

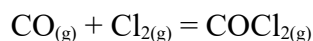
**TD Préparation DS3
CINÉTIQUE**

Problème n°1 : Synthèse du phosgène à partir du monoxyde de carbone (CCINP PC 2018)

Document 10 - Synthèse du phosgène

Le phosgène est un composé inorganique de formule COCl_2 . Gazeux à une température de 20 °C sous pression atmosphérique, ce composé toxique a été utilisé comme arme chimique. Le phosgène est aujourd'hui majoritairement employé dans la production de polymères, dont les polyuréthanes et les polycarbonates. Il est aussi utilisé pour produire des isocyanates et des chlorures d'acyle destinés aux industries pharmaceutiques et à la fabrication des détergents et des pesticides.

Le phosgène est produit industriellement par l'introduction de dichlore et de monoxyde de carbone gazeux sous pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire à 250 °C ; le monoxyde de carbone est introduit en excès afin que le gaz obtenu en sortie de réacteur contienne une quantité infime de dichlore, ce dernier interférant avec le phosgène vis-à-vis des applications citées précédemment. La réaction se produisant dans le réacteur est la suivante :



L'expérience montre que cette réaction admet un ordre non classique et que sa vitesse a pour expression $v = k[\text{CO}]^a[\text{Cl}_2]^b$. Afin de déterminer les ordres partiels a et b, on réalise deux séries d'expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle en phosgène au cours du temps dans une enceinte de volume V maintenu constant, à température T constante :

Expérience 1 : pressions initiales en réactifs $P(\text{Cl}_2)_0 = 4,0 \cdot 10^2 \text{ mmHg}$ et $P(\text{CO})_0 = 4,0 \text{ mmHg}$

t (min)	0	14,3	34,5	69,1	∞
P(COCl_2) (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

Expérience 2 : pressions initiales en réactifs $P(\text{Cl}_2)_0 = 1,6 \cdot 10^3 \text{ mmHg}$ et $P(\text{CO})_0 = 4,0 \text{ mmHg}$

t (min)	0	1,8	4,3	8,6	∞
P(COCl_2) (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

Q21. Montrer que, dans les conditions opératoires dans lesquelles les deux expériences sont réalisées, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k'[\text{CO}]^a$. On explicitera notamment l'expression de la constante k' en considérant tous les gaz parfaits.

Q22. Soit une réaction d'équation $\text{A} \rightarrow \text{B}$ d'ordre 1 par rapport à A dont la constante de vitesse est notée k . Déterminer, en justifiant, les expressions des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et de trois-quarts réaction $t_{3/4}$ en fonction de k , puis donner la relation existant entre $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$.

Q23. Déterminer l'ordre partiel a en exploitant les données expérimentales sans calcul.

Q24. Déterminer l'ordre partiel b à partir des valeurs expérimentales.

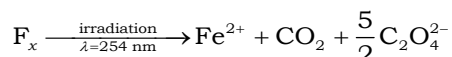
Q25. Commenter le choix d'introduire un excès de monoxyde de carbone d'un point de vue cinétique.

Problème n°2 : Utilisation du ferrioxalate de potassium comme actinomètre (Agro-Véto A BCPST 2012)

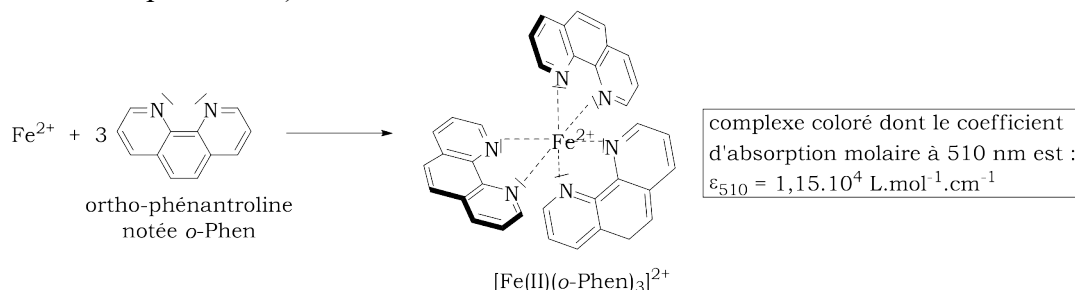
Étude cinétique de la réaction

Le ferrioxalate, complexe de fer $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, noté F_x , est engagé dans une réaction photochimique permettant d'avoir accès à la puissance lumineuse d'une source de rayonnement ultra-violet. L'étude se fait en deux temps :

- Photo décomposition :



- Complexation des ions Fe^{2+} pour en connaître la concentration (en l'absence de lumière pour figer la réaction précédente) :



Protocole :

Irradier une solution de ferrioxalate de potassium de concentration $C(\text{F}_x) = 4,30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pendant une durée de quelques minutes (tous les photons émis par la lampe sont absorbés par la solution).

Dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 20,00 \text{ mL}$, placer $V_2 = 4,00 \text{ mL}$ de la solution irradiée, ajouter 2 mL (0,011 mmol) d'une solution d'ortho-phénantroline (o-Phen en excès) et 2 mL d'une solution tampon S_T (pH = 4,3). Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Mesurer l'absorbance de cette dernière solution pour une longueur d'onde $\lambda = 510 \text{ nm}$ (longueur d'onde pour laquelle seul $[\text{Fe}(\text{II})(\text{o-phen})_3]^{2+}$ a une absorbance non négligeable).

On obtient les résultats expérimentaux suivant avec une cuve de 1 cm :

Durée d'irradiation	Absorbance mesurée ($\lambda = 510 \text{ nm}$)
120 s	0,292
240 s	0,574
360 s	0,857
480 s	1,161

1. Vérifier qu'un ordre nul par rapport au ferrioxalate est compatible avec les résultats expérimentaux et calculer la constante de vitesse de la réaction.

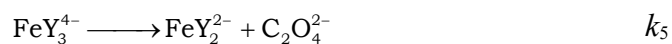
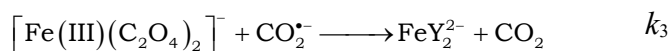
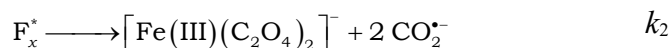
2. Pour une mole de photons absorbés, on observe la conversion de 1,25 mol de ferrioxalate. Calculer le nombre de photons émis par la lampe par unité de temps.

Donnée :

nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Mécanisme de photo décomposition

Un mécanisme de la photo décomposition du ferrioxalate F_x est proposé ci-dessous :



espèce chimique	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	$[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	$[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)]$
symbole	Y^{2-}	FeY_3^{4-}	FeY_2^{2-}	FeY

3. On admet que la loi de vitesse de la première étape (réaction photochimique) s'écrit sous la forme : $v_1 = k_1$. Exprimer la vitesse d'apparition des ions Fe^{2+} . On peut appliquer les approximations classiques portant sur les intermédiaires réactionnels.

4. Le mécanisme proposé est-il compatible avec les données expérimentales de la question 1. ?