

Cinétique 2

A. Décomposition des oxydes d'azote

On suit la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 , d'équation :



On a obtenu, à 298 K, les résultats suivants :

$[N_2O_5] (\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
$v (\times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

(Ces valeurs de v à différents instants de la réaction peuvent être déterminées graphiquement partir de la courbe $[N_2O_5] = f(t)$)

On admettra que la réaction admet un ordre.

A.1. Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse via la donnée de v en fonction de $[N_2O_5]$.

Pour la même réaction, on a obtenu, à 298 K, les résultats suivants :

t (min)	0	60	120	180	240
$[N_2O_5] (\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	10,0	8,75	7,66	6,71	5,87

A.2. Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse via la donnée de $[N_2O_5]$ en fonction de t .

A.3. Comparer les deux valeurs de k obtenues et commenter.

On s'intéresse maintenant à la réaction de décomposition du dioxyde d'azote :



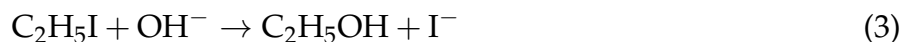
On suppose que cette réaction suit un ordre. Plusieurs expériences, menées à 300 °C, ont permis d'obtenir les résultats suivants :

$[NO_2]_0 (\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,0	5,0	8,0	12	15
$t_{1/2}$ (s)	480	190	120	81	64

A.4. Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse via la donnée de $[NO_2]$ en fonction de $t_{1/2}$.

B. Méthode des vitesses initiales

On considère la réaction de substitution de l'iodoéthane par les ions hydroxyde, d'équation :



On dispose des résultats expérimentaux suivants, à 298 K :

Expérience	1	2	3
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0$ ($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,0	1,0	2,0
$[\text{OH}^-]_0$ ($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,0	5,0	5,0
v_0 ($\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,90	4,5	9,0

B.1. Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse via la donnée de v_0 en fonction des concentrations initiales.

C. Saponification d'un ester

On cherche à déterminer l'ordre global de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle ainsi que les ordres partiels par rapport à chacun des deux réactifs. La réaction étudiée a pour équation :



On mélange une solution de soude (Na^+ , OH^-) et une solution d'ester. Les concentrations initiales en ions hydroxyde et en ester dans le mélange réactionnel sont notées $[\text{OH}^-]_0$ et $[\text{ester}]_0$.

On effectue 2 manipulations avec des conditions initiales différentes. La réaction est suivie par conductimétrie. Les résultats expérimentaux sont indiqués ci-après.

— Expérience 1 : $[\text{ester}]_0 = [\text{OH}^-] = c_0 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\theta = 20^\circ \text{C}$

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	∞
G (mS)	5,81	4,95	4,42	4,04	3,79	3,59	3,44	3,31	2,12

— Expérience 2 : $[\text{ester}]_0 = c'_0 = 4,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = c_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\theta = 20^\circ \text{C}$

t (min)	0	2	4	6	8	10	∞
G (mS)	1,15	0,629	0,494	0,449	0,431	0,424	0,420

C.1. Donner l'expression de la loi de vitesse de la réaction. On notera respectivement α et β les ordres partiels de la réaction par rapport à l'ester et aux ions hydroxyde.

On note respectivement G_0 , G et G_∞ la conductance du mélange réactionnel à l'instant initial, à un instant quelconque de la transformation et au bout d'un temps infini (on supposera la réaction totale).

C.2. Montrer que :

$$\frac{G - G_\infty}{G_0 - G_\infty} = \frac{c_0 - x}{c_0} \quad (5)$$

où x est l'avancement volumique de la transformation et c_0 la concentration initiale en ions hydroxyde.

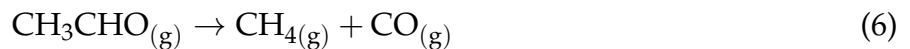
C.3. Montrer à partir des résultats de l'expérience 1 que l'ordre global de la réaction est égal à 2.

En déduire la valeur de la constante de vitesse k à la température d'étude.

C.4. À partir des résultats de l'expérience 2, déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions hydroxyde. Déduire des résultats précédents l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'acétate d'éthyle.

D. Décomposition thermique de l'éthanal

La décomposition thermique de l'éthanal fournit du méthane et du monoxyde de carbone selon la réaction totale suivante, en phase gazeuse :



Afin d'étudier la cinétique de cette décomposition, on introduit initialement de l'éthanal pur dans un réacteur de volume constant $V = 82,0$ L. La température du milieu réactionnel est maintenue à 477 °C. L'évolution de la décomposition est suivie par mesure de la pression totale du mélange gazeux en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	4	9	14	20	26,5	34
P (hPa)	283	297	312	326	340	354	368

D.1. Calculer la quantité de matière d'éthanal présente initialement.

D.2. Déterminer la pression totale finale P_∞ .

D.3. Montrer que la pression partielle de l'éthanal $P_{\text{éth}}$ à la date t s'écrit en fonction de la pression initiale P_0 et de la pression totale P à la date t selon :

$$P_{\text{éth}} = 2P_0 - P \quad (7)$$

D.4. On souhaite vérifier que la réaction est d'ordre 2. On note k la constante de vitesse de la réaction. Écrire la loi de vitesse relative à la concentration en éthanal, puis à la pression partielle en éthanal $P_{\text{éth}}$.

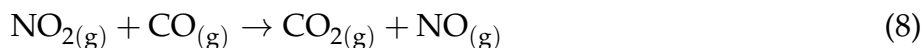
D.5. Intégrer cette loi de vitesse et en déduire une relation entre P (pression totale à la date t), P_0 , t , R (constante des gaz parfaits) et T .

D.6. Vérifier que la réaction est bien d'ordre 2. Déterminer la valeur de sa constante de vitesse k .

Les gaz sont supposés parfaits, la constante des gaz parfaits vaut $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

E. Détermination de l'énergie d'activation d'une réaction

La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation :



est déterminée à différentes températures.

T (K)	600	650	700	750	800
k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,028	0,22	1,3	6,0	23

E.1. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.

E.2. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 685 K.

F. Réactions parallèles

On considère à 700 °C les deux réactions suivantes de décomposition de l'acide éthanoïque, toutes deux d'ordre 1 :



Les constantes de vitesse valent respectivement $k_1 = 3,5 \text{ s}^{-1}$ et $k_2 = 4,5 \text{ s}^{-1}$. On introduit initialement dans un récipient de volume constant 100 g d'acide éthanoïque.

F.1. Au bout de combien de temps l'acide éthanoïque est-il décomposé à 90 % ?

F.2. Quelles sont les masses de méthane CH_4 et de cétène CH_2CO obtenues en fin de réaction, les deux réactions étant supposées totales ?

Données :

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{CH}_4) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{CH}_2\text{CO}) = 42,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

G. Réactions opposées

En milieu très basique, la forme colorée de la phénolphtaléine conduit à une forme incolore selon une réaction dont l'équation peut s'écrire selon :



La réaction est suivie par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance A des solutions à 550 nm, longueur d'onde où seul le composé absorbe. Toutes les mesures sont effectuées à 25 °C.

Une étude cinétique sur une durée suffisamment courte pour pouvoir négliger la réaction inverse permet de montrer que la réaction directe est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Si les mesures sont effectuées sur une durée assez longue, la réaction inverse ne peut être négligée.

Elle est d'ordre 1 par rapport à PPhOH^{3-} . On note k_1 et k_2 les constantes de vitesse respectives des réactions directe et inverse. On note x l'avancement volumique de la réaction.

On réalise une expérience où l'absorbance initiale et l'absorbance à l'équilibre de la solution valent respectivement : $A_0 = 0,805$ et $A_\infty = 0,105$.

La concentration initiale en hydroxyde de sodium vaut $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle de PPh^{2-} vaut $2,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

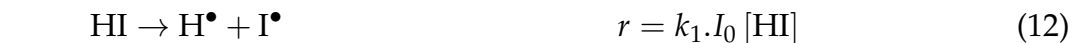
Les résultats sont les suivants :

t (min)	2	6	10	12	14	16	20	22	24	26
A	0,760	0,715	0,660	0,633	0,609	0,586	0,542	0,522	0,502	0,484

- G.1. Montrer que la concentration en ions hydroxyde peut être considérée comme constante au cours de la réaction.
- G.2. Établir l'équation différentielle en fonction de x , puis l'intégrer. On pourra introduire x_∞ , valeur de x à l'équilibre.
- G.3. Établir une relation liant x_∞ , c_0 , A_0 et A_∞ .
- G.4. Établir une relation liant t , A , A_0 et A_∞ .
- G.5. Déterminer la valeur de $k_1 [\text{HO}^-] + k_2$ à partir des résultats expérimentaux.

H. Photolyse de dissociation de l'iodure d'hydrogène

Vers 150°C , on peut dissocier totalement HI par photolyse selon le mécanisme :



- H.1. S'agit-il d'un mécanisme par stades ou en chaîne ?
- H.2. Écrire l'équation bilan de la réaction.
- H.3. Donner l'expression de la vitesse globale de réaction en fonction de I_0 , des constantes de vitesse et des concentrations de HI, I_2 et H_2 .
- H.4. Cette réaction admet-elle un ordre ? un ordre initial ?