.
- Calculer la constante d'équilibre de la réaction dans le sens (1) et exprimer la en fonction des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ .
- Donner la relation qui existe entre la concentration de l'acide hydrobutyrique et le temps, en faisant apparaître sa concentration à l'équilibre.
- Calculer les valeurs des constantes  $k_1$  et  $k_2$ .

### Exercice 2 : Réactions successives

Le chimiste J. Meyer publie un article en 1909 (Z. Phys. Chem., 66, 81, 1909) dans lequel il indique les valeurs suivantes pour les constantes de saponification du diacétate de glycol à 18°C.

- Saponification jusqu'au monoester :  $k_1 = 2.96 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
- Saponification du monoacétate du glycol formé jusqu'à l'éthylène glycol :  $k_2 = 1.48 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$

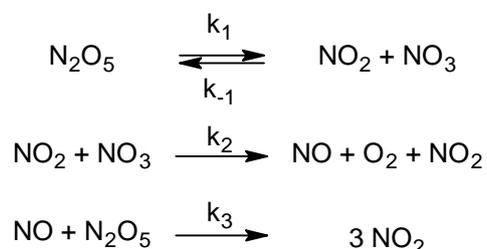
D'après ces données, déterminer :

- La variation des concentrations des 3 espèces intervenant en fonction du temps.
- Le moment où la concentration du monoacétate de glycol est maximale.
- La valeur maximale que peut atteindre la concentration de cet intermédiaire dans le mélange.

## Séances 5 et 6

### Exercice 1 : Décomposition du pentaoxyde de diazote

On suit la décomposition du pentaoxyde de diazote dans un récipient de volume constant (les corps sont tous gazeux). On admet généralement le mécanisme suivant :

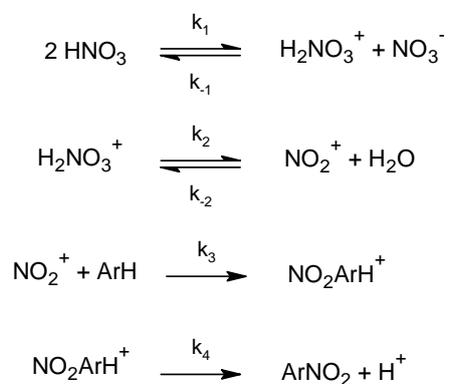


- Écrire le bilan de la réaction de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Définir la vitesse de la réaction.
- En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux espèces intermédiaires, montrer que ce mécanisme est compatible avec une réaction globale d'ordre 1. Exprimer la constante de vitesse en fonction des constantes  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .
- Montrer que, dans le cas où du pentaoxyde de diazote solide existe dans le récipient, l'ordre observé est nul.
- À  $140^\circ\text{C}$ , on constate que 50% du pentaoxyde de diazote introduit a été décomposé au bout de 8 secondes ; en déduire la constante cinétique de cette réaction à cette température.  
À  $90^\circ\text{C}$ , on observe que la même proportion de pentaoxyde de diazote introduit a été décomposée au bout de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

Donnée :  $R = 8,31 \text{ J/K/mol}$

### Exercice 2 (facultatif) : Nitration des composés aromatiques

Lors de l'action de l'acide nitrique sur un composé aromatique noté  $\text{ArH}$ , on admet le mécanisme suivant :



Les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont très grandes devant  $k_2$  et  $k_{-2}$ . Donner l'expression de la vitesse de formation du dérivé nitré  $\text{ArNO}_2$ .

### Exercice 3 : Synthèse photochimique du bromure de méthyle

On a étudié la cinétique de la réaction de formation de  $\text{CH}_3\text{Br}$  par irradiation d'un mélange gazeux de  $\text{Br}_2$  et  $\text{CH}_4$ . La réaction peut être représentée globalement par :



Cette étude (expérimentale) montre que la réaction obéit à une loi cinétique de la forme :

$$v = \frac{k \times [\text{CH}_4] \times [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + n \times \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Le mécanisme suivant a été proposé pour cette réaction :

N°	Réaction élémentaire	Constante de vitesse $k_i$	Vitesse
(1)	$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Br}$	$k_1$	$v_1 = k_1 \times [\text{Br}_2]$
(2)	$\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HBr}$	$k_2$	$v_2$
(3)	$\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{Br}$	$k_3$	$v_3$
(4)	$\text{CH}_3 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_4 + \text{Br}$	$k_4$	$v_4$
(5)	$\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$	$k_5$	$v_5 = k_5 \times [\text{Br}]^2$

- 1) Montrer que la vitesse de la réaction globale,  $v$ , est égale à la vitesse d'une de ces réactions élémentaires (en indiquant laquelle).
- 2) En utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, exprimer la concentration des radicaux  $\text{Br}$ , puis  $\text{CH}_3$  en fonction de la concentration des molécules de réactifs et produits et des  $k_i$ .
- 3) En déduire que le mécanisme proposé permet de retrouver l'expression de la vitesse de la réaction et exprimer les valeurs de  $k$  et de  $n$  en fonction des constantes de vitesse des cinq réactions élémentaires.

## Séance 7

### Exercice 1 : Aldolisation/crotonisation du cyanoacétaldéhyde

On étudie l'évolution du cyanoacétaldéhyde (noté CAD),  $\text{NC-CH}_2\text{-CHO}$ , en solution aqueuse à différents pH. CAD est un nitrile malonique qui possède des propriétés acide-base (dus à la présence d'un hydrogène en position  $\alpha$  de deux fonctions activantes) : le couple  $\text{CH}/\text{C}^-$  correspondant au composé CAD a pour  $\text{pK}_a$  8,1.

I. Les études préliminaires montrent que la seule réaction notable à température ambiante et à  $\text{pH} > 5$  est la réaction totale d'aldolisation :



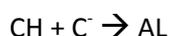
1. L'évolution de solutions de CAD de différentes concentrations a été étudiée à  $\text{pH} 8,1$  et à  $22^\circ\text{C}$ . La vitesse initiale de la réaction, soit  $(V_1)_0 = (d[\text{AL}]/dt)_0$ , a été déterminée en fonction de la concentration initiale de CAD. Les résultats sont regroupés dans le tableau I. En déduire, par le tracé d'une courbe appropriée, l'ordre de la réaction par rapport à CAD et la valeur de la constante de vitesse apparente ( $k'_1$ ) à  $\text{pH} = 8,1$  de la réaction 1.

Tableau I

$[\text{CAD}]_0$ (M)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$(V_1)_0$ ( $\text{M min}^{-1}$ )	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$34 \cdot 10^{-4}$

2. Des études analogues effectuées à différents pH et à  $22^\circ\text{C}$  ont permis de déterminer la vitesse initiale de la réaction en fonction du pH, pour une concentration initiale de CAD égale à  $10^{-2}$  M (voir figure 1).

a) Montrer que cette courbe est compatible avec le mécanisme :



b) En déduire, en établissant la relation  $k'_1 = f(\text{pH})$  pour ce mécanisme, la valeur de la constante cinétique vraie,  $k_1$ , de la réaction à  $22^\circ\text{C}$ .

II. En milieu acide, l'aldol formé subit une réaction de crotonisation :



1. On étudie cette réaction à partir de solutions d'aldol de concentration initiale  $5 \cdot 10^{-5}$  M, en suivant en fonction du temps la formation du dimère crotonique, DC, par la mesure de la densité optique (DO) de la solution à 310 nm, avec des cuves de 1 cm d'épaisseur. A cette longueur d'onde, seul DC absorbe. Le tableau II regroupe les résultats obtenus pour une solution tamponnée à  $\text{pH} 3,5$  et à  $20,2^\circ\text{C}$ . En supposant que la réaction 2 est totale, en déduire, par le tracé d'une courbe appropriée, l'ordre de la réaction par rapport à AL (on établira l'équation servant au tracé de cette courbe) et la valeur de la constante de vitesse apparente  $k'_2$  à  $\text{pH} 3,5$ .

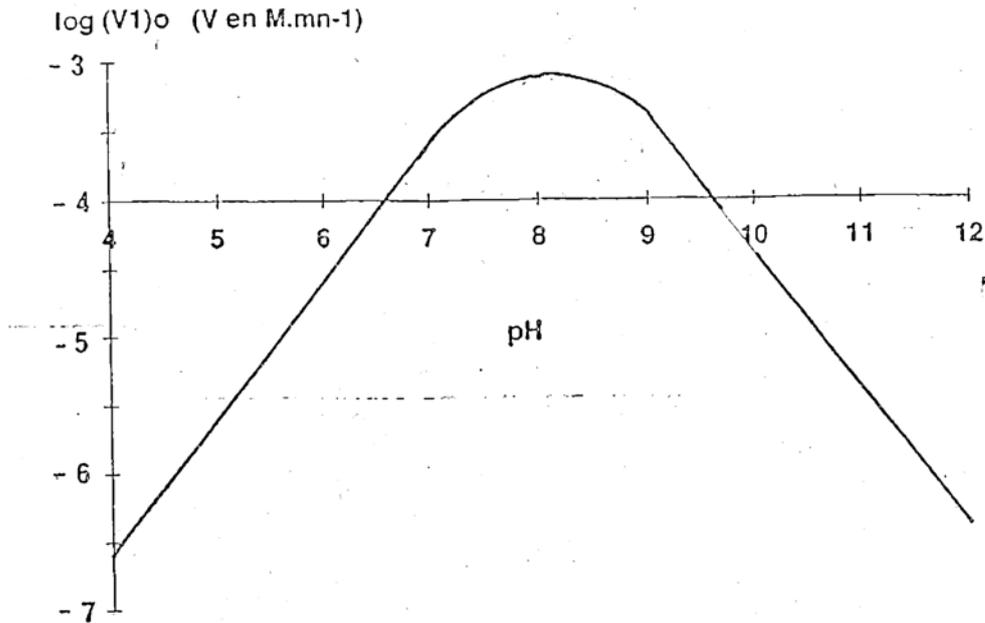


Figure 1 : log (base 10) de la Vitesse Initiale de la réaction 1 en fonction du pH pour des solutions initiales de CAD 0,01 M

Tableau II

Temps (min)	0,5	1	2	5	$\infty$
DO <sub>310</sub>	0,223	0,415	0,722	1,24	1,60

2. Des études analogues à d'autres pH ont permis de déterminer  $k_2$  en fonction du pH à 20,2°C (figure 2).

- Déduire de cette courbe que le composé AL possède des propriétés acide-base.
- Montrer que seule l'une des deux formes AH ou A<sup>-</sup> intervient dans la réaction 2 et établir la relation liant  $k_2$  et le pH.
- Déterminer la valeur de la constante vraie,  $k_2$ , de cette réaction à 20,2°C.
- Indiquer la valeur du pKa du couple AH/A<sup>-</sup> correspondant.

3. La constante apparente de la réaction à pH 2 a été déterminée à différentes températures (tableau III). En déduire :

- L'énergie d'activation de la réaction.
- Le temps de demi-réaction à pH 2 et à 27°C.

III. D'après les résultats précédents, écrire le mécanisme de la réaction d'aldolisation – crotonisation du cyanoacétaldéhyde.

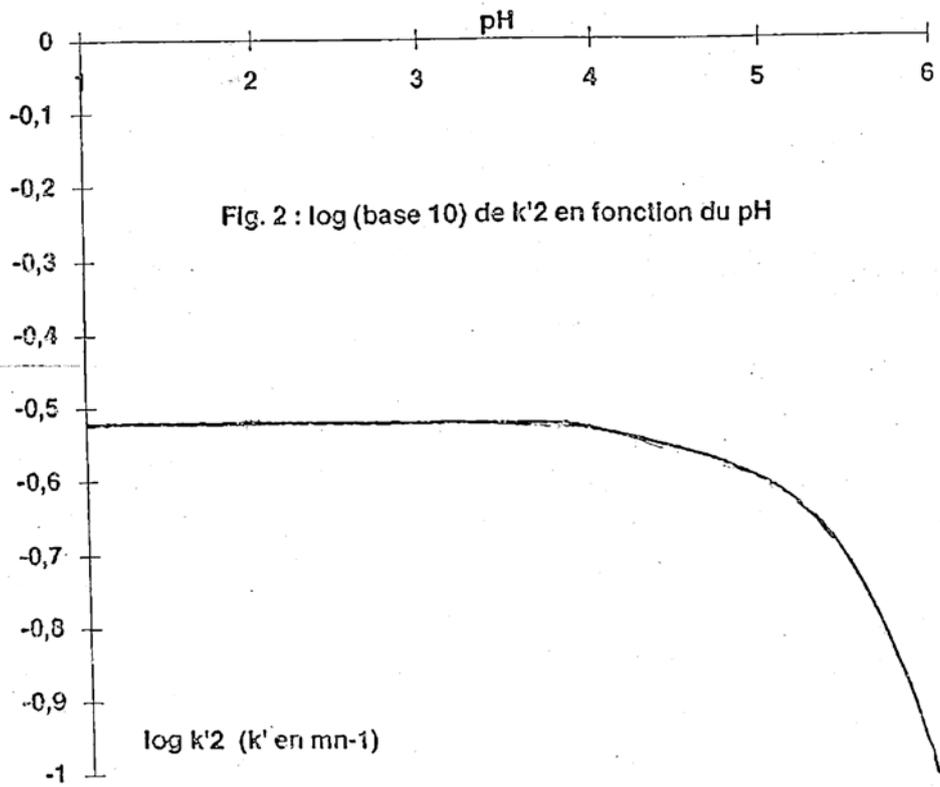


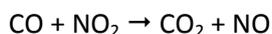
Tableau III

T (°C)	19	22	25	30
k' <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,259	0,367	0,516	0,90

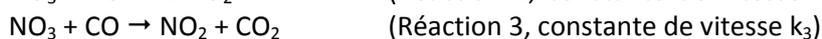
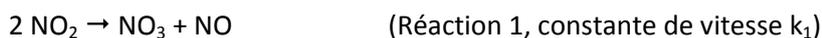
## Séance 8

### Exercice 1

L'oxydation du monoxyde de carbone (CO) par le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) conduit à la formation de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de monoxyde d'azote (NO) suivant la réaction globale (Rg) suivante :



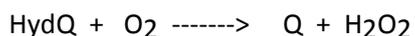
Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé pour la réaction Rg :



- 1) La réaction Rg est-elle élémentaire ?
- 2) En utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, exprimer la concentration de NO<sub>3</sub> en fonction de celles des réactifs et des produits, ainsi que des constantes k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> et k<sub>3</sub>.
- 3) En déduire l'expression de la vitesse de la réaction globale Rg.
- 4) A partir de la relation trouvée en 3), peut-on dire que la réaction Rg a un ordre ? Si oui, lequel ?
- 5) Montrer qu'aux temps voisins du temps initial, Rg apparaît d'ordre global 2. Indiquer quels sont, dans ces conditions, ses ordres partiels et exprimer sa constante de vitesse en fonction des constantes des réactions élémentaires k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> et k<sub>3</sub>.

### Exercice 2

On étudie la cinétique de la réaction d'oxydation en solution aqueuse de l'hydroquinone (notée HydQ) par l'oxygène moléculaire, en quinone (notée Q) :

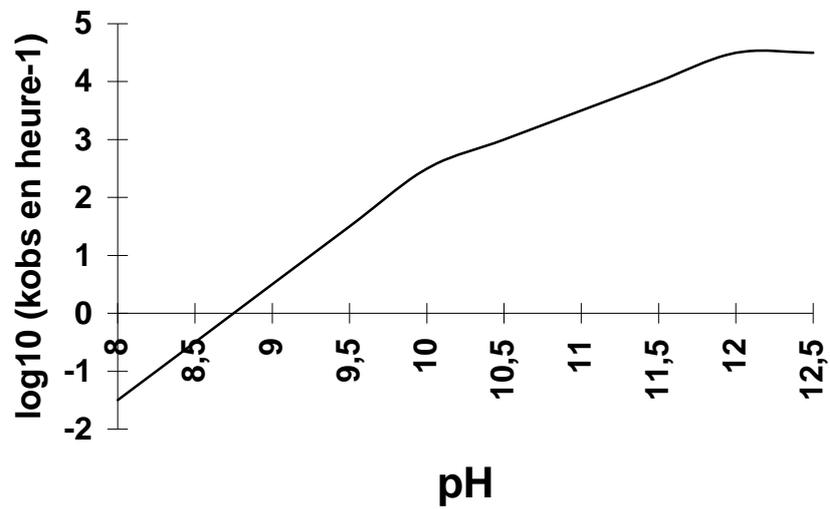


La concentration d'oxygène moléculaire ( $c_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est maintenue constante par barbotage d'air ; on utilise des solutions d'hydroquinone de concentration initiale  $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et de pH fixé par un tampon.

- 1) Montrer que si l'on suppose que la réaction est d'ordre 1 en hydroquinone et 1 en oxygène moléculaire, dans les conditions expérimentales utilisées, la réaction apparaît de pseudo-ordre 1 avec une constante de vitesse observée  $k_{\text{obs}}$ . Préciser la relation liant  $k_{\text{obs}}$  à la constante apparente de la réaction  $k_{\text{pH}}$  ( $k_{\text{pH}}$  dépendant - éventuellement - du pH).
- 2) Sachant que l'hydroquinone peut exister sous trois formes acido-basiques correspondant aux deux couples acide-base : QH<sub>2</sub>/QH<sup>-</sup> ( $\text{p}K_{\text{A}1} = 10$ ) et QH<sup>-</sup>/Q<sup>=</sup> ( $\text{p}K_{\text{A}2} = 12$ ), établir la relation théorique liant la constante  $k_{\text{obs}}$  aux constantes vraies  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  des réactions relatives aux formes QH<sub>2</sub>, QH<sup>-</sup> et Q<sup>=</sup> respectivement, à  $c_1$  et aux 2 constantes d'acidité.
- 3) L'étude expérimentale de la variation de  $k_{\text{obs}}$  en fonction du pH dans la zone de pH 8 à 12, conduit aux résultats de la figure 1. En déduire :

- a) la forme acido-basique sous laquelle intervient l'hydroquinone dans la réaction,  
b) les valeurs des constantes vraies  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .

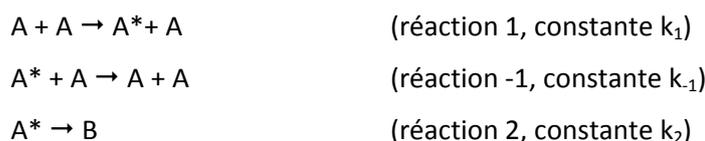
Figure 1 : logarithme (base 10) de  $k_{obs}$  (en heure<sup>-1</sup>) en fonction du pH



## Séance 9 (Annales de 2017-2018)

### Exercice 1 : Théorie de Lindemann

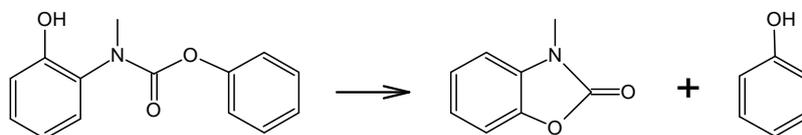
La théorie de Lindemann relative au mécanisme des réactions d'ordre 1 peut se résumer avec le schéma suivant :



- Déduire de ce mécanisme la relation entre la vitesse de la réaction globale, la concentration de A et les constantes  $k_i$ .
- Montrer que cette réaction peut apparaître comme ayant un ordre dans certaines conditions expérimentales, entre autres, pour des gammes de temps d'évolution particulières.

### Exercice 2

Le carbamate se décompose selon la réaction :



On notera cette réaction :  $X-OH \rightarrow Y + \phi-OH$

- On étudie la cinétique de la réaction en suivant la formation du phénol ( $\phi-OH$ ), en fonction du temps, à partir de solution de carbamate de  $5 \times 10^{-4}$  M et de pH fixé. Les résultats obtenus à pH 11 sont reportés dans le tableau 1. Déduire de ces données l'ordre de la réaction et la valeur de la constante observée,  $k_{obs}$ , à pH 11.

Tableau 1 :

Temps (s)	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5
$[\phi-OH]$ (M)	0	$1 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$

- On observe que le temps de demi-réaction à pH 11 ne dépend pas de la concentration initiale de carbamate et vaut 0.32 s. Retrouver à partir de ces observations l'ordre de la réaction et la constante de vitesse  $k_{obs}$ .
- Des études effectuées à différents pH ont permis de déterminer le temps de demi-réaction en fonction du pH. Les données obtenues sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2

<b>pH</b>	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>t<sub>1/2</sub> (s)</b>	314	31.4	3.5	0.63	0.35	0.32	0.31	0.31	0.31

Sachant que le carbamate présente des propriétés acido-basiques et peut être présent sous les formes X-OH/X-O<sup>-</sup>,

- a- Décrire et interpréter, en le justifiant, la variation de  $k_{\text{obs}}$  avec le pH,
- b- Sous quelle(s) forme(s) acide-base, le carbamate intervient-il dans la réaction de décomposition ?
- c- Déterminer le pKa du couple X-OH/X-O<sup>-</sup>,
- d- Déterminer la valeur de la constante vraie de la réaction de décomposition,
- e- D'après les données du tableau 2, la réaction subit-elle une catalyse basique spécifique notable ?