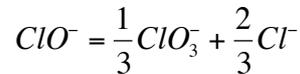


## Feuille d'exercices n°7 : Cinétique chimique

### Exercice 1 : Dismutation des ions hypochlorite (ESTP 1994) :

En solution aqueuse, les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  peuvent se dismuter selon la réaction totale :

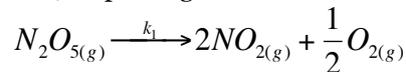


La vitesse de la réaction  $v$ , définie comme la vitesse de disparition des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , suit une loi cinétique de second ordre, dont la constante de vitesse est notée  $k$ . On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Exprimez la concentration  $[\text{ClO}^-]$  des ions hypochlorite à un instant  $t$  quelconque.
- 2) A  $T = 343 \text{ K}$ , la constante de vitesse de la réaction est :  $k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .  
Au bout de combien de temps, noté  $t_{90}$ , aura-t-on obtenu la disparition de 90% des ions hypochlorite à cette température ?
- 3) L'énergie d'activation de cette réaction au voisinage des températures considérées ici est  $E_a = 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
Quel serait, à  $T' = 363 \text{ K}$  le temps  $t'_{90}$  nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement de 90% à partir de la même solution initiale ? (donnée : constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

### Exercice 2 : Décomposition de $\text{N}_2\text{O}_5$ :

L'expérience montre que la réaction suivante, en phase gazeuse :



réalisée aux environs de  $160^\circ\text{C}$ , est du premier ordre par rapport au pentaoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Soit  $k_1$  la constante de vitesse pour une température donnée.

- 1) Etablir la relation donnant  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction du temps et de la concentration initiale  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ .
- 2) Cette expérience est réalisée à  $160^\circ\text{C}$  dans un récipient de volume constant. Au bout de 3 secondes,  $2/3$  de  $\text{N}_2\text{O}_5$  initialement introduit ont été décomposés. Calculer, à cette température, la valeur de la constante de vitesse  $k_1$  en précisant l'unité.
- 3) Calculer le temps de demi-réaction à cette température. Quel serait-il si la concentration initiale avait été doublée ?
- 4) La constante  $k_1$  suit la loi d'Arrhénius :  $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ . L'énergie d'activation est  $E_a = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
Calculer  $k'_1$ , constante de vitesse à la température  $T'$  à laquelle il faut effectuer la réaction précédente pour que 95% du pentaoxyde de diazote initial soit décomposé au bout de 3 secondes. Déterminez cette température  $T'$  et calculez le temps de demi-réaction.

### Exercice 3 : Energie d'activation :

La réaction  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  est d'ordre 1. On mesure  $k$  pour différentes températures :

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

Montrer que la loi d'Arrhénius est vérifiée et calculer l'énergie d'activation  $E_A$  de cette réaction.

#### **Exercice 4 : Suivi d'une cinétique par mesure de pression :**

On suit la décomposition à température fixée de l'oxyde diméthylique gazeux  $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$  dans un réacteur isochore par mesure de la pression totale P :



Initialement, la concentration en oxyde diméthylique est  $c_0$  et celles des produits sont nulles.

On admet que cette réaction suit une cinétique d'ordre 1.

On note  $c(t)$  la concentration en oxyde diméthylique à l'instant  $t$ .

On note  $P_0$  la pression initiale dans le réacteur,  $P(t)$  la pression à l'instant  $t$  et  $P_\infty$  la pression finale (quand la réaction est terminée).

- Exprimer  $c(t)$  en fonction de  $c_0$  et  $k$ .
- Exprimer  $P(t)$  en fonction de  $P_0$  et  $k$ , puis en fonction de  $P_\infty$  et  $k$ .
- A  $t_\infty$ , on mesure  $P_\infty = 1200$  mmHg et à  $t = 460$  s, on mesure  $P = 549$  mmHg. En déduire le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

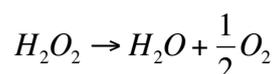
#### **Exercice 5 : Saponification de l'éthanoate d'éthyle :**

La saponification de l'éthanoate d'éthyle est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Dans un mélange stœchiométrique, où les réactifs ont chacun une concentration initiale égale à  $20 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, on suit le déroulement de la réaction par dosage acido-basique.

- Au bout de 20 min, on prélève 100 mL de la solution que l'on dilue dans l'eau froide et l'on dose la soude restante par une solution d'acide chlorhydrique à  $0,100$  mol.L<sup>-1</sup>. L'équivalence est obtenue pour 6,15 mL. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
- Quel volume  $v'$  d'acide faut-il verser pour doser un échantillon de 100 mL prélevé 20 min plus tard ?
- Au bout de combien de temps la saponification est-elle totale à 1% près ?

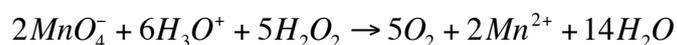
#### **Exercice 6 : Cinétique de décomposition de l'eau oxygénée (d'après Mines Sup) :**

En présence de perchlorure de fer jouant le rôle de catalyseur, l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution aqueuse se décompose selon la réaction totale :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction à une température  $T$  fixée.

Pour cela, on effectue sur le mélange réactionnel des prélèvements échelonnés dans le temps et on dose immédiatement le  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ ). On opère en milieu acide (pH voisin de zéro) :  $\text{MnO}_4^-$  est réduit en  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  suivant la réaction totale :



A chaque essai, on prélève un volume  $v_1 = 10$  cm<sup>3</sup> de la solution d'eau oxygénée que l'on dose avec le permanganate. On note le volume  $v$  (en cm<sup>3</sup>) de la solution de permanganate versé pour arriver à l'équivalence du dosage.

On désigne par  $C_0$  la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et par  $C_1$  la concentration de la solution de permanganate.

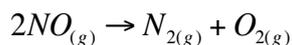
Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $v$  obtenues à différents instants.

t (en s)	0	180	360	540	720	900
v (en cm <sup>3</sup> )	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2

- Montrer que la concentration molaire volumique  $C$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est proportionnelle au volume  $v$  de solution de permanganate versé.
- On postule un ordre 1 par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$  ; établir la relation existant entre le volume  $v$  à  $t$ , le volume  $v_0$  à  $t = 0$ , la constante de vitesse  $k$  et le temps  $t$ .
- Vérifier graphiquement l'ordre de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.
- En déduire, graphiquement, la valeur de la constante de vitesse  $k$  à la température  $T$  et le temps de demi-réaction.

### **Exercice 7 : Décomposition du monoxyde d'azote :**

Dans cet exercice, on suppose que les mélanges gazeux se comportent comme des mélanges parfaits de gaz parfaits. La décomposition à 1151°C de l'oxyde nitreux a lieu suivant la réaction :



A volume constant et pour une pression initiale d'oxyde nitrique  $p_0 = 200$  mmHg, la pression partielle  $p$  de NO varie en fonction du temps de la manière suivante :

p (en mmHg)	200	156	128	108	94	83
t (en min)	0	5	10	15	20	25

Dans les mêmes conditions, mais pour des pressions initiales de NO différentes, on a déterminé les vitesses initiales de disparition du monoxyde d'azote correspondantes, notées  $v_0$  :

$p_0$ (en mmHg)	100	150	200	300	400
$v_0$ (en mmHg.min <sup>-1</sup> )	2,8	6	11	25	45

- 1) Déterminer (graphiquement) l'ordre de la réaction en vous basant sur les valeurs de  $v_0$ .
- 2) Ecrire et intégrer l'équation cinétique.
- 3) Vérifier l'ordre obtenu en utilisant une méthode graphique avec les valeurs du premier tableau.
- 4) Une étude en fonction de la température a donné les résultats suivants :

T (en °C)	974	1057	1260
k (en mol <sup>-1</sup> .mL.s <sup>-1</sup> )	10,25	43,5	1050

Evaluer graphiquement l'énergie d'activation et déterminer le facteur de fréquence A.

Données :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 62,3 \text{ mmHg.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

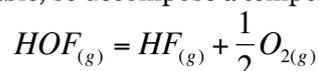
### **Exercice 8 : Radioisotope de l'argent :**

L'isotope <sup>110</sup>Ag est radioactif avec une demi-vie de  $\lambda = 249$  jours. On note k la constante de vitesse (constante radioactive), N(t) le nombre de radionucléides à la date t et  $N_0$  le nombre initial de radionucléides.

- 1) Etablir l'expression de N(t) en fonction de  $N_0$ , k et t, puis calculer la constante radioactive k en jour<sup>-1</sup>.
- 2) L'activité d'une source radioactive se mesure en becquerels (Bq), unité qui correspond au nombre de désintégrations par seconde. L'activité massique est souvent utilisée : elle correspond à l'activité rapportée à une unité de masse (en Bq.kg<sup>-1</sup> ou Bq.g<sup>-1</sup>). On donne  $A(0) = 1,76.10^{14} \text{ Bq.g}^{-1}$ . Donner l'expression de l'activité A(t) en fonction du temps t, de k et de A(0).
- 3) Calculer le temps (en jours) au bout duquel l'activité massique de l'échantillon est devenue égale à  $A(t) = 5,00.10^{13} \text{ Bq.g}^{-1}$ .

### **Exercice 9 : Décomposition de l'acide hypofluoreux :**

L'acide hypofluoreux HOF gazeux, très instable, se décompose à température ambiante selon l'équation :



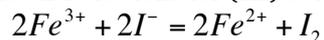
La réaction est d'ordre 1 par rapport à HOF. Le temps de demi-réaction est égal à 30 min à 25°C.

On introduit de l'acide hypofluoreux gazeux dans un récipient indéformable de volume  $V = 1 \text{ L}$  maintenu à 25°C. La pression initiale est égale à 0,100 bar.

- 1) Déterminer la pression partielle en HOF dans le récipient à la date  $t = 45 \text{ min}$ .
- 2) Déterminer la pression totale dans le récipient à la même date.

### **Exercice 10 : Transformation d'oxydo-réduction :**

On étudie la réaction chimique qui se déroule entre les ions fer (III) et les ions iodure, d'équation bilan :



L'expérience est menée dans un réacteur fermé maintenu à 25°C. Les deux réactifs sont introduits à la même concentration initiale  $c_0 = 2,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Des prélèvements successifs dans le milieu réactionnel permettent, par titrage du diiode formé, de déterminer la concentration en diiode à intervalles de temps réguliers. On donne dans le tableau ci-dessous les valeurs correspondantes :

t (h)	0	5	10	20	30	60	90
$[I_2]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$6,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	$16,1 \cdot 10^{-6}$	$21,9 \cdot 10^{-6}$

Montrer que ces données expérimentales sont cohérentes avec un ordre global de la réaction qui vaudrait  $q = 3$  (vous pourrez utiliser la méthode intégrale ou la méthode différentielle).