

## Chapitre 11

### CINETIQUE EXPERIMENTALE

#### Exo 1 : Détermination de l'énergie d'activation (\*)

La pyrolyse de l'éthanal selon  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  est une réaction d'ordre courant égal à 2 :  
 $v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$ .

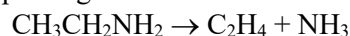
Sa constante de vitesse a été mesurée entre 700 K et 1000 K:

T(K)	700	730	760	790	810	840	940	1000
k (mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup> )	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

En admettant la validité de la loi d'Arrhénius, déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur préexponentiel  $A$  correspondant.

#### Exo 2 : Etude d'une cinétique en phase gaz (\*\*)

On suit la réaction de l'éthylamine en phase gaz :



La réalisation expérimentale de cette réaction se fait à volume constant et à température constante. Il n'y a que de l'éthylamine au début de l'expérience. On mesure la pression  $P$  dans l'enceinte à différents instants.

On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	1	4	10
P (Pa)	7240	7900	9480	11720

1) On introduit le coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  ; on rappelle que  $\alpha$  est le rapport du nombre de moles de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  dissociées sur nombre de moles de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  initial.

a) Exprimer la pression totale et la pression partielle en éthylamine  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ , notée  $P_A$ , en fonction de la pression initiale notée  $P_0$  et de  $\alpha$ .

b) En déduire la pression partielle  $P_A$  en fonction de la pression totale  $P$  et de la pression initiale  $P_0$ .

2) Montrer que la réaction est d'ordre 1 et trouver la constante de vitesse  $k$ .

#### Exo 3 : Décomposition de $\text{N}_2\text{O}_5$ (\*)

L'expérience montre que la réaction suivante, en phase gazeuse :



réalisée à 160 °C, se comporte comme une réaction du premier ordre par rapport au pentaoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Soit  $k$ , la constante de vitesse pour une température donnée.

1) Etablir la relation donnant  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction du temps et de la concentration initiale  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ .

2) Cette expérience est réalisée à 160 °C dans un récipient de volume constant; au bout de 3 secondes, 2/3 de  $\text{N}_2\text{O}_5$  initialement introduit a été décomposés. Calculer, à cette température, la valeur  $k$  de la constante de vitesse en précisant l'unité.

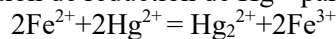
3) Calculer le temps de demi-réaction à cette température; quel serait-il si la concentration initiale  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$  avait été doublée?

4) La constante  $k$  suit la loi d'Arrhénius:  $k = A \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T))$

L'énergie d'activation est  $E_a = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer  $k'$ , constante de vitesse à la température  $T'$  à laquelle il faut effectuer la réaction précédente pour que 95% du pentaoxyde de diazote initial soit décomposé au bout de 3 secondes. Déterminer cette température  $\theta$  et calculer le nouveau temps de demi-réaction.

**Exo 4 : Cinétique d'une oxydoréduction (Mines Ponts MP 2010)**

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de réduction de  $\text{Hg}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  en solution aqueuse:



On supposera que la loi de vitesse suit la forme  $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  et  $[\text{Hg}^{2+}]_0$ , on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en secondes) :

Expérience n°1 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{s})$	0	1	2	3	$\infty$
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{s})$	0	1	2	4	$\infty$
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,37	0,14	0,02	0

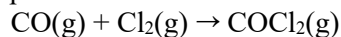
- 1) Expliquer l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la première expérience, et l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la seconde.
- 2) Montrer que l'ordre global de la réaction est 2 et déterminer la constante de vitesse  $k$ .
- 3) Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient  $p = q = 1$ .

**Exo 5: Temps de 1/2 et 3/4 de réaction**

1) Soit une réaction d'équation-bilan:  $A \rightarrow B$  dont l'ordre courant est égal à 1.

Etablir l'expression des temps de demi-réaction  $T_{1/2}$  et de trois quarts de réaction  $T_{3/4}$ . Quelle relation existe-t-il entre eux ?

2) On étudie, à température et volume constants, la réaction de synthèse du phosgène  $\text{COCl}_2$  selon :



On réalise deux expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle de phosgène en fonction du temps.

Expérience n° 1:  $(P_{\text{Cl}_2})_0 = 400 \text{ mm Hg}$ ;  $(P_{\text{CO}})_0 = 4 \text{ mm Hg}$

$t(\text{min})$	0	34,5	69	138	$\infty$
$P(\text{COCl}_2)$ (mmHg)	0	2,0	3,0	3,75	4,0

Expérience n° 2 :  $(P_{\text{Cl}_2})_0 = 1600 \text{ mm Hg}$ ;  $(P_{\text{CO}})_0 = 4 \text{ mm Hg}$ .

$t(\text{min})$	0	4,3	8,6	17,3	$\infty$
$P(\text{COCl}_2)$ (mmHg)	0	2,0	3,0	3,75	4,0

On se propose de vérifier que la vitesse de la réaction peut être mise sous la forme :

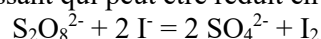
$$v = k[\text{CO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

Montrer que les résultats expérimentaux permettent de déterminer  $\alpha$  et  $\beta$ .

Quel est l'ordre total de cette réaction ?

**Exo 6 : Réaction entre les ions iodures et les ions persulfates (Petites Mines 98)**

Le persulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est un oxydant puissant qui peut être réduit en sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  selon :



Cette réaction est une réaction lente dont on veut étudier la cinétique. Par une méthode qu'on n'exposera pas ici, il est possible de mesurer la vitesse initiale  $V_0$  de cette réaction.

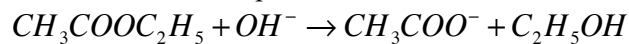
On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en  $S_2O_8^{2-}$  et  $I^-$ .  
Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit :

N° Expérience	$[S_2O_8^{2-}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[I^-]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$V_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	0,100	0,100	$5,00 \cdot 10^{-4}$
2	0,100	0,050	$2,45 \cdot 10^{-4}$
3	0,100	0,025	$1,26 \cdot 10^{-4}$
4	0,050	0,100	$2,50 \cdot 10^{-4}$
5	0,025	0,100	$1,24 \cdot 10^{-4}$

Déterminer l'ordre partiel par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  et l'ordre partiel par rapport à  $I^-$ .  
Calculer la constante de vitesse  $k$  de cette réaction.

### **Exo 7 : Saponification de l'éthanoate d'éthyle**

On s'intéresse à la saponification de l'éthanoate d'éthyle selon :



est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Dans un mélange stœchiométrique, où les réactifs ont chacun une concentration initiale égale à 20 mmol.L<sup>-1</sup>, on suit le déroulement de la réaction par dosage acido-basique.

- 1) Au bout de 20 min, on prélève 100 mL de la solution que l'on dilue dans l'eau froide et l'on dose la soude restante par une solution d'acide chlorhydrique à 0,100 mol.L<sup>-1</sup>. L'équivalence est obtenue pour 6,15 mL. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
- 2) Quel volume  $v'$  d'acide faut-il verser pour doser un échantillon de 100 mL prélevé 20 min plus tard ?
- 3) Au bout de combien de temps la saponification est-elle totale à 1% près ?