

TD Cinétique chimique

Exercice 1 : Vitesses (146)

Au cours de la réaction : $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t_1 donnée, $v_{d1}(N_2O_5) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

En déduire (à cet instant) la valeur de v_1 , la vitesse globale de la réaction, ainsi que celles de $v_{f1}(NO_2)$ et $v_{f1}(O_2)$, vitesses de formation (d'apparition) des deux produits.

Exercice 2 : Ordre global et partiel (147)

1. Compléter le tableau :

Equation de réaction	Vitesse	Ordre partiel	Ordre global
$2NO + O_2 = 2NO_2$	$v = k[O_2][NO]^2$		
$2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$	$v = k[H_2][NO]^2$		
$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$	$v = k[N_2O_5]$		
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}$		

2. Existe-il une relation entre les ordres partiels et les coefficients stœchiométriques ?

Exercice 3 : Ions $S_2O_8^{2-}$ (147, 148, 149, 150)

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ 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 $25^\circ C$ 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 $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 =$

$10,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. 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 $S_2O_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à $80^\circ C$.

t (min)	0	50	100	150	200	250
C (mmol.L ⁻¹)	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

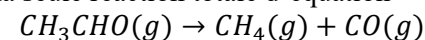
Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ USI}$.

1. Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxydisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
2. Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à $80^\circ C$ alors que la pièce de stockage n'est qu'à $25^\circ C$?
3. Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate. 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 4 : Pyrolyse de l'éthanal (149, 150, 152)

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.

$p_0/(RT)$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,13	0,21	0,27	0,38	0,53	0,60
$t_{1/2}$ (s)	1400	860	675	492	355	308

1. Proposer une méthode expérimentale permettant de mesurer $t_{1/2}$ à partir d'un capteur de pression.
2. 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.
3. 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.

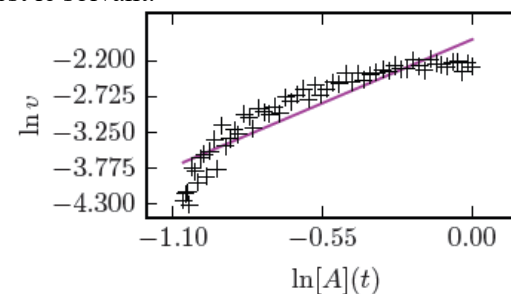
T (°C)	420	470	520	570	620
k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$		$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$

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

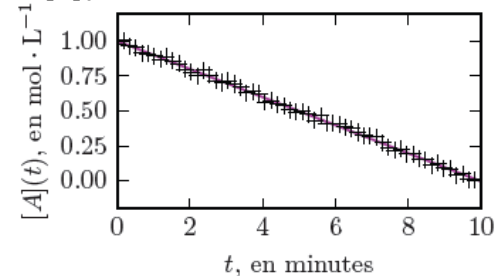
Exercice 5 : Analyse de courbes (148, 149)

On simule numériquement des réactions du type $A + B \rightarrow$ produits. La concentration initiale en espèce A vaut toujours $[A]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Elle est « mesurée » en continu au cours de la réaction, et donne lieu aux courbes ci-dessous. Que peut-on dire sur l'ordre de la réaction dans les différents cas ?

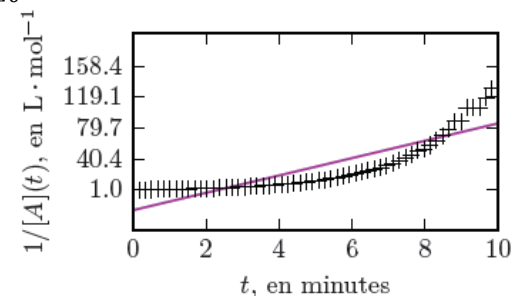
1. B est le solvant.



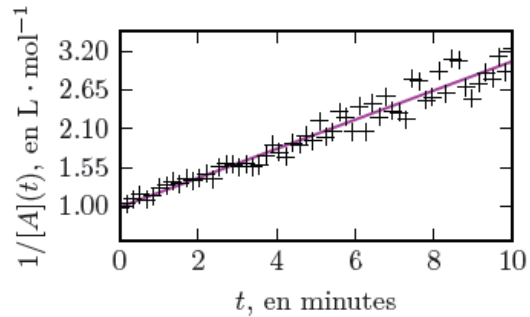
2. $[B]_0 = [A]_0$.



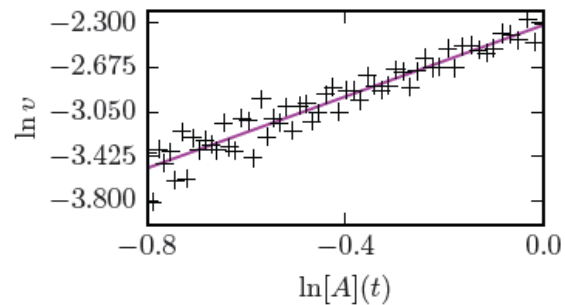
3. $[B]_0 = 20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



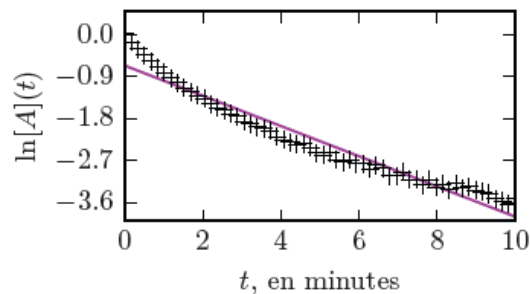
4. B est le solvant.



5. $[B]_0 = [A]_0$.



6. Un système extérieur impose $[B]$ constante.



Résolution de problème

- Détailler l'effet d'une trempe par dilution sur la cinétique d'une réaction du premier ordre.
- La cinétique de deux réactions chimiques, l'une du premier ordre, l'autre du deuxième ordre, est suivie au moyen d'une méthode d'analyse chimique précédée d'une trempe par dilution. Pour une réaction de quel ordre la dilution est-elle la plus efficace ?

Oral de concours : Centrale 2018

On cherche à déterminer la cinétique de la réaction d'oxydoréduction entre les ions Fe^{3+} et Sn^{2+} à la température $T = 25^\circ C$. La vitesse de la réaction est $v = k[Fe^{3+}]^a \cdot [Sn^{2+}]^b$.

Tout d'abord, on met une grande quantité d'ions Fe^{3+} en solution. On constate que le temps de demi-réaction τ est indépendant de la concentration initiale des ions Sn^{2+} .

1. En déduire b .

On se place maintenant dans les conditions stœchiométriques. Cette fois, le temps de demi-réaction dépend de c_0 la concentration initiale en ions Fe^{3+} .

2. Déterminer une relation entre le temps de demi-réaction, a et c_0 .

Quand on multiplie par 2 la concentration initiale, le temps de demi-réaction est divisé par 4.

3. En déduire a .

On effectue cette réaction à différentes températures et on mesure k . A $T_2 = 380^\circ C$, on a $k_2 = 187 \text{ USI}$ et à $T_3 = 273^\circ C$, on a $k_3 = 4,21 \text{ USI}$.

4. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

On donne les couples redox : Fe^{3+}/Fe^{2+} et Sn^{4+}/Sn^{2+} .