

TD 2 : Cinétique chimique

1 Décomposition de l'azométhane en phase gazeuse

Dans un récipient de volume fixé, on introduit à 600 K de l'azométhane. Celui-ci se décompose en éthane et en diazote suivant l'équation-bilan :



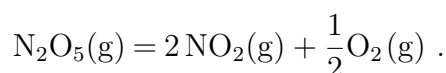
L'évolution de la réaction est suivie par manométrie, et une série de mesures a donné la pression partielle p_A en azométhane :

$t \text{ (} 10^3 \text{ s)}$	0	1,00	2,00	3,00	4,00
$p_A \text{ (} 10^{-2} \text{ mmHg)}$	$p_0 = 8,21$	5,74	4,00	2,80	1,96

Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif, et calculer sa constante de vitesse. On supposera que tous les gaz ou mélanges de gaz sont parfaits.

2 Temps de demi-réaction et énergie d'activation

La réaction de décomposition totale du pentaoxyde de diazote N_2O_5 a lieu en phase gazeuse. Son équation-bilan s'écrit :

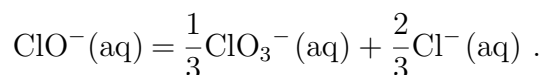


L'expérience est menée dans un récipient de volume V constant, initialement vide, en amenant du pentaoxyde de diazote de manière à ce que la pression initiale soit p_0 . Tous les gaz seront considérés parfaits, et constituent un mélange parfait de gaz parfaits. La constante des gaz parfaits vaut numériquement $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. On mesure la pression $p(t)$ au cours du temps. On veut évaluer la constante cinétique en mesurant le temps de demi-réaction : quelle doit être la lecture de p sur le manomètre pour ce temps ?
2. Le tracé de la courbe $\ln p(\text{N}_2\text{O}_5)$ en fonction du temps est une droite. En déduire l'ordre de la réaction, puis tracer l'allure de la courbe $p = f(t)$.
3. Une première mesure réalisée à $\theta = 150^\circ\text{C}$ permet de mesurer un temps de demi-réaction $t_{1/2} = 7,5 \text{ s}$. Une seconde mesure réalisée à $\theta' = 100^\circ\text{C}$ permet de mesurer un temps de demi-réaction $t'_{1/2} = 7,0 \text{ min}$. Calculer la constante de vitesse pour ces deux températures.
4. Calculer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.

3 Dismutation des ions hypochlorite (ESTP)

En solution aqueuse, les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale :



La vitesse de la réaction r , définie comme la vitesse de disparition des ions hypochlorite ClO^- suit une loi cinétique de second ordre, dont la constante de vitesse est notée k .

1. Donner l'équation horaire de la concentration en ions hypochlorite.
2. On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À $T = 343 \text{ K}$, la constante de vitesse de la solution est : $k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Au bout de combien de temps, noté t_{30} , aura-t-on obtenu la disparition de 30 % des ions hypochlorite à cette température ?
3. L'énergie d'activation de cette réaction au voisinage des températures considérées ici est $E_a = 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quel serait, à $T' = 363 \text{ K}$ le temps t'_{30} nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement de 30 % à partir de la même solution initiale ?

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.