

# Cinétique

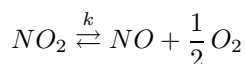
## 2.1 Énoncés

### ► Exercice 2.1 : Questions de cours

1. Énoncer les facteurs cinétiques associés à une réaction chimique.
2. Pour une réaction du type :  $3A + 2B \xrightarrow{k} 4C$ , définir la vitesse volumique  $v$  de la réaction en fonction des concentrations des réactifs.
3. Si la réaction précédente admet un ordre  $p$  par rapport à  $A$  et  $q$  par rapport à  $B$ , établir une relation liant  $v$ ,  $k$ ,  $p$ ,  $q$  et les concentrations des réactifs ( $k$  : constante de vitesse de la réaction).
4. Pour une réaction d'ordre 2 du type :  $A \rightleftharpoons 2B$ , déterminer la relation liant  $[A]$ ,  $[A]_0$ ,  $k$  et  $t$ . En déduire le temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$ .

### ► Exercice 2.2 : Décomposition du dioxyde d'azote

La réaction suivante :



est une réaction d'ordre 2.

La pression initiale en dioxyde d'azote  $NO_2$  est notée  $p_0$ .

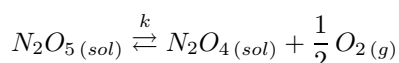
On note  $R$  la constante des gaz parfaits. Le volume  $V$  du réacteur ainsi que la température  $T$  du système sont supposés constants.

Déterminer la pression totale en fonction des paramètres précédents, du temps  $t$  ainsi que d'une constante  $k$ .

### ► Exercice 2.3 : Décomposition de $N_2O_5$

Une solution de  $N_2O_5$  (sol) dans  $CCl_4$  est plongée à l'instant  $t = 0$  dans un thermostat à la température  $\theta = 45^\circ C$ .

Il se produit alors la réaction suivante :



La notation (*sol*) indique que l'espèce est en solution.

La réaction est du premier ordre par rapport à  $N_2O_5$  (*sol*).

On recueille 19 mL de dioxygène au bout de 40 min et 35 mL au bout d'un temps infini.

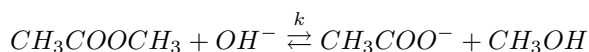
En déduire la constante  $k$  et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

On donne le volume molaire  $V_m = 24,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience.

On assimilera le gaz à un gaz parfait, de constante  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### ► Exercice 2.4 : Acétate de méthyle

On étudie la réaction :



Pour cela, on réalise deux solutions aqueuses contenant chacune un mélange équimolaire d'acétate de méthyle et de soude, on les laisse évoluer et on en prélève des échantillons de 10 mL qu'on dose à un instant  $t$  par un volume  $V$  d'un acide fort de concentration  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On a mesuré :

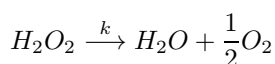
Concentration en soude et en acétate de méthyle dans chacune des expériences et à chacun des instants considérés :

	$t$ en s	0	1250	2500
Expérience a	$c$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,0\cdot 10^{-2}$	$6,7\cdot 10^{-3}$	$5,0\cdot 10^{-3}$
Expérience b	$c$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	20	10	$6,7\cdot 10^{-3}$

Vérifier que la concentration  $c$  en ions hydroxyde  $OH^-$  fonction du temps  $t$  dans chacune des expériences obéit à une équation différentielle du type  $-\frac{dc}{dt} = kc^2$  et déterminer  $k$ . Les deux expériences donnent-elles le même résultat ?

#### ► Exercice 2.5 : Décomposition de l'eau oxygénée

On considère la réaction suivante :



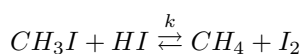
On mesure :

$t$ (h)	0,5	1	2	4	6
$[H_2O_2]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

- Vérifier que  $v = k[H_2O_2]$ .
- Déterminer le temps de réaction et la concentration initiale.

#### ► Exercice 2.6 : Ordre d'une réaction

On étudie la réaction suivante à la température  $T = 560 \text{ K}$  :



Tous les constituants sont gazeux et on part d'un mélange équimolaire de  $CH_3I$  et  $HI$  en concentrations molaires volumiques égales à  $a$ .

Soit  $p_0$  la pression initiale.

On mesure le temps  $\tau$  au bout duquel le tiers de  $HI$  initialement présent a disparu et cela, pour différentes valeurs de  $p_0$  :

$p_0$ (bar)	0,240	0,510	1,00	2,04
$\tau$ (s)	803	402	196	100

L'ordre de la réaction est égal à 1 pour chacun des réactifs. En déduire la constante de vitesse  $k$  (on prendra  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

► **Exercice 2.7 : Réaction d'hydrolyse**

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse :



L'ordre est de 1 par rapport à  $RCl$ .

On réalise une solution de  $RCl$ , de concentration  $c_0$  dans le mélange eau-alcool à la température  $\theta$ .

On effectue, à différents instants  $t$ , des prises de  $5,0 \text{ cm}^3$  et on dose les ions oxonium (ou hydronium)  $H^+$  formés par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Soit  $V$  le volume de cette solution nécessaire pour atteindre l'équivalence. On a alors :

- pour  $\theta = 25^\circ\text{C}$  et  $c_0 = 7,600 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :

$t$ (h)	4,000	12,00	29,50	48,50
$V$ ( $\text{cm}^3$ )	3,750	10,00	18,90	24,25

- pour  $\theta = 8^\circ\text{C}$  et  $c_0 = 9,400 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :

$t$ (h)	35,50	126,5	276,5
$V$ ( $\text{cm}^3$ )	3,950	12,15	21,75

Établir la loi de vitesse et calculer les constantes de vitesse à  $8^\circ\text{C}$  et à  $25^\circ\text{C}$ .