

Cinétique chimique – Exercices - Devoirs

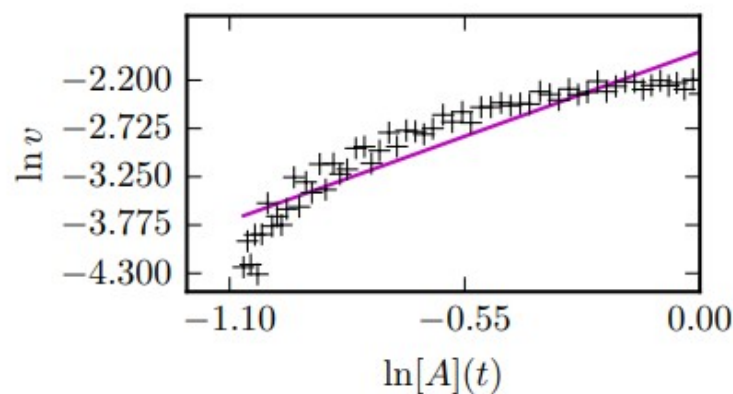
Exercice 1

On simule numériquement des réactions du type $A + B \rightarrow \text{produits}$.

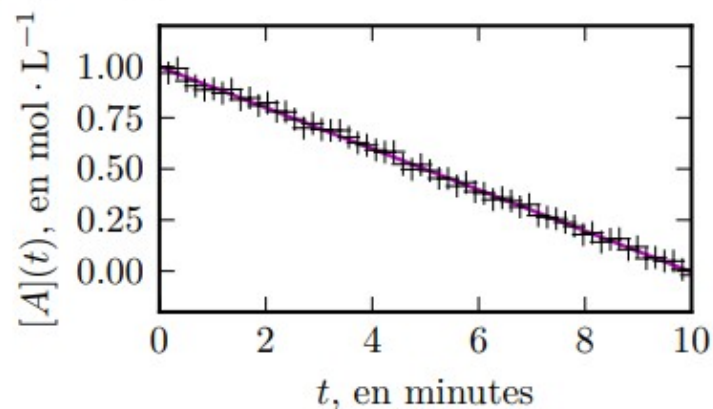
La concentration initiale en espèce A vaut toujours $[A]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient les courbes ci-dessous. Que peut-on dire sur l'ordre de la réaction dans les différents cas ?

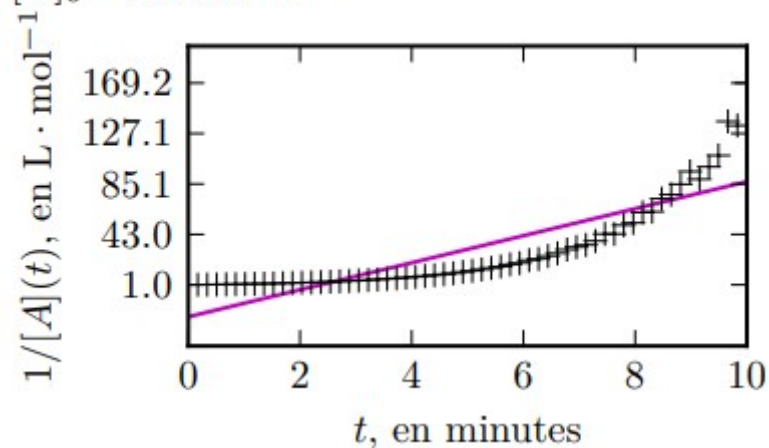
1 - B est le solvant.



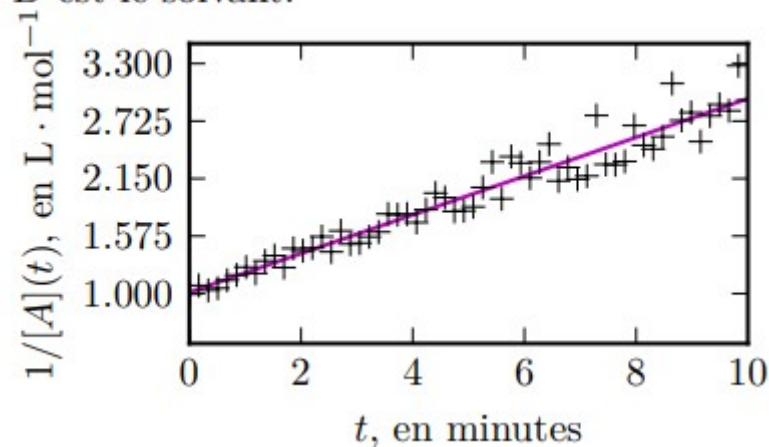
2 - $[B]_0 = [A]_0$.



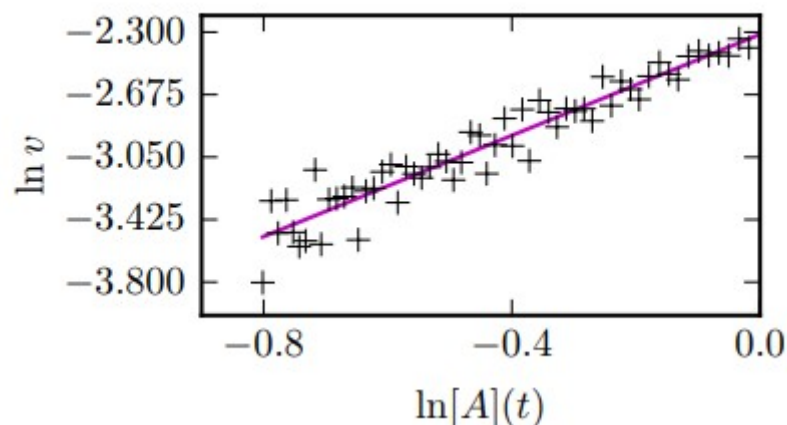
3 - $[B]_0 = 20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



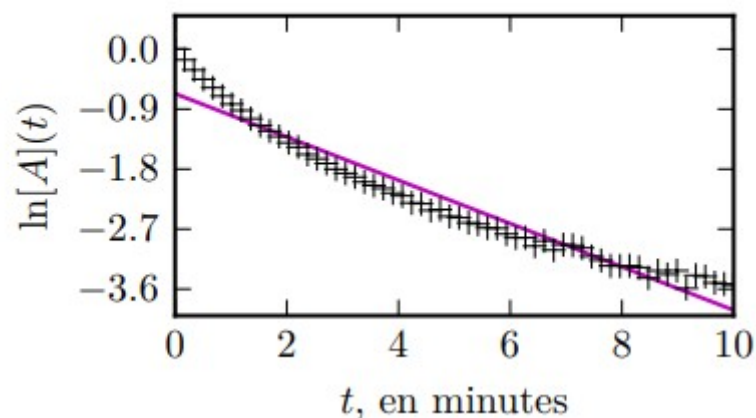
4 - B est le solvant.



5 - $[B]_0 = [A]_0$.



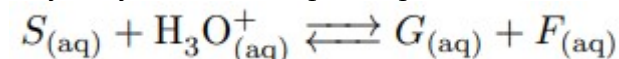
6 - Un système extérieur impose $[B]$ constante.



Exercice 2

Cet exercice s'intéresse à la réaction d'hydrolyse du saccharose dans une solution tampon à $\text{pH} = 5,0$. Cette solution tampon permet à la concentration en ions H_3O^+ de demeurer constante au cours de la transformation.

La réaction d'hydrolyse est décrite par l'équation :



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. On mesure par la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

1. En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S.
2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} en précisant son unité.
3. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur dans ces conditions. Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à $\text{pH} = 3,8$, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente $k'_{\text{app}} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.
4. En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium H_3O^+ .
5. Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction, et préciser son unité

Exercice 3

En solution dans l'éthanol, la potasse KOH est totalement dissociée.

On étudie à 20 °C sa réaction avec le 1-bromo-2- méthylpropane (noté RBr) qui conduit au 2-méthylpropan-1-ol (noté ROH) par substitution.

Première expérience

- concentrations initiales $[RBr]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 1,00 \text{ mol. L}^{-1}$
- On détermine $[RBr] = f(t)$

temps en min	0	10	20	30	40
$[RBr] 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$	1,00	0,50	0,25	0,12	0,06

Deuxième expérience

- concentrations initiales $[RBr]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 0,50 \text{ mol. L}^{-1}$
- On détermine $[RBr] = f(t)$

temps en min	0	10	20	30	40
$[RBr] 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$	1,00	0,71	0,50	0,35	0,25

À l'aide des données, déterminer la loi de vitesse de cette réaction.

Exercice 4

Le chlorure d'hydrogène B s'additionne sur le cyclohexène A en donnant le chlorocyclohexane C. La chromatographie en phase gazeuse (CPV) permet de connaître à tout instant les concentrations en cyclohexène A et en chlorocyclohexane C, et par conséquent d'étudier la cinétique de la réaction. Le tableau ci-dessous rassemble les diverses valeurs de la vitesse initiale v_0 mesurée en fonction des concentrations initiales $[A]_0$ et $[B]_0$ des réactifs A et B, lors d'une série d'expériences effectuées à 25°C, le volume réactionnel étant maintenu constant.

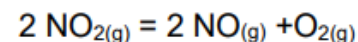
Expérience	1	2	3	4	5	6
$[A]_0 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$	0,587	0,587	0,587	0,587	0,391	0,196
$[B]_0 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$	0,294	0,336	0,410	0,560	0,560	0,560
$v_0 \text{ (mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$30,8 \cdot 10^{-9}$	$40,2 \cdot 10^{-9}$	$59,8 \cdot 10^{-9}$	$111,6 \cdot 10^{-9}$	$74,3 \cdot 10^{-9}$	$37,2 \cdot 10^{-9}$

Déterminer les ordres partiels par rapport à A et B, ainsi que la constante de vitesse à 25 °C.

Exercice 5

On étudie la cinétique de décomposition du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote et en dioxygène, à la température $\theta = 500^\circ\text{C}$.

La réaction est totale et l'équation de réaction s'écrit :



On introduit dans un récipient de volume V constant une certaine quantité de dioxyde d'azote notée n_0 et on suit la réaction en mesurant la pression totale du système à différents instants. On peut montrer que $[\text{NO}_2]$, concentration en NO_2 à un instant t , se met sous la forme :

$$[\text{NO}_2] = (3p_0 - 2p) / RT$$

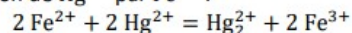
Le tableau suivant rassemble les données expérimentales obtenues.

t / min	0	5	15	25	35	45
p / Pa	$1,28 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^5$	$1,68 \cdot 10^5$	$1,76 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^5$	$1,81 \cdot 10^5$
$[\text{NO}_2] \text{ / mol.L}^{-1}$	0,0199	0,0124	0,0075	0,0050	0,0044	0,0034

- 1) Donner le tableau d'avancement de la réaction
- 2) Montrer que la réaction est d'ordre 2.
- 3) Déterminer la valeur de la constante de vitesse à 500 °C.
- 4) Au bout de combien de temps les concentrations en NO₂ et en NO seront-elles identiques ?

Exercice 6

On s'intéresse à la cinétique de la réduction de Hg²⁺ par Fe²⁺ :



On suppose la réaction d'ordre p par rapport à Fe²⁺ et d'ordre q par rapport à Hg²⁺.

On suit la réaction par spectrophotométrie pour différentes concentrations initiales [Fe²⁺]₀ et [Hg²⁺]₀.

On obtient les résultats suivants :

Expérience 1 : [Fe²⁺]₀ = 0,10 mol. L⁻¹ et [Hg²⁺]₀ = 0,10 mol. L⁻¹

t (min)	0	1,0	2,0	3,0
[Hg ²⁺]/[Hg ²⁺] ₀	1,0	0,50	0,33	0,25

Expérience 2 : [Fe²⁺]₀ = 0,10 mol. L⁻¹ et [Hg²⁺]₀ = 0,0010 mol. L⁻¹

t (min)	0	1,0	2,0	4,0
[Hg ²⁺]/[Hg ²⁺] ₀	1,0	0,36	0,14	0,020

Déterminer les ordres partiels p et q ainsi que la valeur de la constante de vitesse k.

Exercice 7

On considère la réaction entre l'iodométhane CH₃I et l'éthanolate de sodium C₂H₅ONa.

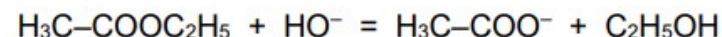
Le tableau ci-dessous présente les valeurs de la constante de vitesse en fonction de la température.

T (°C)	0	6	12	18	24	30
k (10 ⁻⁵ mol ⁻¹ . L. s ⁻¹)	5,60	11,8	24,5	48,8	100	208

- 1) Indiquer quel est l'ordre global de la réaction et proposer une loi de vitesse correspondante.
- 2) Déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence associés à cette réaction.

Exercice 8

On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle (un ester) dont l'équation de réaction s'écrit :



La réaction est totale. Elle est suivie en prélevant, à différents instants t, un volume V₀ = 10,0 mL de mélange réactionnel, que l'on dose par V mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 1,00.10⁻² mol.L⁻¹.

On a réalisé une expérience à θ = 20°C dans les conditions initiales suivantes :

$$[\text{ester}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 5,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

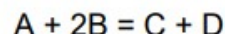
Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

t / min	0	4	9	15	24	37	53
V / mL	50,0	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5

- 1) Établir la relation donnant la concentration en ions hydroxyde [HO⁻] à un instant t en fonction du volume V (cf Chapitre 1 Exercice 4).
- 2) Définir la vitesse de réaction.
- 3) Écrire la loi de vitesse dans l'hypothèse où la réaction admet un ordre.
- 4) En observant les conditions initiales de l'expérience, dire quel est l'ordre qui peut être déterminé.
5. a) Exploiter les résultats de l'expérience pour montrer que cet ordre est égal à 2. On intégrera la loi de vitesse dans ce cas.
b) Calculer la constante de vitesse à 20 °C.

Exercice 9

On considère la réaction suivante effectuée à volume constant et à température T constante :



La réaction est totale.

- 1) Dans une première expérience, on considère un mélange de concentrations initiales suivantes: $[A]_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[B]_0 = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$. On suit la concentration de B au cours du temps. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

t / min	0	50	100	150	200	250
[B] / mol.L ⁻¹	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$

- a) Dans l'hypothèse où la réaction admet un ordre, écrire la loi de vitesse en tenant compte des conditions expérimentales. A priori, quel ordre peut être déterminé à l'aide des données ci-dessus ?
- b) Le graphe ci-dessous a permis d'établir que cet ordre est égal à 1. En déduire l'expression de Y et vérifier que les points sont correctement placés sur le graphe.
- c) Quelle constante de vitesse peut être obtenue ? donner sa valeur.
- 2) Dans une deuxième expérience, on considère un mélange de concentrations initiales suivantes : $[A]_0 = 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[B]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La constante de vitesse déterminée à l'aide de cette expérience est $0,0169 \text{ min}^{-1}$. Quels résultats peuvent être obtenus à partir de ces deux expériences ?

Exercice 10

La réaction de décomposition du pentoxyde d'azote en dioxyde d'azote et dioxygène selon l'équation de réaction :



est d'ordre 1. On a déterminé la valeur de la constante de vitesse k à différentes températures.

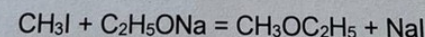
$\theta / ^\circ\text{C}$	25	35	55	65
$10^5 \text{ k} / \text{s}^{-1}$	1,72	6,65	75	240

- 1) Vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius et déterminer graphiquement l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel A.
- 2) Supposons qu'on ne dispose que de deux valeurs expérimentales de k (à $\theta = 25 ^\circ\text{C}$ et $\theta = 55 ^\circ\text{C}$). Sachant que la réaction vérifie la loi d'Arrhenius, calculer E_a et A.

On donne : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

Exercice 11

On étudie la réaction de méthylation de l'éthanolate de sodium par l'iodure de méthyle dans l'éthanol. La réaction est totale et son équation s'écrit :



La réaction a été effectuée à différentes températures. Les concentrations initiales des réactifs sont égales : $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}]_0$. La réaction étudiée est d'ordre global 2.

On suit la concentration de $[\text{CH}_3\text{I}]$ au cours du temps. Les résultats expérimentaux sont rassemblés sur le graphique ci-dessous.

- 1) Quelle est l'expression de la loi de vitesse ?
- 2) Evaluer, par la méthode du $t_{1/2}$, la valeur de la constante de vitesse aux différentes températures.
- 3) La réaction obéit-elle à la loi d'Arrhenius ?
- 4) Quelle est la valeur de l'énergie d'activation E_a ?
- 5) Calculer le facteur pré-exponentiel A.

Concentration en iodométhane en fonction du temps à différentes températures

