

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 (SO_4^{2-}) sont formés.

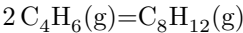
Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l’évolution d’une solution de peroxodisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol } \ell^{-1}$. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions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

t (min)	0	50	100	150	200	250
$C(t)$ (mmol ℓ^{-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 :



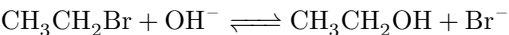
Afin d’étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume V constant, maintenu à température constante $T = 326 \text{ K}$. On mesure alors la pression partielle en butadiène p_B dans le récipient en fonction du temps.

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°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 ℓ^{-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 : $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ schématisée par : $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$. On réalise une série d’expériences à 25°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 ℓ^{-1})	0,470	0,470	0,470	0,313
$[\text{B}]_0$ (mol ℓ^{-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 : $2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+}$

On suit deux expériences, à 80°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 s)	0,0	1,0	2,0	3,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

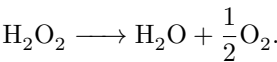
Expérience 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol } \ell^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol } \ell^{-1}$

t (10^5 s)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	∞
$\alpha(t)$	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 Fe^{2+} et q par rapport à 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.

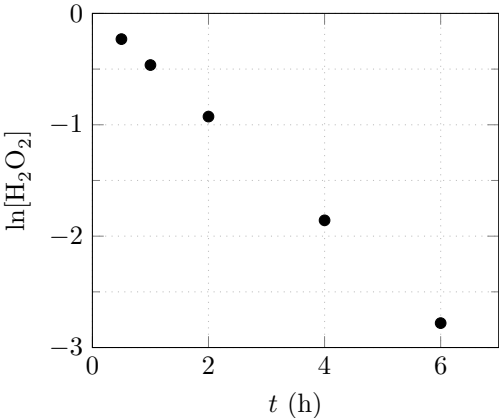
Exercice 6 : Dismutation de l’eau oxygénée

L’eau oxygénée H_2O_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 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 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 $T = 30^{\circ}\text{C}$.