

DEVOIR SURVEILLÉ N°2

(durée : 1h30)

Exercice n°1 (30 min).

Dans une première expérience, on réalise une étude cinétique de la réaction (1) suivante à $T = 298 \text{ K}$:



La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

À l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$, la concentration en ions CrO_2^{2+} est $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Quel est l'ordre de la réaction ? En déduire l'expression de la vitesse v_1 de réaction en fonction de k_1 et de la concentration en ions CrO_2^{2+} .
- 2) Démontrer l'expression de la concentration en ions CrO_2^{2+} en fonction du temps. Quelle est la concentration initiale en ions CrO_2^{2+} ?
- 3) Déterminer le temps de demi-réaction.

Dans une seconde expérience, on réalise une étude cinétique de la réaction (2), inverse de la réaction (1), à $T = 298 \text{ K}$:



Les concentrations initiales en ions Cr^{2+} et O_2 sont égales à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les proportions sont stoechiométriques et à chaque instant, on a donc les concentrations en ions Cr^{2+} et O_2 qui sont égales.

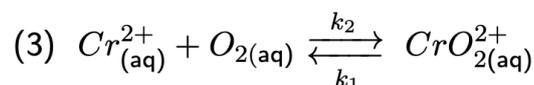
La réaction a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

4) On supposera ici, que les ordres partiels sont identiques pour Cr^{2+} et O_2 . Quel est l'ordre global de la réaction ? En déduire l'expression de la vitesse v_2 de réaction en fonction de k_2 et de la concentration en ions Cr^{2+} et O_2 puis uniquement en fonction de k_2 et de la concentration en ions Cr^{2+} .

5) Démontrer l'expression de la concentration en ions Cr^{2+} en fonction du temps.

6) Déterminer le temps de demi-réaction.

7) déterminer la valeur de la constante d'équilibre: $K_3 = \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]}$ de la réaction (3) suivante :



Remarque il y a équilibre chimique lorsque $v_1 = v_2$

Exercice 2 (10 min).

8) À partir des données expérimentales, déterminer l'ordre de la réaction de décomposition de l'amidure d'argent en solution en ammoniac et nitrure d'argent.



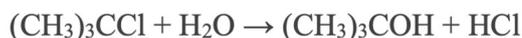
On donne :

Concentration initiale en amidure	1	0,45	0,25
Temps de demi-vie (en jour)	0,61	1,37	2,33

Exercice 3 (20 min).

9) À partir des données expérimentales, déterminer l'ordre de la réaction.

Le chlorure de tertibutyle est lentement hydrolysé par l'eau. La réaction globale s'écrit :

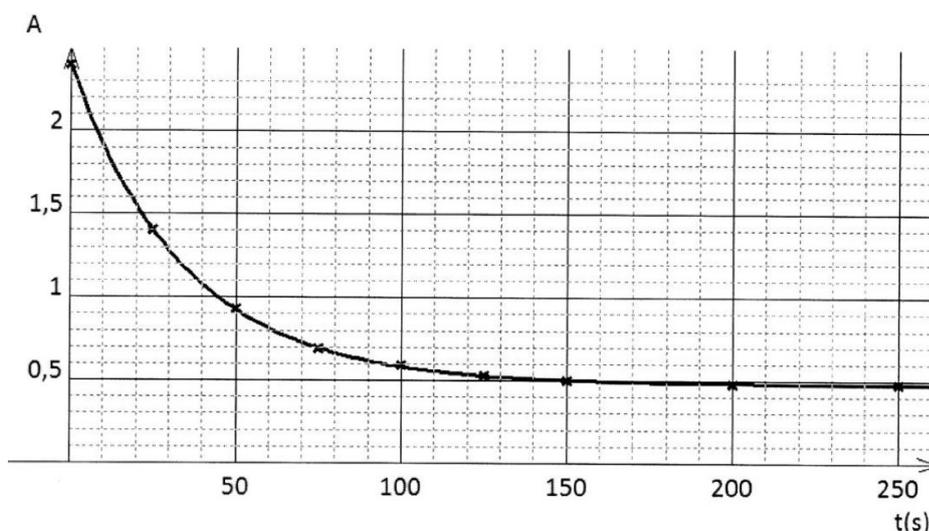


On réalise une solution du dérivé chloré de 0,0821 mole/l dans un mélange eau/alcool. On place la solution dans un bain thermostaté à la température de 25 °C. On effectue à différents instants t des prélèvements de 5 ml et on dose l'HCl formé. On obtient les résultats suivants :

t (H) heure	0	4	12	28	48
(A) _{restant} mol.L ⁻¹	0,0821	0,0719	0,0553	0,0324	0,0618

Exercice 4 (10 min).

Concentration en mol/L



10) Déterminer le temps de demi-réaction.

11) Rappeler la définition d'un catalyseur.

12) Expliquer pourquoi la réaction est plus rapide en chauffant le mélange réactionnel.

Exercice 5 (15 min).

On considère la réaction entre l'iodométhane CH_3I et l'éthanolate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.
Le tableau ci-dessous présente les valeurs de la constante de vitesse en fonction de la température.

T (°C)	0	6	12	18	24	30
k ($10^{-5} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	5,60	11,8	24,5	48,8	100	208

13) Déterminer l'énergie d'activation associée à cette réaction.

Exercice 6 (5 min)

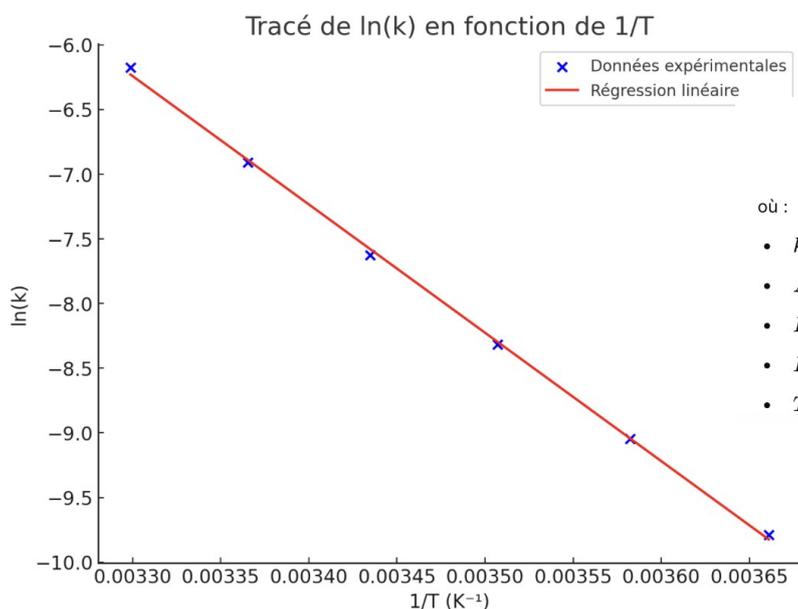
14)

Au cours de la réaction : $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t_1 donnée, $v_{d1}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En déduire (à cet instant) la valeur de v_1 , la vitesse globale de la réaction, ainsi que celles de $v_{f1}(\text{NO}_2)$ et $v_{f1}(\text{O}_2)$, vitesses de formation (d'apparition) des deux produits.

Corrigé DS 2

Exercice 5



$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

où :

- k est la constante de vitesse,
- A est le facteur pré-exponentiel,
- E_a est l'énergie d'activation,
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits,
- T est la température en Kelvin.

L'énergie d'activation E_a pour cette réaction est de :

$$E_a \approx 82,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Méthode suivie :

1. Le tracé de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ donne une droite de pente $-E_a/R$.
2. La pente obtenue par régression linéaire est utilisée pour calculer E_a à partir de la relation $E_a = -\text{pente} \cdot R$.

Exercice 1

1) Ordre de la réaction et expression de la vitesse v_1

La constante de vitesse $k_1 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a pour unité s^{-1} , ce qui est caractéristique d'une réaction d'ordre 1.

L'ordre global de la réaction est donc 1.

L'expression de la vitesse v_1 est donnée par :

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{CrO}_2^{2+}]$$

2) Expression de $[\text{CrO}_2^{2+}]$ en fonction du temps

Pour une réaction d'ordre 1, la concentration suit la loi :

$$[\text{CrO}_2^{2+}] = [\text{CrO}_2^{2+}]_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

Pour démontrer cette expression, on part de l'équation différentielle de la cinétique :

$$\frac{d[\text{CrO}_2^{2+}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{CrO}_2^{2+}]$$

En séparant les variables et en intégrant :

$$\int \frac{1}{[\text{CrO}_2^{2+}]} d[\text{CrO}_2^{2+}] = -k_1 \int dt$$

$$\ln[\text{CrO}_2^{2+}] = -k_1 t + C$$

En prenant l'exponentielle et en utilisant la condition initiale $[\text{CrO}_2^{2+}](t=0) = [\text{CrO}_2^{2+}]_0$, on obtient :

$$[\text{CrO}_2^{2+}] = [\text{CrO}_2^{2+}]_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

Concentration initiale $[\text{CrO}_2^{2+}]_0$:

En utilisant la donnée $[\text{CrO}_2^{2+}](t_1) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $t_1 = 10^3 \text{ s}$:

$$1,5 \times 10^{-4} = [\text{CrO}_2^{2+}]_0 \cdot e^{-2,5 \times 10^{-4} \cdot 10^3}$$

$$[\text{CrO}_2^{2+}]_0 = \frac{1,5 \times 10^{-4}}{e^{-0,25}}$$

En calculant :

$$[\text{CrO}_2^{2+}]_0 \approx 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3) Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 est donné par :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

En remplaçant $k_1 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2,5 \times 10^{-4}} \approx 2773 \text{ s}$$

4)

La constante $k_2 = 1,6 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ a pour unité $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est caractéristique d'une réaction d'ordre 2.

L'ordre global de la réaction est 2 (ordre 1 pour Cr^{2+} et ordre 1 pour O_2).

L'expression de la vitesse v_2 est :

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{O}_2] \quad \dots$$

Comme les proportions sont stœchiométriques, $[\text{Cr}^{2+}] = [\text{O}_2]$, donc :

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}]^2$$

5) Expression de $[\text{Cr}^{2+}]$ en fonction du temps

Pour une réaction d'ordre 2, la concentration suit la loi :

$$\frac{1}{[\text{Cr}^{2+}]} = \frac{1}{[\text{Cr}^{2+}]_0} + k_2 \cdot t$$

Démonstration : voir le cours.

6) Temps de demi-réaction $t^{1/2}$

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est donné par :

$$t^{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}]_0} \quad 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

En remplaçant $k_2 = 1,6 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $[\text{Cr}^{2+}]_0 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$t^{1/2} = \frac{1}{1,6 \times 10^8 \cdot 1,5 \times 10^{-4}} \approx 41,7 \text{ s} \quad 7)$$

7)

À l'équilibre chimique, les vitesses des réactions directe (v_1) et inverse (v_2) sont égales :

$$v_1 = v_2$$

Expression des vitesses

- Pour la réaction directe (1) :

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{CrO}_2^{2+}]$$

- Pour la réaction inverse (2) :

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]$$

Égalité des vitesses

À l'équilibre ($v_1 = v_2$) :

$$k_1 \cdot [\text{CrO}_2^{2+}]_{\text{eq}} = k_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{O}_2]_{\text{eq}}$$

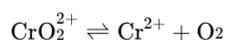
Définition de K

La constante d'équilibre K s'exprime en fonction des concentrations à l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Cr}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{O}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CrO}_2^{2+}]_{\text{eq}}}$$

Calcul de K

Pour la réaction considérée :



- La constante de vitesse de la réaction directe est $k_1 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- La constante de vitesse de la réaction inverse est $k_2 = 1,6 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

On calcule K en prenant en compte leurs unités respectives :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{1,6 \times 10^8}$$

Effectuons le calcul :

$$K \approx 1,56 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice n°2.

8) La réaction est d'ordre 2 car $t_{1/2} \times [AgNH_2]_0 = \text{cte}$ donc $t_{1/2}$ est proportionnel à $\frac{1}{[AgNH_2]_0}$.

5 $t_{1/2} \times [AgNH_2]_0 = 0,61 ; 0,62 ; 0,60$.

Exercice n°3

9) Equation cartésienne: $y = ax + b$

$\frac{1}{[A]}$ en fonction du temps donne $r^2 = 0,9999 \approx 1$ (droite)

c'est donc l'ordre 2. ($y = 0,986t + 12,1$).

Exercice n°4

10) $[A]_0 \approx 2,4 \text{ mol.L}^{-1}$

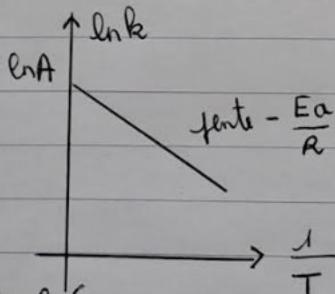
$\frac{[A]_0}{2} = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$. On lit pour cette valeur, $t_{1/2} \approx 30 \text{ s}$.

11) Catalyseur: substance qui augmente la vitesse de la réaction (il est consommé et régénéré et n'apparaît pas dans l'équation bilan).

12) La chaleur augmente l'agitation des molécules et favorise donc les chocs entre molécules. La vitesse de la réaction est ainsi augmentée.

Exercice n°5.

13) $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$



voir courbe sinon méthode avec le système: $\begin{cases} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$ (comme d'habitude)

Exercice n°6.

14) $v_1 = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$ $v_{d1} = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$

$v_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ $v_{p1} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ $v_{p2} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$

