
TRAVAUX DIRIGÉS

DE CHIMIE

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

Table des matières

TD n° 2	ÉVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTÈME EN RÉACTION	1
Exercice n° 1 - Loi de Van't Hoff		1
Exercice n° 2 - Cinétique formelle d'une réaction d'ordre trois		1
Exercice n° 3 - Loi de vitesse et ordres partiels		1
Exercice n° 4 - Méthode des vitesses initiales (1)		2
Exercice n° 5 - Méthode des vitesses initiales (2)		2
Exercice n° 6 - Méthode des temps de demi-réaction		2
Exercice n° 7 - Méthode intégrale		3
Exercice n° 8 - Décomposition du pentaoxyde de diazote		3

ÉVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTÈME EN RÉACTION

Exercice n° 1 - Loi de Van't Hoff

1. Rappeler la loi de Van't Hoff.
2. Donner l'expression de la vitesse des réactions suivantes obéissant à la loi de Van't Hoff :
 - (a) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}=\text{HS} + \text{OH}$
 - (b) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}=\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
 - (c) $\text{HO}^- + \text{H}^+=\text{H}_2\text{O}$
 - (d) $2\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_6$

Exercice n° 2 - Cinétique formelle d'une réaction d'ordre trois

Considérons une réaction irréversible d'ordre trois obéissant à la loi de Van't Hoff du type :



Etablir l'expression de la concentration en A en fonction du temps dans les deux cas suivants :

- $[\text{A}]_0 = a, [\text{B}]_0 = 2a$
- $[\text{A}]_0 = a, [\text{B}]_0 = b$ avec $b \gg a$.

Exercice n° 3 - Loi de vitesse et ordres partiels

1. La vitesse de la réaction : $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ s'écrit : $v(t) = k[\text{A}]^2[\text{B}]^{1/2}$. Si les concentrations en A et B sont toutes divisées par un facteur 8 par quel facteur sera divisée la vitesse ?

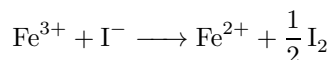
Deux substances incolores A et B réagissent pour donner une substance colorée C. On suppose que la réaction admet un ordre. Soit t la durée nécessaire à l'obtention d'une teinte de même intensité à partir de différentes concentrations de A et de B. On a recueilli les données suivantes :

t (s)	$[\text{A}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{B}]_0$ (mol.L ⁻¹)
44	0,05	0,05
22	0,05	0,10
44	0,10	0,05

2. Déterminer les ordres partiels pour chaque réactif et donner la loi de vitesse de cette réaction.

Exercice n° 4 - Méthode des vitesses initiales (1)

Pour la réaction en solution aqueuse :



on a réalisé deux séries d'expérience à 25°C.

- On mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction avec une valeur constante de $[\text{I}^-]_0 = 3,45 \text{ mmol.L}^{-1}$ et des valeurs variables de $[\text{Fe}^{3+}]_0$:

$[\text{Fe}^{3+}]_0 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	1,42	7,51	17,31	24,21
$v_0 \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	0,15	0,79	1,82	2,54

Déterminer l'ordre partiel par rapport à Fe^{3+} .

- Cette fois-ci $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,42 \text{ mmol.L}^{-1}$ est maintenue et c'est $[\text{I}^-]_0$ qui varie :

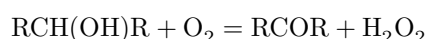
$[\text{I}^-]_0 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	3,45	8,31	11,82	14,11
$v_0 \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	0,15	0,87	1,75	2,52

Déterminer l'ordre partiel par rapport à I^- .

- En déduire la loi de vitesse initiale et calculer la valeur de la constante de vitesse.

Exercice n° 5 - Méthode des vitesses initiales (2)

En présence d'un initiateur I , un alcool secondaire RCH(OH)R s'oxyde en phase liquide selon le bilan suivant :



On notera que "R" désigne un groupe alkyle. L'étude expérimentale est effectuée à 100 °C en mesurant la vitesse initiale de la réaction v_0 pour différentes concentrations en réactifs et en initiateur I .

- On observe expérimentalement que la vitesse initiale v_0 de la réaction ne varie pas avec la pression en dioxygène. Que peut-on en conclure ?
- La vitesse v_0 dépend de la concentration en initiateur. Pour une première série d'expériences, on donne $P(\text{O}_2) = 400 \text{ mmHg}$; $[\text{RCH(OH)R}]_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

$[I]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,015	0,030	0,060	0,090
$v_0 \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	40,4	57,1	80,8	99,0

Déterminer l'ordre initial de la réaction par rapport à l'initiateur I .

- Pour la même pression en dioxygène et $[I]_0 = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse v_0 dépend de la concentration en alcool :

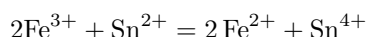
$[\text{RCH(OH)R}]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2	4	6	8	10
$v_0 \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	11,5	22,8	34,5	45,6	57,1

Déterminer l'ordre initial de la réaction par rapport à l'alcool.

- Déduire de ce dernier résultat et de la question 2 la valeur de la constante globale de vitesse.

Exercice n° 6 - Méthode des temps de demi-réaction

Soit la réaction d'oxydoréduction ayant pour équation :



La loi de vitesse est de la forme :

$$v(t) = \frac{d[\text{Sn}^{4+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{3+}]^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\beta$$

- On opère avec un large excès d'ions fer (III). On constate alors que le temps de demi-réaction concernant la disparition des ions étain (II) est indépendant de leur concentration initiale. Quelle est la valeur de β ? Justifier.
- On réalise des mélanges stoechiométriques à partir de différentes concentrations C_0 en ions fer (III). On constate que le temps de demi-réaction dépend de C_0 .
 - Etablir une relation liant $t_{1/2}$, C_0 et α .
 - Déterminer α , sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque C_0 est multiplié par 2.

Exercice n° 7 - Méthode intégrale

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse :



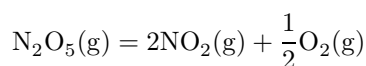
où R représente un groupe organique quelconque. On suppose que la réaction admet un ordre. On réalise une solution de RCl, de concentration C_0 , dans un mélange eau-alcool à 25°C. On effectue, à divers instants t , des prélèvements de $V_a = 5 \text{ cm}^3$ et l'on dose les ions H_3O^+ formés par de la soude de concentration $C_b = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence. On trouve pour $C_0 = 0,076 \text{ mol.L}^{-1}$:

$t \text{ (h)}$	4,0	12,0	29,5	48,5
$V \text{ (cm}^3\text{)}$	3,75	10,0	18,9	24,25

Déterminer la loi de vitesse de cette réaction et calculer la valeur de la constante de vitesse à 25°C.

Exercice n° 8 - Décomposition du pentaoxyde de diazote

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 se décompose en phase gazeuse selon la réaction :



- On introduit dans un réacteur fermé N_2O_5 . Soient P_0 la pression initiale, P la pression totale à un instant quelconque et α le coefficient de dissociation (ou taux de conversion) de N_2O_5 .
 - Exprimer P en fonction de P_0 et α .
 - Montrer que l'on peut connaître à chaque instant la pression partielle de N_2O_5 dans le réacteur par mesure de la pression totale P connaissant P_0 .
- Si on porte $\ln P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ en fonction du temps t , on obtient une droite.
 - Quel est l'ordre de la réaction ? Justifier votre réponse.
 - Etablir la loi cinétique $P = f(t)$ et donner l'allure de la courbe correspondante.

Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.