

TD : Cinétique Chimique en Système fermé.

Exercice 1 : A 45°C dans l'éthanol absolu, le benzène sulfonate d'éthyle réagit avec l'éthylate de sodium selon la réaction:



On part de concentrations égales à 0,05 mol.dm⁻³ pour chaque réactif et on détermine le nombre de moles d'ester sulfonique qui reste au cours du temps :

| | | | | | | | |
|---------------------------------|------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
| t(min) | 0 | 20 | 40 | 60 | 120 | 150 | 180 |
| [ester] (mol.dm ⁻³) | 0,05 | 0,0414 | 0,0348 | 0,0306 | 0,022 | 0,0191 | 0,017 |

- a) tracer [ester]=f(t); pour quel temps t la quantité d'ester est-elle divisée par 2?
 b) déterminer la vitesse en chacun des points du tableau.
 c) déterminer l'ordre de la réaction ainsi que la constante de vitesse.

Résultat : a) 96 min c) $k \approx 0,17 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, ordre 2.

Exercice 2 : On étudie la réaction $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ à 560K, dans un volume fixe.

Tous les constituants sont gazeux et l'on part d'un mélange équimolaire des deux réactifs. Soit P₀ la pression initiale. On mesure le temps τ au bout duquel le tiers de HI initialement présent a disparu et cela pour différentes valeurs de P₀ :

| | | | | |
|----------------------|------|------|-----|------|
| P ₀ (bar) | 0,24 | 0,51 | 1 | 2,04 |
| τ (s) | 803 | 402 | 196 | 100 |

Calculer l'ordre global de cette réaction et en déduire la constante de vitesse.

Exercice 3 : Soit la réaction : $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$

a) Calculer les temps t_{1/2}, t_{1/3} et t_{1/4} en supposant que la vitesse possède successivement les ordres 1 puis 2 par rapport au réactif A. (t_x est défini par $[\text{A}]/[\text{A}]_0 = x$; ces temps peuvent s'exprimer en fonction de k et [A]₀)

b) Déterminer dans les 2 cas les valeurs des rapports

t_{1/2}/t_{1/3} , t_{1/2}/t_{1/4} et t_{1/3}/t_{1/4}.

Soit ensuite la réaction de décomposition de la nitramide en solution acide



On mesure à 298K(25°C) et sous une pression de 1 atm le volume de N₂O dégagé. Dans l'expérience considérée, on dissout 0,0503g de nitramide solide dans un litre de solution acide. On obtient les résultats suivants :

| | | | | | | | | |
|--------------------------|---|------|------|------|------|------|------|-------|
| t(min) | 0 | 100 | 150 | 200 | 300 | 460 | 640 | 1350 |
| V(N ₂ O) (ml) | 0 | 1,61 | 2,37 | 3,15 | 4,59 | 6,40 | 8,32 | 13,42 |

- c) A quel volume de N₂O correspondrait la décomposition totale de la nitramide?
 d) Tracer la courbe V(N₂O)=f(t); indiquer les valeurs de t_{1/2}, t_{1/3} et t_{1/4}.
 e) En vous servant des résultats expérimentaux déterminer l'ordre de la réaction et calculer k.
 On donne les masses molaires atomiques : M_H=1 M_N=14 M_O=16
 R=8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Résultat : c) V_∞= 19,8 mL e) $k = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, ordre 1.

Exercice 4 : Les vitesses initiales v_0 de la réaction en phase gazeuse :



ont été déterminées expérimentalement à 540 K.

On obtient les résultats suivants :

| Expérience | $10^4[\text{CO}]$ (mol.dm ⁻³) | $10^4[\text{NO}_2]$ (mol.dm ⁻³) | 10^8v_0 (mol.dm ⁻³ .h ⁻¹) |
|------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1 | 5,1 | 0,35 | 3,4 |
| 2 | 5,1 | 0,70 | 6,8 |
| 3 | 5,1 | 0,18 | 1,7 |
| 4 | 10,2 | 0,35 | 6,8 |
| 5 | 15,3 | 0,35 | 10,2 |

Sachant que cette réaction admet un ordre :

- Quel est l'ordre initial de la réaction par rapport à chacun des réactifs? Ordre global?
- Calculer la constante de vitesse initiale.
- Si on mélange $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol de CO et $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol de NO₂ dans une enceinte de 1dm³, quelle serait la vitesse initiale?

Résultat : a) ordre 1 pour chaque réactifs b) $k_0 = 1,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$. c) $v_0 = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Exercice 5 : On étudie la réaction suivante :



R est le groupement *tertiobutyle*.

A l'instant $t=0$, on a une solution contenant $a = 0,0510 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de RCl et de potasse (KOH en solution).

A l'instant t , on prélève 5 mL de solution que l'on dose par x mL d'acide chlorhydrique à la concentration de $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'étude expérimentale fournit les résultats suivants :

| | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| x (mL) | 9,48 | 8,83 | 7,63 | 5,70 | 4,28 | 3,13 |

En utilisant la méthode d'intégration et en supposant successivement que la réaction admet un ordre global 0, 1 puis 2 (**faire les trois ordres même si vous pensez avoir trouvé la solution**), déterminer l'ordre global de cette réaction ainsi que la constante cinétique correspondante et le temps de demi-réaction.

Résultat : ordre 1, $t_{1/2} = 4,8 \text{ h}$, $k = 0,144 \text{ h}^{-1}$.

Exercice 6 : Pour la réaction



on a établi les résultats expérimentaux suivants (k étant la constante de vitesse de cette réaction) :

| | | | | | |
|-------------------------------------------------|------|------|------|-----|-----|
| θ (°C) | 0 | 6 | 18 | 24 | 30 |
| 10^5k (mol ⁻¹ .L.s ⁻¹) | 5,60 | 11,8 | 48,8 | 100 | 208 |

- déduire de l'unité de la constante de vitesse quel est l'ordre global de la réaction.
- La réaction obéit-elle à la loi d'Arrhénius?

Déterminer A et l'énergie d'activation E_A .

On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Résultat : $82,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 3,11 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice 7 : L'arseniure d'hydrogène AsH_3 est un gaz qui, chauffé, se décompose facilement en dihydrogène et arsenic. Cette réaction est du premier ordre par rapport à l'arseniure d'hydrogène.

Pour étudier cette décomposition, on enferme de l'arseniure d'hydrogène dans un récipient indilatable que l'on porte à partir d'un instant 0, à une température convenable et constante.

La pression indiquée par un manomètre est à l'instant initial de 760 mmHg et au bout de 180 min de 874 mmHg.

a) A la température choisie l'arsenic est solide et ne réagit pas sur le dihydrogène formé. Expliquer pourquoi la pression a augmenté dans le récipient et déterminer la valeur limite que cette pression pourrait atteindre.

b) Etablir la relation entre x la concentration en arseniure d'hydrogène et le temps t . En déduire la relation liant P la pression dans le récipient et t . Déterminer alors k constante cinétique de cette réaction.

c) Calculer alors le temps de demi-réaction et la pression à cet instant.

d) Dans une deuxième expérience, conduite à une température plus élevée, la constante de vitesse est multipliée par mille. Quelle pression devrait-on alors obtenir au bout de trois heures, en admettant que les hypothèses faites à la première question sont toujours valables et que la pression initiale est toujours de 760 mmHg.

En fait le manomètre indique alors 1330 mmHg. Montrer que l'on peut interpréter ce résultat en supposant que l'arsenic libéré est maintenant vaporisé sous une forme moléculaire As_n . Déterminer n .

Résultat : a) $P_{lim} = 1140 \text{ mmHg}$. b) $k = 2.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ d) $n = 4$.

Exercice 8 :

On étudie à 330°C la dimérisation du butadiène en vinylcyclohexène : $2 \text{ B} \rightarrow \text{V}$, en milieu gazeux. La réaction a lieu dans un récipient de volume constant et on mesure la pression totale au cours du temps, le butadiène étant seul présent à l'instant initial.

| | | | | | | | |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| P (bar) | 1,00 | 0,887 | 0,816 | 0,767 | 0,731 | 0,703 | 0,682 |

a- Montrer que la réaction est d'ordre 2.

b- Calculer, à 330°C , la constante de vitesse.

c- En déduire le temps de demi réaction. Retrouver la valeur de celui-ci à partir du tableau.

Exercice 9 : On étudie la réaction :

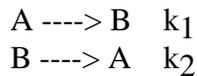


en mettant un grand excès d'ions polymolybdate. On mesure le pH au cours du temps :

| | | | | | |
|--------|------|------|------|-------|------|
| t (ms) | 0 | 5 | 11 | 18 | 25 |
| pH | 11,7 | 11,5 | 11,3 | 11,05 | 10,8 |

Déterminer l'ordre de cette réaction par rapport à OH^- et en déduire la constante de vitesse apparente relative à ces conditions expérimentales.

Exercice 10 : On considère les deux réactions d'ordre 1 suivantes :



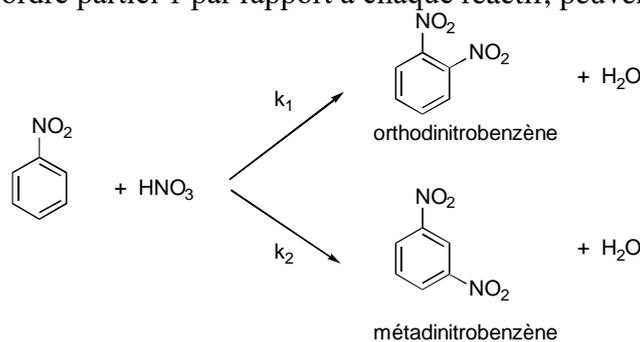
La réaction se fait dans l'eau, milieu dans lequel les espèces A et B sont solubles.

- 1) On suppose qu'à l'instant initial $[A]_0 = a_0$ et $[B]_0 = 0$. On appellera x la concentration en B à un instant quelconque. Donner alors l'expression reliant a_0 , x , k_1 , k_2 et t .
- 2) Exprimer x_E valeur de x à l'équilibre .
- 3) Ecrire la relation trouvée à la question 2), en fonction de x , x_E , t et k' ; k' étant une constante que l'on explicitera.
- 4) Donner l'allure du graphe $x = f(t)$.
- 5) Des mesures d'absorbance de la solution, à une longueur d'onde où A et B n'ont pas les mêmes coefficients d'extinction molaire, ont donné :

| t (min) | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | $t \gg 10$ |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| Absorbance | 0,150 | 0,186 | 0,234 | 0,263 | 0,294 | 0,306 |

Montrer que ces résultats sont en accord avec les hypothèses faites.
Calculer alors $(k_1 + k_2)$.

Exercice 11 : On mélange 1 mole de dérivé nitré et 3 moles d'acide nitrique et alors les deux réactions suivantes, d'ordre partiel 1 par rapport à chaque réactif, peuvent se produire :



Au bout de 1200 s, la concentration du mononitrobenzène a diminuée de 52 %; il s'est formé les dérivés dinitrés méta et ortho dans le rapport 9 pour 1. Calculer les constantes k_1 et k_2 , sachant que le volume total du mélange réactionnel est 1 litre.

Résultat : $k_1 = 2,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_2 = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice 12 : datation au carbone 14.

La datation au carbone 14 suppose que tant que la matière est "vivante", l'apport nutritionnel maintient la concentration en carbone 14 à la valeur de l'environnement, considérée comme constante. La période du carbone 14 vaut 5730 ans.

Un échantillon archéologique contient un morceau de bois mort contenant 74 % du carbone 14 contenu usuellement dans la matière vivante. En expliquant votre démarche, déterminer l'âge de l'échantillon.

Exercice 13 : On considère la réaction thermique de chloration du chloroforme en phase gazeuse :



Le mécanisme suivant a été proposé pour cette réaction :



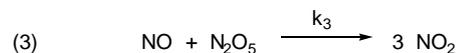
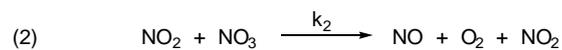
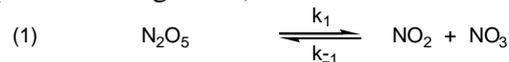
- A partir de ce schéma cinétique, calculer l'expression de la vitesse globale de cette réaction.
- En déduire l'expression théorique de l'énergie d'activation globale E en fonction des énergies d'activation des processus élémentaire.
- On pourrait remplacer le processus (4) par le processus suivant:



Pourquoi ce dernier processus de recombinaison de radicaux ne nécessite-t-il pas l'intervention d'une troisième molécule ?

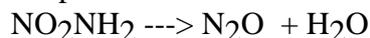
- S'agit-il d'un mécanisme en chaîne ou par stade ?

Exercice 14 : On suit la décomposition du pentoxyde de diazote N_2O_5 dans un récipient de volume constant (les corps sont tous gazeux). On admet le mécanisme suivant :



- Ecrire le bilan de cette réaction et donner l'expression de sa vitesse en fonction de la dérivée d'une des concentrations.
- En appliquant l'A.E.Q.S à chaque intermédiaire réactionnel, montrer que ce mécanisme est compatible avec une réaction globale d'ordre 1.
- S'agit-il d'un mécanisme en chaîne ou par stade ?

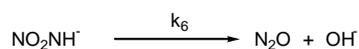
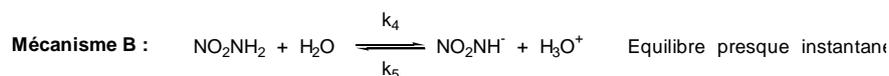
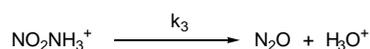
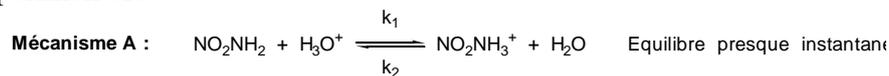
Exercice 15 : La nitramide se décompose lentement en solution aqueuse :



L'expérience met en évidence la loi cinétique suivante :

$$v = k [\text{NO}_2\text{NH}_2]/[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Parmi les deux mécanismes suivants, y-en-a-t-il un, deux ou zéro en accord avec la loi cinétique expérimentale ?



Exercice 16 : Vers 500-570°C, la pyrolyse du 2,2-diméthylpropane est assez bien représentée par l'équation bilan suivante :



Cette cinétique est étudiée en suivant à volume constant l'évolution de la pression en fonction du temps. La vitesse initiale v_0 a été mesurée dans différentes conditions expérimentales :

A $t = 547^\circ\text{C}$ (P_0 pression initiale en 2,2-diméthylpropane) :

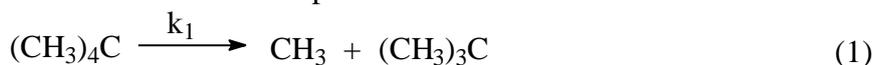
| | | | | |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| P_0 (mmHg) | 76 | 152 | 302 | 457 |
| v_0 (mmHg.min ⁻¹) | 1,5 | 4 | 12 | 22 |

Pour une concentration en 2,2-diméthylpropane initiale de $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

| | | | | |
|-----------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| t (°C) | 502 | 527 | 547 | 567 |
| v_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) | 6,5 | 18 | 38 | 78 |

a) Déterminer l'ordre initial de la réaction, son énergie d'activation et le facteur préexponentiel.

b) On propose le mécanisme suivant pour cette réaction :

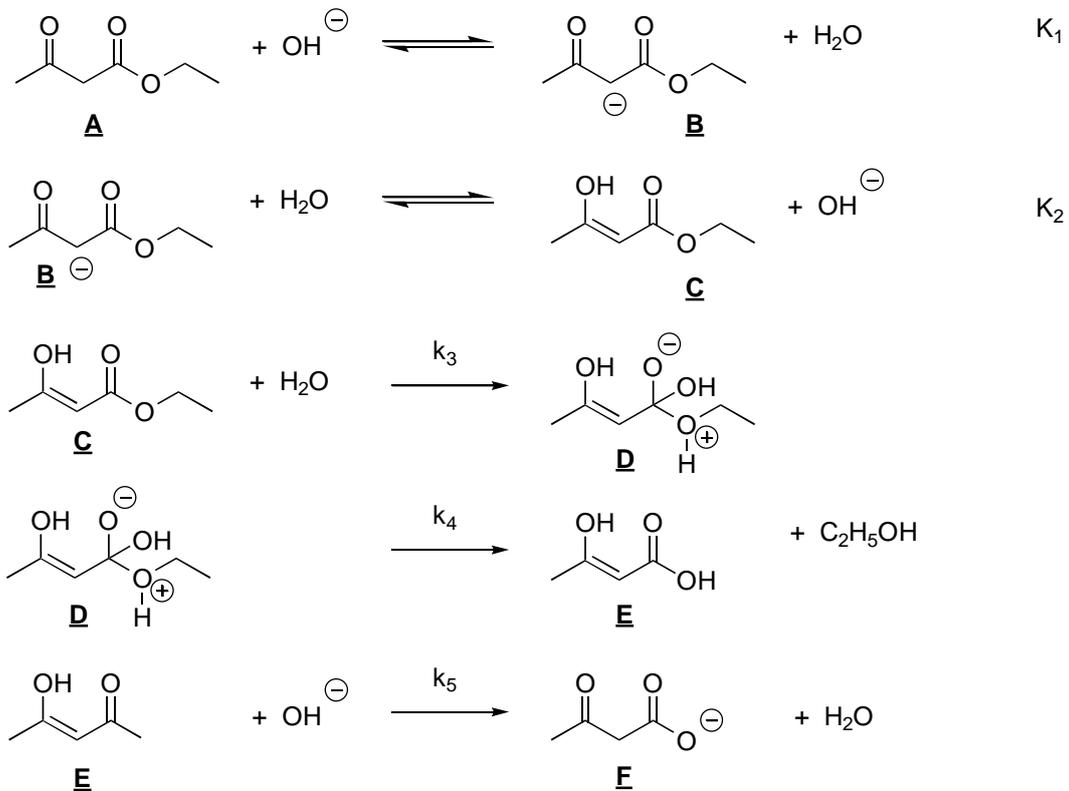


Montrer que moyennant une hypothèse que l'on précisera, on retrouve la loi cinétique expérimentale.

Sachant que les énergies d'activation des processus (2) et (4) valent respectivement $E_2 = 41,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_4 = 16,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ calculer E_1 . L'ordre de grandeur de E_1 était-il prévisible ?

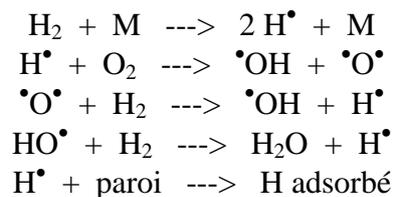
Résultat : a) $E_a = 216 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $A = 9,7 \cdot 10^{16} \text{ mol}^{0,5} \cdot \text{L}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1}$ b) $E_1 = 363 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Exercice 17 : Pour interpréter la loi de vitesse de la saponification du 3-oxobutanoate d'éthyle **A**, on propose le mécanisme suivant :



Les étapes (1) et (2) correspondent à des équilibres très rapidement atteints de constante d'équilibre K_1 et K_2 . On sait de plus que $k_4 \gg k_3$ et $k_5 \gg k_4$. Déterminer la loi de vitesse correspondant à ce mécanisme après avoir écrit le bilan de cette réaction.

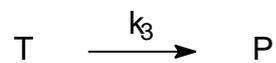
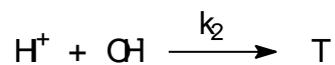
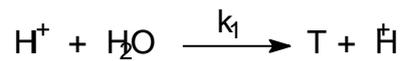
Exercice 18 : L'un des mécanismes proposés pour la réaction de synthèse thermique de l'eau comporte les actes élémentaires suivants :



- Quel est le rôle de la paroi dans le dernier acte ?
- Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si préciser les différentes phases caractéristiques.
- En comparant cette synthèse et celle d'HBr, expliquer pourquoi dans ce cas on parle de chaîne ramifiée et de chaîne droite dans le cas d'HBr.

Exercice 19 : Un exemple de catalyse.

On étudie la vitesse d'hydrolyse d'une imine I : $I + H_2O \rightarrow P$, P étant les produits de la réaction (cétone + amine). On propose le mécanisme réactionnel :



T étant un intermédiaire réactionnel.

a- Etablir l'expression de la vitesse d'hydrolyse.

b- L'expérience montre que $v = k ([I] + [HI^+])$. Etablir l'expression de k en fonction de $[H^+]$ et des différentes constantes.

c- On donne $k_1 = 16,8 \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ et $-\log K = 5,4$.

Etudier et tracer $\log k = f(\text{pH})$.