

EXERCICES – SÉRIE K

Cinétique formelle – Loi d'Arrhenius

K.1 Un mécanisme plausible pour la réaction $2 \text{H}_2 + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ est donné par la séquence d'étapes élémentaires suivante :

- (1) $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ (rapide)
- (2) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (lent)
- (3) $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (rapide)

Ecrire la loi de vitesse de la réaction.

Indication : Dans une loi de vitesse on préfère généralement faire apparaître la pression partielle d'un gaz plutôt que sa concentration

K.2 On suit la cinétique de la réaction $\text{CCl}_3\text{COOH} (\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CHCl}_3$ à 70°C . On mesure alors les concentrations suivantes du réactif en fonction du temps :

t / h	$[\text{CCl}_3\text{COOH}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	t / h	$[\text{CCl}_3\text{COOH}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0,00	0,1000	3,00	0,08314
1,00	0,09403	4,00	0,07817
2,00	0,08842	5,00	0,07351

Quel est l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k ?

K.3 Le saccharose s'hydrolyse en glucose et fructose en solution aqueuse acide en suivant une loi de pseudo-premier ordre. Le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = 3,33 \text{ h}$ à 25°C .

a) Calculer la constante de vitesse k de la réaction.

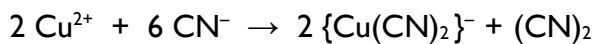
b) Quelle fraction de la concentration initiale en saccharose restera après 9 h ?

K.4 Cinq échantillons de 5,00 mL d'une solution d'un réactif B de concentration $c(\text{B}) = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont ajoutés dans cinq récipients contenant chacun 5,00 mL de solutions d'un réactif A, dont la concentration $c(\text{A})$ est tabulée ci-dessous. La vitesse initiale v_0 de la réaction prenant place entre A et B est mesurée pour les cinq échantillons. La température $T = 20^\circ\text{C}$ et toutes les autres conditions sont gardées constantes. Une seconde expérience est réalisée en faisant cette fois varier la concentration $c(\text{B})$ tout en maintenant $c(\text{A})$ constante.

Déterminer les ordres partiels par rapport à A et à B et l'ordre global de la réaction. Ecrire la loi de vitesse et calculer la valeur de la constante de vitesse en spécifiant ses unités.

$c(\text{A}) / \text{M}$	$c(\text{B}) / \text{M}$	$v_0 / \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$	$c(\text{A}) / \text{M}$	$c(\text{B}) / \text{M}$	$v_0 / \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$
1,0	1,0	$1,2 \times 10^{-2}$	1,0	1,0	$1,2 \times 10^{-2}$
2,0	1,0	$2,3 \times 10^{-2}$	1,0	2,0	$4,8 \times 10^{-2}$
4,0	1,0	$4,9 \times 10^{-2}$	1,0	4,0	$1,9 \times 10^{-1}$
8,0	1,0	$9,6 \times 10^{-2}$	1,0	8,0	$7,6 \times 10^{-1}$
16,0	1,0	$1,9 \times 10^{-1}$	1,0	16,0	3,0

K.5 La réaction suivante a été observée en solution aqueuse :



La loi de vitesse de la réaction est de la forme : $v = k \cdot [\text{Cu}^{2+}]^2 \cdot [\text{CN}^-]^6$. Si la première étape élémentaire du mécanisme est l'équilibre rapide de formation du complexe instable $\{ \text{Cu}(\text{CN})_3 \}^-$, quelle réaction constituerait l'étape élémentaire cinétiquement déterminante du mécanisme ?

K.6 A une température supérieure à 500°C, la réaction $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ obéit à la loi de vitesse $v = k \cdot P(\text{NO}_2) \cdot P(\text{CO})$. Au dessous de 500°C, la réaction passe par la dismutation de NO_2 et a pour loi de vitesse: $v = k \cdot P(\text{NO}_2)^2$. Suggérer deux mécanismes pour la réaction se déroulant respectivement à $T > 500^\circ\text{C}$ et $T < 500^\circ\text{C}$.

K.7 Parmi les réactions en phase gazeuse se produisant dans la stratosphère, l'eau H_2O et les atomes d'oxygène O réagissent dans un processus bimoléculaire pour former des radicaux $\cdot\text{OH}$. L'enthalpie de cette réaction à $T = 200 \text{ K}$ est $\Delta H = + 72,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tandis que son énergie d'activation est $\Delta U^\ddagger = 77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estimez la valeur de ΔU^\ddagger pour la recombinaison bimoléculaire $2 \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}\cdot$. On négligera dans cette réaction le travail de volume et la variation de l'entropie.

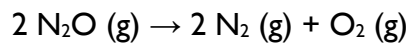
K.8 La constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse de CH_3Cl dans l'eau est $k = 3,32 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ à 25°C et $k = 3,13 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ à 40°C . Quelle est la valeur de l'énergie d'activation de la réaction ?

K.9 La décomposition de $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ en $\text{NO}_2 (\text{g})$ est caractérisée par une constante de vitesse $k = 4,5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ à $T = 1^\circ\text{C}$ et une énergie d'activation $\Delta U^\ddagger = 58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A quelle température la valeur de k serait-elle de $1,00 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$?

K.10 Une préparation pharmaceutique contenant un antibiotique voit la concentration de son principe actif diminuer de 60 % après une année de stockage à la température de 25°C . Ce phénomène est dû à une réaction de décomposition dont la cinétique est de premier ordre et l'énergie d'activation $\Delta U^\ddagger = 108,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quel pourcentage de l'antibiotique se sera décomposé après la même période s'il est conservé au réfrigérateur à une température de 4°C ?

Question d'examen (Examen 2018)

K.11 On étudie la cinétique de la décomposition de l'oxyde de diazote en phase gazeuse à une température $T = 1000 \text{ K}$:



Tous les gaz et leurs mélanges sont considérés comme parfaits. Dans un réacteur de volume constant, la mesure de la variation de la pression totale P_{tot} en fonction du temps de réaction t donne les résultats suivants:

t [s]	0	30	60	90
P_{tot} [kPa]	66.66	72.66	76.66	79.99

- Calculer la pression partielle de N_2O à chaque instant t .
- Déterminer l'ordre global s de la cinétique de la réaction et calculer la valeur de sa constante de vitesse k à $T = 1000 \text{ K}$.
- On démarre la même réaction dans une enceinte fermée à $T = 600^\circ\text{C}$ avec une pression initiale de N_2O pur de 1 bar. Quelle sera la pression partielle de N_2O dans l'enceinte après 20 minutes ?

Donnée : $\Delta U^\ddagger = 169 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Réponses :

K.1 $v = k \cdot P(\text{NO})^2 \cdot P(\text{H}_2)$

K.2 ordre = 1 ; $k = 1,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

K.3 a) $k = 5,78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; b) 0,154

K.4 $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$; $k = 9,6 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

K.7 $\Delta U^\ddagger = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

K.8 $\Delta U^\ddagger = 116,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

K.9 $T = 283,0 \text{ K}$

K.10 3,3 %

K.11 a) 66.66 kPa, 54.66 kPa, 46.66 kPa, 40.00 kPa ; b) $s=2$, $k=(1.09 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
c) $P(\text{N}_2\text{O}) = 59.51 \text{ kPa}$