

TD10 : Cinétique chimique

Exercice 1 : DÉCOMPOSITION DE L'ANION PEROXODISULFATE

Les anions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène.

1. Écrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité, sachant que des ions sulfate (SO_4^{2-}) sont formés.

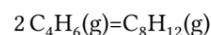
Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l'évolution d'une solution de peroxodisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$ en fonction du temps, à 80°C .

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

- Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.

Exercice 2 : DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE

À température élevée et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène se dimérise en 4-vinylcyclohexène suivant la réaction totale d'équation :



Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume V constant, maintenu à température constante $T = 326 \text{ K}$. On mesure alors la pression partielle en butadiène p_B dans le récipient en fonction du temps.

t(min)	0	3,25	8,02	12,18	17,3	24,55	33,0	43,0	55,08	68,05	90,1	119
p_B (bar)	0,843	0,807	0,756	0,715	0,670	0,615	0,565	0,520	0,465	0,423	0,366	0,311

- Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale p_B et de la température T suffit pour calculer la concentration initiale C_B en buta-1,3-diène.
- Montrer que les résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
- Déterminer le temps de demi-réaction du système précédent.
- On admet souvent qu'une réaction est pratiquement terminée lorsque au moins 99% du réactif limitant a été consommé. Déterminer la durée d'évolution du système précédent ; exprimer cette durée en fonction du temps de demi-réaction.

Exercice 3 : SUBSTITUTION SUR LE BROMOÉTHANE

On étudie, à 25°C , l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :



On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit C_0 la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de C_0 .

C_0 (mmol L ⁻¹)	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}$ (min)	1100	445	220	150	110

- Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs.
- Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 4 : DISSOCIATION EN MILIEU ACIDE

On considère une solution complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ de concentration $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. On y ajoute de l'acide chlorhydrique. On suppose que l'addition d'acide se fait instantanément, à la date $t = 0$.

- Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe, établir l'expression de la concentration $C(t)$ en complexe en fonction du temps.

La constante de vitesse sera notée k .

Le suivi de la réaction est effectué par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance d'une solution de complexe à une longueur d'onde à laquelle seul le complexe absorbe. On considère une solution de concentration $8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ en complexe, et 2 mol l^{-1} en acide chlorhydrique à l'instant $t = 0$. On mesure l'absorbance A à différents instants, la température étant maintenue à 26°C . Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

t (min)	0	20	35	48	66	85
A	0,937	0,851	0,815	0,757	0,701	0,640

On rappelle que l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration en complexe : $A = \epsilon C$.

- Montrer que dans le cas d'une réaction d'ordre 1, $\ln(A(t)) = \ln(A_0) - kt$.
- En déduire que la réaction est bien d'ordre 1 et déterminer la valeur de k à 26°C (on pourra utiliser une méthode de régression ou bien une méthode graphique).

Exercice 5 : CHLORURE D'HYDROGÈNE ET CYCLOHEXÈNE

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction : $C_6H_{10} + HCl \longrightarrow C_6H_{11}Cl$ schématisée par : $A + B \longrightarrow C$. On réalise une série d'expériences à 25°C , où l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales $[A]_0$ en cyclohexène et $[B]_0$ en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Le volume du mélange est constant et égal à 1 L. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Expérience	1	2	3	4
$[A]_0$ (mol L ⁻¹)	0,470	0,470	0,470	0,313
$[B]_0$ (mol L ⁻¹)	0,235	0,328	0,448	0,448
v_0 ($10^{-9} \text{ mol s}^{-1}$)	15,7	30,6	57,1	38,0

- On désigne par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexane (A) et au chlorure d'hydrogène (B). Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q .
- Déterminer p .
- Déterminer q , en déduire l'ordre global de la réaction.
- Calculer la constante cinétique de la réaction.
- Dans le cas d'un mélange stœchiométrique en A et B, déterminer la loi de vitesse de la réaction en fonction de $[A]$. En déduire l'équation différentielle satisfaite par $[A](t)$.

Exercice 6 : RÉDUCTION DU MERCURE

On considère la réaction suivante : $2 Hg^{2+} + 2 Fe^{2+} \longrightarrow Hg_2^{2+} + 2 Fe^{3+}$

On suit deux expériences, à 80°C par spectrophotométrie, qui donnent, avec $\alpha = \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0}$,

Expérience 1 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ et $[Hg^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

t (10^5 s)	0,0	1,0	2,0	3,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

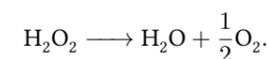
Expérience 2 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ et $[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$

t (10^5 s)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,585	0,348	0,205	0,122	0,000

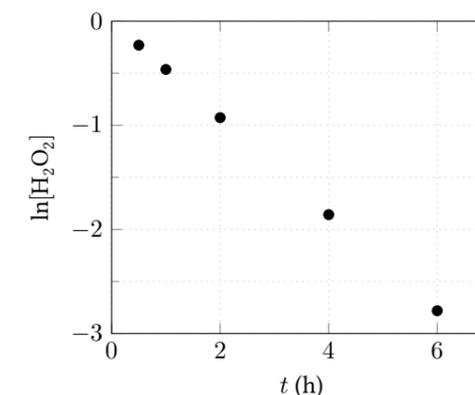
- On considère que la réaction est d'ordre partiel p par rapport à Fe^{2+} et q par rapport à Hg^{2+} . Écrire l'expression de la vitesse de la réaction.
- Déterminer l'ordre global de la réaction à l'aide de l'expérience 1.
- Déterminer q à l'aide de l'expérience 2. En déduire p .
- Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 7 : DISMUTATION DE L'EAU OXYGÉNÉE

L'eau oxygénée H_2O_2 se dismute naturellement suivant la réaction :



Sur le graphique ci-contre, on trace l'évolution de $\ln([H_2O_2])$ en fonction du temps.



Déterminer l'ordre de la réaction ainsi que la constante de vitesse k de la réaction.