

TD Préparation DS3 – CORRECTION CINÉTIQUE
--

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

Q21.

Le document n°10 donne $v = k.[CO]^a.[Cl_2]^b$

On remarque que pour les deux expériences $P(Cl_2)_0 \gg P(CO)_0$.

On se place donc en dégénérescence de l'ordre vis à vis de Cl_2 : $[Cl_2](t) = [Cl_2]_0$.

On obtient $v = k.[CO]^a.[Cl_2]_0^b$

soit $v = k'.[CO]^a$ avec $k' = k.[Cl_2]_0^b$

$[Cl_2]_0 = n/V = P(Cl_2)_0/RT$

$$v = k'.[CO]^a \text{ avec } k' = k.[Cl_2]_0^b = k.(P(Cl_2)_0/RT)^b$$

Q22.

$$v = -d[A]/dt = k.[A]$$

$$d[A]/[A] = -k.dt$$

$$\text{on intègre : } \ln([A]/[A_0]) = -k.t$$

$$\text{à la demi-réaction : } [A](t_{1/2}) = [A]_0/2$$

$$\ln(1/2) = -k.t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln(2) / k$$

$$\text{au trois-quarts de réaction : } [A](t_{3/4}) = [A]_0/4$$

$$\ln(1/4) = -k.t_{3/4}$$

$$t_{3/4} = \ln(4) / k$$

$$\ln(4) = 2 \ln(2)$$

$$\text{soit } t_{3/4} = 2.t_{1/2}$$

Q23.

Expérience 1 :

Quand la réaction est totale $P(COCl_2) = 4,0 \text{ mmHg}$

à $t_{1/2}$: $P(COCl_2) = 2,0 \text{ mmHg}$ soit $t_{1/2} = 34,5 \text{ min}$

à $t_{3/4}$: $P(COCl_2) = 3,0 \text{ mmHg}$ soit $t_{3/4} = 69,1 \text{ min}$

on a $t_{3/4} / t_{1/2} = 69,1 / 34,5 = 2,0$

Expérience 2 :

Quand la réaction est totale $P(COCl_2) = 4,0 \text{ mmHg}$

à $t_{1/2}$: $P(COCl_2) = 2,0 \text{ mmHg}$ soit $t_{1/2} = 4,3 \text{ min}$

à $t_{3/4}$: $P(COCl_2) = 3,0 \text{ mmHg}$ soit $t_{3/4} = 8,6 \text{ min}$

on a $t_{3/4} / t_{1/2} = 8,6 / 4,3 = 2,0$

Comme $t_{3/4} / t_{1/2} = 2,0$, la réaction est d'ordre 1 vis à vis de CO, $a = 1$.

Q24.

$$k = \ln(2) / t_{1/2}$$

Expérience 1 :

$$k'_1 = \ln(2) / t_{1/2}$$

$$k'_1 = \ln(2) / 34,5 = 0,020 \text{ min}^{-1}$$

Expérience 2 :

$$k'_2 = \ln(2) / 4,3 = 0,161 \text{ min}^{-1}$$

$$k' = k \cdot (P(\text{Cl}_2)_0 / RT)^b$$

$$k'_2 / k'_1 = (P(\text{Cl}_2)_{0,2} / P(\text{Cl}_2)_{0,1})^b$$

$$\ln(k'_2 / k'_1) = b \times \ln((P(\text{Cl}_2)_{0,2} / P(\text{Cl}_2)_{0,1}))$$

$$b = \ln(k'_2 / k'_1) / \ln((P(\text{Cl}_2)_{0,2} / P(\text{Cl}_2)_{0,1}))$$

$$b = \ln 8 / \ln 4$$

$$b = 1,5$$

L'ordre partiel vis à vis de Cl_2 vaut $b = 3/2$.

Q25.

Le monoxyde de carbone est ajouté en excès.

D'un point de vue thermodynamique, cela permet que le gaz obtenu en sortie de réacteur contienne une quantité infime de dichlore qui interfère avec le phosgène (d'après le document n°10).

D'un point de vue cinétique, cela augmente la vitesse de réaction car v est proportionnelle à $[\text{CO}]$.

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

1.

$$v = -d[F_x]/dt = + d[Fe^{2+}]/dt$$

On a accès à $[Fe^{2+}]$ par mesure de l'absorbance du complexe $[Fe(II)(o-phen)_3]^{2+}$, noté Fe(II), en transformant totalement Fe^{2+} en complexe.

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [Fe(II)]$$

$$[Fe^{2+}] = V_1/V_2 \times [Fe(II)] \quad \text{pour tenir compte de la dilution de } Fe^{2+}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{V_1 A}{V_2 \epsilon \ell}$$

$$\text{ce qui donne } v = \frac{V_1}{V_2 \epsilon \ell} \frac{dA}{dt}$$

On suppose un ordre 0 donc $v = k[F_x]^0 = k$.

$$\frac{V_1}{V_2 \epsilon \ell} \frac{dA}{dt} = k \quad \text{soit} \quad \frac{dA}{dt} = \frac{k V_2 \epsilon \ell}{V_1}$$

$$\text{L'intégration donne } A(t) = (k V_2 \epsilon \ell / V_1) \times t \quad (\text{car } A(0) = 0)$$

On trace A en fonction de t.

La régression linéaire donne un coefficient de corrélation $r = 0,9998 > 0,999$ donc A est bien une fonction affine de t. **L'ordre 0 est validé.**

La pente obtenue est de $2,4 \cdot 10^{-3}$, soit $(k V_2 \epsilon \ell / V_1) = 2,4 \cdot 10^{-3}$

d'où $k = (2,4 \cdot 10^{-3} \times 20) / (4 \times 1,15 \cdot 10^4 \times 1)$

$$k = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2.

$$v = d[Fe^{2+}]/dt = k$$

$$\text{soit } \Delta[Fe^{2+}] = k \cdot \Delta t$$

$$[Fe^{2+}] = n(Fe^{2+})/V_2$$

$$\Delta n(Fe^{2+}) = k \cdot V_2 \cdot \Delta t$$

$$\Delta t = \Delta n(Fe^{2+}) / (k \cdot V_2) = 1,25 / (1,0 \cdot 10^{-6} \times 4 \cdot 10^{-3}) = 3,0 \cdot 10^8 \text{ s}$$

1 mol de photons absorbés en $3,0 \cdot 10^8 \text{ s}$, soit $1/3,0 \cdot 10^8 = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol de photons en } 1 \text{ s}$

en multipliant par N_A

La lampe émet $2,0 \cdot 10^{15}$ photons par unité de temps.

3.

$$v = d[Fe^{2+}]/dt = v_7$$

AEQS à F_x^*

$$d[F_x^*]/dt = 0 = v_1 - v_2$$

$$v_1 = v_2$$

AEQS à $CO_2^{\bullet-}$

$$d[CO_2^{\bullet-}]/dt = 0 = 2v_2 - v_3 - v_4$$

$$2v_2 = v_3 + v_4$$

AEQS à Fe(III)

$$d[Fe(III)]/dt = 0 = v_2 - v_3$$

$$v_2 = v_3$$

AEQS à FeY_2^{2-}

$$d[FeY_2^{2-}]/dt = 0 = v_3 + v_5 - v_6$$

$$v_6 = v_3 + v_5$$

AEQS à FeY_3^{4-}

$$d[FeY_3^{4-}]/dt = 0 = v_4 - v_5$$

$$v_4 = v_5$$

AEQS à FeY

$$d[FeY]/dt = 0 = v_6 - v_7$$

$$v_6 = v_7$$

on connaît $v_1 = k_1$

$$v = v_7 = v_6 = v_3 + v_5$$

$$\text{or } v_5 = v_4$$

$$v = v_3 + v_4 = 2v_2 = 2v_1$$

$$v = 2.k_1$$

4.

$v = 2.k_1$ est bien **compatible avec un ordre 0 pour F_x** .