



TD CH5 – CINÉTIQUE CHIMIQUE

D.Malka – MPSI 2016-2017 – Lycée Saint-Exupéry

CH1 – Substitution nucléophile

On étudie la réaction suivante :



On suppose que cette réaction admet un ordre : $v = k[RBr]^\alpha[HO^-]^\beta$.

On se propose de déterminer, dans les conditions de l'expérience, les valeurs de α , β et k .

1. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
2. Soit la réaction $A = B$ admettant un ordre apparent α . Exprimer $t_{1/2}$ en fonction de la constante apparente k et $[A]_0$ pour $\alpha = 0, 1$ et 2 .
3. Une expérience a pour conditions initiales : $[RBr]_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure la concentration de RBr à l'instant t :

t (min)	0	10	20	30	40
1000[RBr](mol/L)	10,0	5,0	2,5	1,2	0,6

Cette réaction admet-elle un ordre? Si oui lequel et par rapport à quel réactif? Que vaut la constante apparente de vitesse?

On recommence la même expérience avec des concentrations initiales différentes : $[RBr]_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

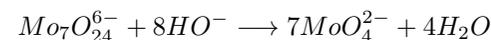
On mesure la concentration de RBr à l'instant t :

t (min)	0	10	20	30	40
1000[RBr](mol/L)	10,0	7,1	5,0	3,5	2,5

4. Déterminer la valeur de $t_{1/2}$ et en déduire éventuellement une constante apparente de vitesse.
5. En déduire l'ordre partiel par rapport à $[HO^-]$ et la loi de vitesse de la réaction.

CH2 – Suivi pH-métrique de la cinétique d'une réaction

On étudie la réaction suivante :



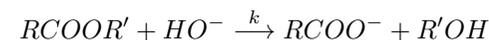
en mettant un large excès de l'ion polymolybdate $Mo_7O_{24}^{6-}$. On mesure le pH au cours du temps.

t (ms)	0	5	11	18	25
pH	11.7	11.5	11.3	11.05	10.8

1. Donner le lien entre la concentration en ions hydroxyde et le pH .
2. A partir du graphe fig.1, déterminer l'ordre de la réaction puis la valeur de la constante de vitesse apparente.

CH3 – Saponification

On étudie la saponification d'un ester :



Dans un litre d'eau thermostatée à $27^\circ C$, on introduit sans variation de volume 10^{-2} mol d'hydroxyde de sodium et 10^{-2} mol d'ester.

Au bout de $2h$, on constate qu'il ne reste que 25% des ions HO^- .

1. Etablir la loi $x = [R'OH] = f(t)$ dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre deux (à ordres partiels entier).
2. Déduire la constante k et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

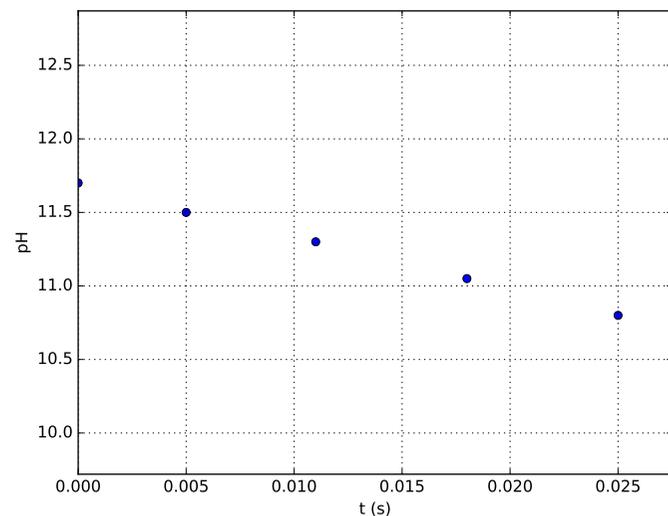
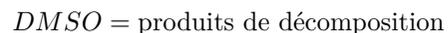


FIGURE 1 – Points expérimentaux

CH4 – Méthode des vitesses initiales

Le DMSO (diméthylsulfoxyde) subit une réaction de décomposition thermique à haute température (613 K). L'équation-bilan est écrite de façon simplifiée sous la forme :



Cette réaction est étudiée par la méthode des vitesses initiales : dans le tableau ci-après, la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO. On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k[DMSO]_0^\alpha$. On cherche à déterminer l'ordre initial de la réaction α .

$10^3 [DMSO] / \text{mol.L}^{-1}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 v_0 / \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

1. Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 .

2. Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de α ?
3. Mettre en oeuvre cette méthode à l'aide du fichier de mesure CH5_CH4.txt et du programme python CH5_CH4.py.

CH5 – Mesure de l'énergie d'activation

La réaction $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$ est d'ordre 1. On mesure la constante de vitesse k pour différentes températures :

$\theta (^{\circ}C)$	25	35	55	65
$10^5 k (s^{-1})$	1,72	6,65	75	240

1. Rappeler la loi d'Arrhénius.
2. A partir d'une régression linéaire des données expérimentales, déterminer l'énergie d'activation E_a de la réaction. On pourra s'appuyer sur les fichiers CH5_CH5.txt et CH5_CH5.py.
3. En déduire la constante de vitesse pour $\theta = 30^{\circ}C$.