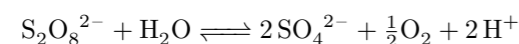


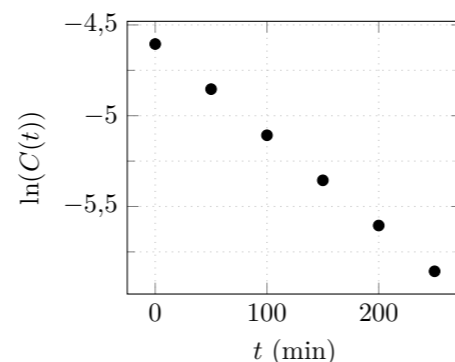
TD6 – Cinétique chimique – corrigé

Exercice 1 : DÉCOMPOSITION DE L'ANION PEROXODISULFATE

1. L'équation de la réaction s'écrit :



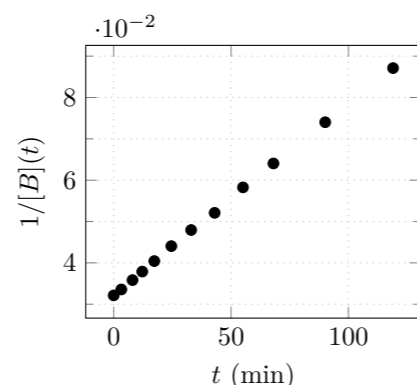
2. On trace ou on effectue une régression linéaire de $\ln(C(t))$ en fonction de t . Les points sont alignés le long d'une droite de pente $-5,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.
3. Dans la cas d'une réaction d'ordre 1, la pente est directement égale à αk où α est le coefficient stœchiométrique affecté à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, soit 1. On obtient directement $k = 5,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour $\theta = 80^\circ\text{C}$.



Exercice 2 : DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE

1. D'après l'équation d'état des gaz parfaits, on a : $P_B = \frac{n_B}{V}RT = C_B RT$. On en déduit la concentration initiale $C_{B0} = 31,1 \text{ mol m}^{-3}$
2. Pour une réaction d'ordre 2, on doit avoir : $\frac{1}{[B](t)} = \frac{1}{[B]_0} + 2kt$
Sur la figure ci-contre, on représente $\frac{1}{[B](t)}$ en fonction de t . On obtient une droite dont le coefficient directeur vaut $4,64 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.
3. Comme pour un ordre 2, la pente vaut αk , avec ici $\alpha = 2$, on a : $k = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} = 0,232 \text{ mol}^{-1} \ell \text{ min}^{-1}$
4. Pour une réaction d'ordre 2, on a : $\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [B]_0} = 69,3 \text{ min}$.
5. On souhaite connaître τ_{99} temps au bout duquel 99% du réactif a été consommé. Cela implique $[B](\tau_{99}) = 0,01[B]_0$, soit

$$\frac{100}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0} = 2k\tau_{99} \Leftrightarrow \tau_{99} = \frac{99}{2k[B]_0} = 99\tau_{1/2} \quad (1)$$



Exercice 3 : SUBSTITUTION SUR LE BROMOÉTHANE

1. On cherche à montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun de ses réactifs. Comme les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, on a $v = kC(t)^2$ avec $C(t)$ étant la concentration en bromoéthane ou en ion hydroxyde qui restent les mêmes tout au long de la réaction. Cette réaction a donc un ordre apparent de 2 et :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + k.t \text{ et } \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \text{ ce qui nous donne : } \tau_{1/2}C_0 = \frac{1}{k} = \text{constante.}$$

Le produit $\tau_{1/2}C_0$ est constant. Les données vérifient bien cette condition, elles sont donc compatibles avec un ordre partiel de 1 par rapport à chacun des réactifs.

Mais ça ne démontre pas que les ordres partiels sont effectivement de 1. On montre seulement que l'ordre global est de 2.

2. À partir des données expérimentales, on trouve $k = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mmol}^{-1} \ell \text{ min}^{-1} = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \ell \text{ min}^{-1}$

Exercice 4 : CHLORURE D'HYDROGÈNE ET CYCLOHEXÈNE

- La vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée par $v_0 = k[A]_0^p[B]_0^q$.
- Entre les expériences 3 et 4, la concentration $[B]_0$ reste inchangée et la concentration $[A]_0$ a été multipliée par $\frac{0,313}{0,470} \simeq 0,67$. La vitesse v_0 est, elle, multipliée par $\frac{38,0}{57,0} \simeq 0,67$. Or comme $[B]_0$ est identique dans les deux cas, on s'attend à ce que la vitesse soit proportionnelle à $[A]_0^p$. On en conclut que $p = 1$.
- Considérons les expériences 1 et 3. La concentration en A est constante et donc on a $v_0 = \beta[B]_0^q$. Entre 1 et 3, $[B]_0$ est multipliée par $\frac{0,448}{0,235} \simeq 1,9$ alors que v_0 est multipliée par $\frac{0,448}{0,235} \simeq 3,6 \simeq 1,9^2$. On en conclut que $q = 2$.
L'ordre global de la réaction est $\alpha = p + q = 3$.
- On peut utiliser par exemple l'expérience 1. On a $v_0 = k[A][B]^2$, ce qui donne $k = \frac{v_0}{[A][B]^2} \simeq 6 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \ell^2 \text{ s}^{-1}$
- Dans le cas d'un mélange stœchiométrique, on a à tout instant $[A] = [B]$ et la loi de vitesse de la réaction est : $v = k[A]^3$. Comme $v = -\frac{d[A]}{dt}$, on obtient l'équation différentielle :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} + k[A]^3 = 0 \quad (1)$$

Exercice 5 : RÉDUCTION DU MERCURE

- La vitesse de réaction est donnée par : $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$.
- L'expérience 1 est faite avec les réactifs en proportions stœchiométriques, l'ordre apparent de la réaction est donc l'ordre global. On remarque que lorsque l'on trace $\frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]}$ en fonction de t on obtient une droite de pente 1×10^{-4} . La réaction a donc un ordre global égal à 2.
- Dans l'expérience 2, les ions Fe^{2+} sont donc en fort excès. On a donc une dégénérescence de l'ordre de la réaction par rapport aux ions Fe^{2+} . L'ordre apparent de la réaction lors de l'expérience 2 est donc q .
On remarque que lorsque l'on trace $\ln([\text{Hg}^{2+}])$ en fonction de t on obtient une droite de pente $\simeq -1 \times 10^{-5}$. On en conclut que $q = 1$. Comme $p + q = 2$ on en déduit que $p = 1$.
- La constante de vitesse de la réaction est donnée par le coefficient directeur de la droite trouvée à la question 1 divisé par 2 (coefficient stœchiométrique). On trouve $k = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \ell \text{ s}^{-1}$.

Exercice 6 : DISMUTATION DE L'EAU OXYGÉNÉE

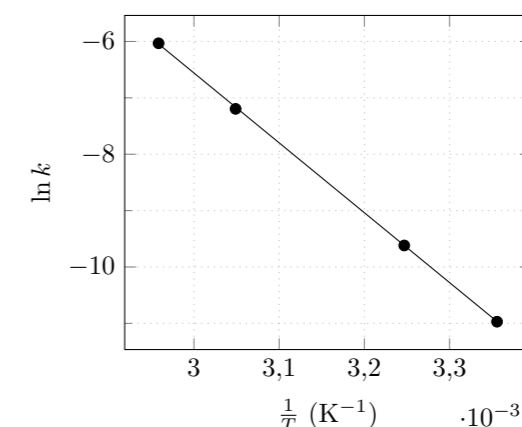
La courbe représentant $\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$ en fonction du temps est une droite. On en conclut que la réaction est d'ordre 1. La constante de vitesse (pour la vitesse volumique) est donnée par l'opposé du coefficient directeur de la droite. On trouve graphiquement $k = 0,46 \text{ h}^{-1} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Exercice 7 : MESURE DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION D'UNE RÉACTION

1. La constante de vitesse d'une réaction est

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

2. On peut tracer $\ln(k)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on devrait obtenir une droite d'ordonnée à l'origine $\ln A$ et de pente $-\frac{E_a}{R}$. On obtient le graphique suivant :



L'équation de la droite est $y = -12393x + 30,6$. On en déduit $E_a = 103 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3. La constante de vitesse pour $T = 30^\circ\text{C}$ est $k = 3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$