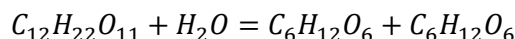


TD 13

Cinétique chimique

Exercice 1 : Hydrolyse du saccharose

Lors de l'hydrolyse du saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$, deux isomères de formule chimique $C_6H_{12}O_6$ sont produits : le fructose et le glucose. L'équation chimique s'écrit :



On dispose d'une solution aqueuse de saccharose S , de concentration initiale $[S]_0$, égale à $4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Au cours de l'hydrolyse, on suit par dosage polarimétrique l'évolution de la concentration $[S]$ de saccharose dans le milieu réactionnel au cours du temps. L'eau est en large excès et le volume du mélange réactionnel ne varie pas au cours du temps. Les résultats suivants ont été obtenus :

t (min)	0	100	300	500	700	900	1100
[S] (mol.L ⁻¹)	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$

1. Etablir le tableau d'avancement volumique de cette transformation. Que représente la quantité $[S]_0 - [S]$?
2. Définir la vitesse de la réaction.
3. Ecrire la loi générale de vitesse si la réaction admet un ordre par rapport à l'eau et par rapport au saccharose.
4. Quel est l'intérêt de se placer en large excès d'eau ?
5. Tracer l'allure de la courbe $\xi = f(t)$. Décrire qualitativement l'évolution de la vitesse de la réaction au cours du temps.
6. Utiliser l'allure de cette courbe pour prédire l'ordre partiel par rapport au saccharose.
7. Vérifier votre hypothèse en déterminant l'équation analytique de l'évolution de la concentration du réactif S au cours du temps. Linéariser cette expression et en déduire la valeur de la constante apparente de vitesse.

Exercice 2 : Cinétique d'une substitution nucléophile

En présence d'eau, le 2-chloro-2-méthylpropane (RCl) subit une transformation totale, qui conduit à la formation d'un alcool. L'équation de la réaction qui modélise la transformation est la suivante :



Le suivi cinétique est réalisé par conductimétrie. Le principe consiste à mesurer la conductivité de la solution à différents instants.

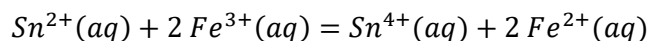
La concentration initiale de la solution de RCl dans le réacteur est notée $[RCl]_0 = a = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le solvant utilisé est l'acétone. A l'instant $t = 0$, on mélange la solution de RCl dans l'acétone et l'eau. A l'aide du conductimètre, on suit l'évolution de la concentration des ions H^+ à différents instants :

t (min)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	9	10
[H ⁺] (10 ⁻³ mol/L)	2,8	5,1	7,0	8,5	9,8	10,7	12,2	13,2	13,8	15,0	15,0

1. Expliquer l'intérêt de la conductimétrie pour suivre cette réaction.
2. Tracer l'allure de la courbe $[H^+] = f(t)$.
3. Commenter la valeur de $[H^+]$ à l'état final en utilisant le tableau d'évolution.
4. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de $[H^+]$.
5. Proposer une loi de vitesse sachant que l'eau est en large excès.
6. Utiliser les résultats expérimentaux pour déterminer l'ordre partiel par rapport à RCl et la constante de vitesse apparente.

Exercice 3 : Suivi cinétique d'une réaction redox

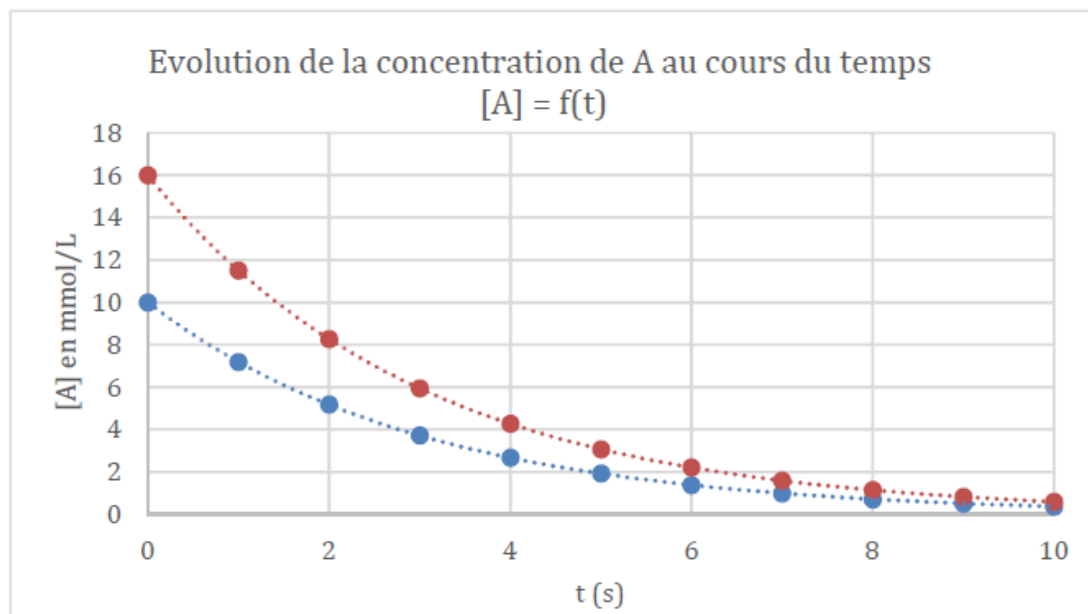
On étudie la vitesse de la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Définir la vitesse volumique de la réaction en utilisant les espèces Sn^{2+} et Sn^{4+} , puis écrire la loi de vitesse associée à cette réaction. Les ions ferriques sont en excès. Montrer que cette réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions Sn^{2+} en utilisant 3 méthodes. Données expérimentales :

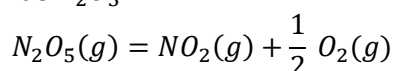
t (s)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[Sn ²⁺] (mmol/L)	10	7,19	5,17	3,72	2,67	1,92	1,38	0,99	0,71	0,51	0,37

t (s)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[Sn ²⁺] (mmol/L)	16	11,5	8,27	5,94	4,27	3,07	2,21	1,59	1,14	0,82	0,59



Exercice 4 : Décomposition du pentaoxyde de diazote

On considère la réaction de décomposition de N_2O_5 :



Cette réaction admet un ordre partiel de 1 par rapport à N_2O_5 : $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$

1. Quelle est l'unité de k ?
2. Exprimer v en fonction de $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$, puis de $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$ et enfin $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.
3. Quelle est l'équation différentielle liant k , $[\text{N}_2\text{O}_5]$ et $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$?
4. Dédire de la question précédente une relation liant $[\text{N}_2\text{O}_5]$, k , t et $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$.
5. Représenter l'évolution de $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en fonction du temps.
6. Exprimer $t_{1/2}$ en fonction de k.
7. Le temps de demi-réaction dépend-t-il de $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$?

Exercice 5 : Influence de la température

En milieu aqueux neutre l'urée se transforme en isocyanate d'ammonium suivant la réaction :



Déterminer graphiquement l'énergie d'activation et calculer le facteur de fréquence à partir des données ci-dessous :

T (K)	333	338	348
$k \cdot 10^4$ (min ⁻¹)	1,42	2,85	10,75