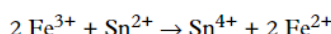


Ex. 6 Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction



La loi de vitesse est de la forme :

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

a) On opère avec un large excès de Fe^{3+} . On constate alors que le temps de demi-réaction concernant la disparition des ions Sn^{2+} est indépendant de leur concentration initiale.

Quelle est la valeur de β ? Justifier.

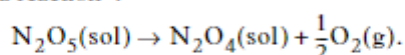
b) On réalise des mélanges stœchiométriques de différentes concentrations C_0 en ion Fe^{3+} . On constate que le temps de demi-réaction dépend de C_0 .

Établir 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 deux.

Ex. 8 Décomposition de N_2O_5

Une solution de N_2O_5 dans CCl_4 est plongée à l'instant $t = 0$ dans un thermostat à 45°C . Il se produit alors la réaction :



La réaction est du premier ordre par rapport à N_2O_5 .

On recueille 19 mL de dioxygène au bout de 40 minutes et 35 mL au bout d'un temps infini. En déduire k et $t_{1/2}$.

Donnée :

$$V_m = 24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ex. 11 Décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions iodure

La réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse diluée est lente.

a) Pour étudier la cinétique de cette décomposition en présence d'ions iodure, on prépare une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à la concentration initiale a . Le pH est légèrement acide (~ 6).

À $t=0$, on introduit dans la solution $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions iodure I^- sans variation de volume. La cinétique est suivie en mesurant le volume d'oxygène dégagé. Une première expérience est réalisée à 25°C avec $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les volumes ont été mesurés sous $P = 1 \text{ bar}$ (on rappelle que le volume molaire V_m d'un gaz parfait dans ces conditions est de $24,5 \text{ L}$).

$t \text{ (s)}$	10	20	30	45	60	90	120	240
$V \text{ (cm}^3\text{)}$	15,4	28,9	40,6	55,6	67,8	85,9	98,0	117,4

En fin de réaction, $V_\infty = 122,3 \text{ cm}^3$.

Préciser l'ordre de la réaction par rapport à H_2O_2 .

En déduire la constante de vitesse à 25°C et le temps de demi-réaction.

b) La même expérience réalisée à différentes températures a donné les résultats suivants :

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	15	35	45
$10^3 k$	0,59	2,85	5,70

Vérifier que la constante de vitesse obéit à la loi d'Arrhénius.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

**Ex. 9 Décomposition de la
1,1-diméthylhydrazine (DMHA)**

On réalise à température ambiante un mélange de 1 % en mole de DMHA et de 99 % d'argon. Ce mélange est brutalement porté à 1 060 K sous l'effet d'une onde de choc.

$10^6 t/s$	$[DMHA]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
0	0,227
90	0,125
180	0,068
270	0,0375
360	0,0205

a) En admettant que les gaz sont parfaits, calculer la pression totale initiale dans l'onde de choc.

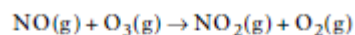
b) La réaction ayant lieu en excès d'argon, on considère qu'elle s'effectue à T, p et V constants.

Évaluer l'ordre de la réaction, la constante de vitesse à 1 060 K et $t_{1/2}$.

c) À 1 100 K, $t_{1/2} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ s, en déduire E_a et la valeur du facteur préexponentiel A.

Ex. 5 Méthode des vitesses initiales

Dans la haute atmosphère, la diminution de la couche d'ozone est provoquée par la réaction :



La cinétique de cette transformation a été étudiée en laboratoire par la méthode des vitesses initiales à 25 °C :

Expérience n°	$10^6 [\text{NO}]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^6 [\text{O}_3]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^4 v_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1	3	0,66
2	1	6	1,32
3	1	9	1,98
4	2	9	3,96
5	3	9	5,94

a) Déterminer la loi cinétique.

b) En déduire la valeur de la constante de vitesse à 25 °C.

Ex. 10 Cinétique de la décomposition de l'anion peroxodisulfate

a) Les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse.

Écrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité.

b) On suit l'évolution d'une solution d'ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à 80 °C.

t / min	$10^3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	10
50	7,8
100	6,05
150	4,72
200	3,68
250	2,86

Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.

c) Déterminer la constante de vitesse k à 80 °C.

d) L'énergie d'activation de cette réaction est

$E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pendant quelle durée peut-on conserver, à 25 °C, une solution titrée de peroxodisulfate de concentration C_0 et dont la concentration doit être connue à 1 % près ?

Exercice 19.24 Datation par le carbone-14

On prépare du dioxyde de carbone CO_2 par combustion de bois récent et on constate qu'un échantillon occupant 0,5 litre sous 5 bar à 20 °C donne 5 400 désintégrations en 5 h de comptage.

Par ailleurs, un échantillon de 1,85 g d'un bois ancien, provenant d'un objet archéologique, donne 6 030 désintégrations en 15 h. Un dosage chimique effectué sur ce bois montre qu'il contient, en masse, 37 % de carbone.

Comment ces informations permettent-elles de déterminer l'âge de ce bois ancien ?