

TD6 : Cinétique chimique

Exercice 1 : DÉCOMPOSITION DE L’ANION PEROXODISULFATE

Les anions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l’eau en dioxygène.

1. Écrire l’équation de la réaction traduisant cette instabilité, sachant que des ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont formés.

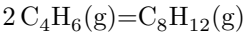
Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l’évolution d’une solution de peroxodisulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration initiale  $C_0 = 10,0 \text{ mmol } \ell^{-1}$ . Le tableau ci-dessous donne la concentration  $C$  en ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en fonction du temps, à  $80^\circ\text{C}$ .

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

2. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d’ordre 1.
3. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.

Exercice 2 : DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE

À température élevée et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène se dimérise en 4-vinylcyclohexène suivant la réaction totale d’équation :



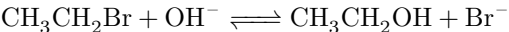
Afin d’étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume  $V$  constant, maintenu à température constante  $T = 326 \text{ K}$ . On mesure alors la pression partielle en butadiène  $p_B$  dans le récipient en fonction du temps.

t(min)	0	3,25	8,02	12,18	17,3	24,55	33,0	43,0	55,08	68,05	90,1	119
$p_B$ (bar)	0,843	0,807	0,756	0,715	0,670	0,615	0,565	0,520	0,465	0,423	0,366	0,311

1. Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale  $p_B$  et de la température  $T$  suffit pour calculer la concentration initiale  $C_B$  en buta-1,3-diène.
2. Montrer que les résultats sont compatibles avec une cinétique d’ordre 2.
3. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
4. Déterminer le temps de demi-réaction du système précédent.
5. On admet souvent qu’une réaction est pratiquement terminée lorsque au moins 99% du réactif limitant a été consommé. Déterminer la durée d’évolution du système précédent ; exprimer cette durée en fonction du temps de demi-réaction.

Exercice 3 : SUBSTITUTION SUR LE BROMOÉTHANE

On étudie, à  $25^\circ\text{C}$ , l’action d’une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :



On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit  $C_0$  la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de  $C_0$ .

$C_0$ (mmol $\ell^{-1}$ )	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}$ (min)	1100	445	220	150	110

1. Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d’ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs.
2. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 4 : CHLORURE D’HYDROGÈNE ET CYCLOHEXÈNE

Le chlorure d’hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :  $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  schématisée par :  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ . On réalise une série d’expériences à  $25^\circ\text{C}$ , où l’on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales  $[\text{A}]_0$  en cyclohexène et  $[\text{B}]_0$  en chlorure d’hydrogène dans le milieu réactionnel. Le volume du mélange est constant et égal à 1 L. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

Expérience	1	2	3	4
$[\text{A}]_0$ (mol $\ell^{-1}$ )	0,470	0,470	0,470	0,313
$[\text{B}]_0$ (mol $\ell^{-1}$ )	0,235	0,328	0,448	0,448
$v_0$ ( $10^{-9} \text{ mol s}^{-1}$ )	15,7	30,6	57,1	38,0

1. On désigne par  $p$  et  $q$  les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexane (A) et au chlorure d’hydrogène (B). Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de  $p$  et  $q$ .
2. Déterminer  $p$ .
3. Déterminer  $q$ , en déduire l’ordre global de la réaction.
4. Calculer la constante cinétique de la réaction.
5. Dans le cas d’un mélange stœchiométrique en A et B, déterminer la loi de vitesse initiale de la réaction en fonction de  $[\text{A}]$ .

Exercice 5 : RÉDUCTION DU MERCURE

On considère la réaction suivante :  $2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+}$

On suit deux expériences, à  $80^\circ\text{C}$  par spectrophotométrie, qui donnent, avec  $\alpha = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$ ,

Expérience 1 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol } \ell^{-1}$  et  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol } \ell^{-1}$

$t$ ( $10^5 \text{ s}$ )	0,0	1,0	2,0	3,0	$\infty$
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

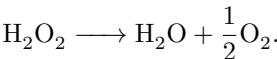
Expérience 2 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol } \ell^{-1}$  et  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol } \ell^{-1}$

$t$ ( $10^5 \text{ s}$ )	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	$\infty$
$\alpha(t)$	1,000	0,585	0,348	0,205	0,122	0,000

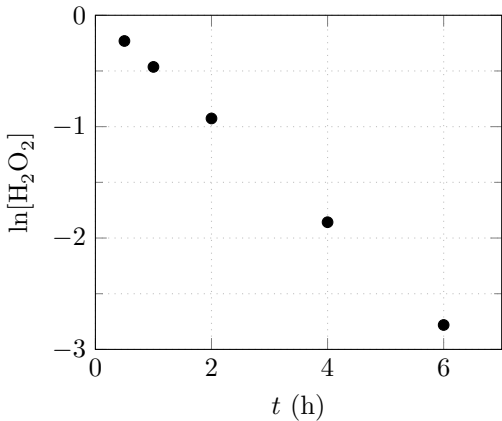
1. On considère que la réaction est d’ordre partiel  $p$  par rapport à  $\text{Fe}^{2+}$  et  $q$  par rapport à  $\text{Hg}^{2+}$ . Écrire l’expression de la vitesse de la réaction.
2. Déterminer l’ordre global de la réaction à l’aide de l’expérience 1.
3. Déterminer  $q$  à l’aide de l’expérience 2. En déduire  $p$ .
4. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 6 : DISMUTATION DE L’EAU OXYGÉNÉE

L’eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  se dismute naturellement suivant la réaction :



Sur le graphique ci-contre, on trace l’évolution de  $\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$  en fonction du temps.



Déterminer l’ordre de la réaction ainsi que la constante de vitesse  $k$  de la réaction.

Exercice 7 : MESURE DE L’ÉNERGIE D’ACTIVATION D’UNE RÉACTION

La réaction  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$  est d’ordre 1. On mesure la constante de vitesse  $k$  pour différentes températures :

$T(^{\circ}\text{C})$	25	35	55	65
$k(\times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$	1,72	6,65	75	240

1. Rappeler la loi d’Arrhénius
2. À partir de l’ajustement des données expérimentales par une fonction bien choisie, déterminer l’énergie d’activation  $E_a$  de la réaction.
3. En déduire la constante de vitesse pour  $T = 30^\circ\text{C}$ .