

CHIMIE - TRAVAUX DIRIGES N° 6**Cinétique chimique****Exercice n° 1 : Réaction d'ordre 1**

L'expérience montre que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote :

$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ réalisée aux environs de 160°C à volume constant se comporte comme une réaction du premier ordre par rapport à N_2O_5 .

- 1) Au bout de 3 secondes, 2/3 du N_2O_5 initialement introduit a été décomposé. Calculer la valeur de la constante de vitesse k_1 .
- 2) Calculer le temps de demi réaction ? Que serait-il si la concentration de $[\text{N}_2\text{O}_5]$ était doublée ?
- 3) Calculer k'_1 , constante de vitesse à la température T à laquelle il faut effectuer la réaction précédente pour que 95% du N_2O_5 soit décomposé au bout de 3 secondes. Calculer le nouveau temps de demi réaction.

Exercice n° 2 : Détermination d'ordres partiels par la méthode des vitesses initiales

Pour déterminer la loi de vitesse de la réaction $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ on a mesuré sa vitesse initiale pour diverses concentrations initiales de A et de B. Les résultats sont les suivants :

Expérience	$[\text{A}]_0$ (10^{-2} . mol.L $^{-1}$)	$[\text{B}]_0$ (10^{-2} . mol.L $^{-1}$)	v_0 (10^{-5} . mol.L $^{-1}$.s $^{-1}$)
1	5,0	0,80	7,10
2	6,5	1,5	22,7
3	6,5	0,80	12,1

- 1) On suppose que la réaction admet un ordre. Déterminer l'ordre partiel par rapport à chaque réactif. En déduire l'expression de la vitesse en fonction des concentrations des réactifs.
- 2) Quelle est la constante de vitesse ?

Exercice n° 3 : Détermination d'ordres partiels par la méthode de dégénérescence de l'ordre

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation : $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, on effectue 2 séries de mesures de vitesse de réaction.

1^{ère} série : En présence d'1 excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote ; on examine la variation de la concentration en monoxyde d'azote en fonction du temps.

$$[\text{O}_2] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NO}]_{\text{initial}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Temps (min)	1	2	4	8	12	20	30
$[\text{NO}]$ (10^{-6} mol.L $^{-1}$)	9,6	9,2	8,5	7,4	6,5	5,3	4,3

2^{ème} série : En présence d'1 excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène ; on examine la variation de la concentration en dioxygène en fonction du temps.

$$[\text{NO}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{O}_2]_{\text{initial}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Temps (s)	10	20	30	60	120	240	360
$[\text{O}_2]$ (10^{-6} mol.L $^{-1}$)	9,3	8,6	8	6,4	4,1	1,7	0,7

- 1) Montrer que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 2 pour NO et un ordre 1 pour O_2 . Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les 2 séries de mesures et la constante de vitesse de réaction.
- 2) Exprimer les vitesses de disparition de chaque réactif en fonction des concentrations $[\text{NO}]$ et $[\text{O}_2]$.

Exercice n° 4 : Détermination d'ordres partiels par la méthode du temps de 1/2 réaction

On étudie l'oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III) : $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

L'expérience montre que cette réaction est totale et que sa vitesse est de la forme : $v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b$. Pour déterminer a et b on effectue plusieurs expériences : en présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+} , le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale $[\text{Sn}^{2+}]_0$. En revanche si on part d'un large excès d'ions Sn^{2+} , ce temps est inversement proportionnel à $[\text{Fe}^{3+}]_0$.

Déduire de ces renseignements les valeurs de a et b.

Exercice n° 5 : Cinétique en phase gazeuse

A température élevée, l'oxyde d'éthylène $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ subit une décomposition en méthane et monoxyde de carbone : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_4_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ (les gaz sont supposés parfaits)

On étudie la cinétique de cette réaction à 400°C , dans un réacteur à volume constant, en suivant la variation de pression totale P. Les résultats obtenus sont les suivants :

t (min)	20	40	60	90	120	t_∞
P (atm)	0,208	0,240	0,262	0,287	0,303	0,330

t_∞ est le temps nécessaire pour que la réaction puisse être considérée comme totale.

- 1) Dresser un tableau d'avancement.
- 2) Quelle était la valeur de la pression initiale P_0 dans le réacteur ?
- 3) Quelle est l'expression de la pression partielle p de l'oxyde d'éthylène dans le mélange gazeux en fonction de P_0 et P à un instant donné ? Quelle est sa valeur après 60 min de réaction ?
- 4) Exprimer la concentration de l'oxyde d'éthylène en fonction de sa pression partielle.
- 5) Vérifier que l'ordre de la réaction est 1. Quelle est la constante de vitesse ?

$$1 \text{ atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$$