Travaux dirigés de Chimie n° C2

Détermination de lois de vitesses

Exercice 1 : Méthode des vitesses initiales.

Dans la haute atmosphère, la diminution de la couche d'ozone est provoquée par la réaction :

$$NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

La cinétique de cette transformation a été étudiée en laboratoire par la méthode des vitesses initiales à 25°C. On obtient les résultats suivants :

Expérience n°	$10^6\ [NO]_0$ (mol. L^{-1})	$10^6\ [O_3]_0$ (mol. L^{-1})	$10^4\ v_0$ (mol. L^{-1}. s^{-1})
1	1	3	0,66
2	1	6	1,32
3	1	9	1,98
4	2	9	3,96
5	3	9	5,94

La loi de vitesse de cette réaction se met sous la forme : $v = k[NO]^p[O_3]^q$

1. Déterminer les ordres partiels en NO et O_3 en vous aidant des résultats précédents.
2. En déduire la valeur de la constante de vitesse à 25°C.

Exercice 2 : Décomposition de N_2O_5

Une solution de N_2O_5 est plongée à l'instant $t = 0$ dans un thermostat à 25°C. On observe la réaction suivante :

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}\ O_2$$

On obtient les mesures suivantes :

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

On suppose que la réaction admet un ordre et que la vitesse s'écrit sous la forme : $v = k[N_2O_5]^\alpha$

1. Rappeler la formule liant la vitesse de réaction v et la dérivée de $[N_2O_5]$. Comment peut-on déterminer la vitesse de réaction à la date *t*, si l'on dispose de la courbe $[N_2O_5] = f(t)$?
2. Déterminer, par régression linéaire, l'ordre de la réaction ainsi que la valeur de la constante de vitesse. (On s'aidera d'un tableur)

Méthode des temps de demi-réaction

Exercice 3 : Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

On considère la réaction d'équation :

$$2\,Fe^{3+}_{(aq)} + Sn^{2+}_{(aq)} \rightarrow\ 2\,Fe^{2+}_{(aq)} + Sn^{4+}_{(aq)}$$

La loi de vitesse s'écrit sous la forme :

$$v = \frac{d[Sn^{4+}]}{dt} = k[Fe^{3+}]^{\alpha}[Sn^{2+}]^{\beta}$$

1. On opère avec un large excès de Fe^{3+}. On constate alors que le temps de demi-réaction concernant la disparition des ions Sn^{2+} est indépendant de leur concentration initiale. Quelle est la valeur de β ? Justifier.
2. On opère avec un large excès de Sn^{2+}. On constate que, pour différentes concentrations C_0 en ions Fe^{3+}, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à C_0. Quelle est la valeur de α ? Justifier.

Détermination de la composition d'un système au cours du temps (plus calculatoire)

Exercice 4 : Décomposition de N_2O_5 Version 2

Une solution de N_2O_5 est plongée à l'instant $t = 0$ dans un thermostat à la température T. On observe la réaction suivante :

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}\,O_2$$

Réalisée aux environs de 160°C, cette réaction est du premier ordre par rapport au pentaoxyde de diazote N_2O_5. On note k_1 la constante de vitesse.

1. Ecrire la loi de vitesse liant v, k_1 et $[N_2O_5]$
2. Etablir la relation donnant $[N_2O_5]$ en fonction du temps et de la concentration initiale $[N_2O_5]_0$.
3. Cette expérience est réalisée à la température $T_1 = 160$ °C dans un récipient de volume constant. Au bout de 3 secondes, 2/3 de N_2O_5 initialement introduit ont été décomposés. Calculer, à cette température, la valeur de la constante de vitesse k_1 en précisant l'unité.
4. Exprimer puis calculer le temps de demi-réaction à cette température ; quel serait-il si la concentration initiale $[N_2O_5]_0$ avait été doublée ?
5. La constante k_1 suit la loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation est $E_A = 103\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$
   a. Calculer $k_1{}'$, constante de vitesse à la température T' à laquelle il faut effectuer la réaction précédente pour que 95% du N_2O_5 initial soit décomposé au bout de 3 secondes.
   b. Déterminer la température T' et calculer le nouveau temps de demi-réaction. (*Donnée :* $R = 8{,}314\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$)

Exercice 5 : Dismutation des ions hypochlorites

En solution aqueuse, les ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ (principe actif de l'eau de Javel) peuvent se dismuter selon la réaction totale :

$$ClO^-_{(aq)} \rightarrow \frac{1}{3}\, ClO^-_{3(aq)} + \frac{2}{3}\, Cl^-_{(aq)}$$

A température ambiante, on mesure les temps de demi-réactions suivants pour deux solutions d'ions hypochlorite de concentration initiale C_0.

C_0 (mol. L^{-1})	0,56	2,23
$t_{1/2}$ $(semaines)$	20	5

1. Donner, en justifiant, une hypothèse quant à l'ordre de la réaction.
2. On suppose que la vitesse de réaction notée v suit une loi cinétique d'ordre 2, dont la constante cinétique est notée k. On note C_0 la concentration initiale des ions hypochlorites.
   2.1. Donner l'expression de la loi de vitesse liant v, k et $[ClO^-]$.
   2.2. Montrer que la concentration des ions hypochlorites dépend du temps t suivant la relation :
   $$\frac{1}{[ClO^-]} = kt + \frac{1}{C_0}$$
   2.3. On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration $C_0 = 0{,}10$ mol. L^{-1}. A $T = 343$ K, la constante cinétique est $k = 3{,}1.10^{-3}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$ Au bout de combien de temps, noté t_{30}, aura-t-on obtenu la disparition de 30% des ions hypochlorite à cette température ?
   2.4. L'énergie d'activation de cette réaction est $E_a = 47$ kJ. mol^{-1}. Quel serait, à $T' = 363$ K , le temps t'_{30} nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement de 30% à partir de la même solution initiale ? (*Donnée :* $R = 8{,}314$ J. K^{-1}. mol^{-1})

Capacités exigibles :

- Définir la vitesse de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.
- Définir la vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique
- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode graphique.
- Exprimer la loi de vitesse quand la réaction admet un ordre simple (0, 1, 2).
- Définir l'ordre global et l'ordre apparent.
- Définir le temps de demi-réaction.
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode intégrale ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse (constante cinétique) à une température donnée.
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

QCM d'entraînement :