

TD06 – Cinétique chimique

Exercice 1 – Vitesses

Au cours de la réaction $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t_1 donné, $v_{d1}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En déduire, à l'instant t_1 , la valeur de la vitesse de la réaction v_1 , ainsi que celles des vitesses de formation $v_{f1}(\text{NO}_2)$ et $v_{f1}(\text{O}_2)$ des deux produits.

Exercice 2 – Détermination d'un ordre par les vitesses initiales

Deux espèces incolores A et B réagissent pour en donner une autre, colorée, C. On relève le temps τ nécessaire à l'obtention d'une teinte de même faible intensité à partir de différentes concentrations de A et de B.

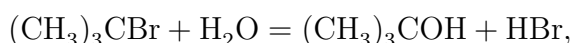
$[\text{A}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{B}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$T \text{ (s)}$
0,05	0,05	44
0,05	0,10	22
0,10	0,05	44

Parmi les lois de vitesse suivantes, identifier celle qui peut convenir.

- $v = k[\text{A}][\text{B}]^2$
- $v = k[\text{B}]^2$
- $v = k[\text{A}]$
- $v = k[\text{B}]$

Exercice 3 – Hydrolyse d'un composé organique

On s'intéresse à la réaction d'hydrolyse d'équation



réalisée dans un solvant constitué de 10 % d'eau et de 90 % de propanone en masse. Les résultats obtenus à 25 °C sont indiqués dans le tableau ci-dessous, où c est la concentration en $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$.

$t \text{ (h)}$	0	2	4	8	12	20	30	40
$c \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,100	0,090	0,080	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

L'eau sera considérée comme étant en excès.

À l'aide d'une hypothèse que l'on vérifiera en traçant une droite, déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ et calculer la constante apparente de vitesse.

Exercice 4 – Réaction en phase gazeuse

La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, est déterminée à différentes températures.

$T \text{ (K)}$	600	650	700	750	800
$k \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$	0,028	0,22	1,3	6,0	23

1. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.
2. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 685 K.

Exercice 5 – Ion peroxodisulfate

Les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfates SO_4^{2-} , ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25 °C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration initiale $C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à 80 °C.

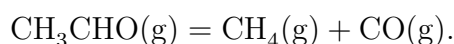
$t \text{ (min)}$	0	50	100	150	200	250
$C \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $\mathcal{E}_A = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxodisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
2. Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à 80 °C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25 °C ?
3. Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
4. Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1 % ?
5. Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

Exercice 6 – Pyrolyse de l'éthanal

À suffisamment haute température, la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal se réduit à la seule réaction totale d'équation



Le mécanisme réactionnel sous-jacent est néanmoins complexe, donnant lieu à une cinétique riche dont cet exercice propose d'étudier deux aspects.

Établissement d'une loi de vitesse

Pour commencer, on réalise la réaction dans un réacteur fermé, de volume constant, thermalisé à 520 °C. Pour diverses valeurs de la pression initiale P_0 , on mesure le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

$P_0 \text{ (bar)}$	0,13	0,21	0,27	0,38	0,53	0,60
$t_{1/2} \text{ (s)}$	1 400	860	675	492	355	308

1. Proposer une méthode expérimentale permettant de mesurer $t_{1/2}$ à partir d'un capteur de pression.

2. Justifier que la vitesse volumique de la réaction est proportionnelle à la dérivée temporelle de la pression partielle pour chaque gaz.
3. Expliquer pourquoi une rapide analyse des résultats suggère que la cinétique est d'ordre 2. En déduire la représentation graphique qui permet de confirmer cette hypothèse.
4. Déterminer la constante de vitesse k_{520} à cette température.

Énergie d'activation

L'expérience est reproduite pour différentes températures, pour lesquelles on mesure la constante de vitesse.

T (°C)	420	470	520	570	620
k ($\text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,05 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-4}$		$2,8 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$

5. Vérifier par une représentation graphique adéquate que cette réaction respecte la loi d'Arrhénius.
6. En déduire son énergie d'activation ainsi que le facteur pré-exponentiel.