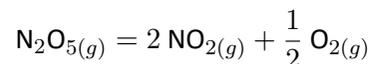


Chimie | Chapitre 2 | TD (C2)

Exercice n°1 • Décomposition du pentaoxyde de diazote

cours

Le pentaoxyde de diazote $\text{N}_2\text{O}_{5(g)}$ se transforme dans un récipient de volume constant et à température constante en dioxyde d'azote $\text{NO}_{2(g)}$ et en dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ selon la réaction :



Au cours de la réaction, on mesure la pression partielle de $\text{N}_2\text{O}_{5(g)}$ en fonction du temps :

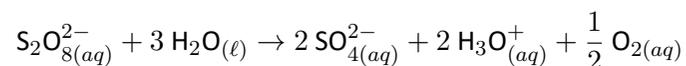
t (min)	0	10	20	40	60	80
$P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ (mbar)	458	339	251	138	76	43

- 1) Exprimer $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en fonction de $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$.
- 2) En supposant la cinétique d'ordre 1, établir l'équation différentielle vérifiée par $P_{\text{N}_2\text{O}_5}(t)$. La résoudre.
- 3) Montrer, à l'aide de la méthode intégrale, que les valeurs expérimentales sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 .
- 4) Déterminer la constante de vitesse k .

Exercice n°2 • Décomposition de l'anion peroxydisulfate

☆☆☆

On s'intéresse à la réduction des anions peroxydisulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans l'eau selon la réaction :



On en étudie la cinétique en suivant l'évolution de $c(t) = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ de concentration initiale $c_0 = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les résultats expérimentaux à $\theta = 80^\circ\text{C}$ sont donnés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	50	100	150	200	250
$c(t)$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

1) Que vaut $c(t)$ pour une cinétique d'ordre 1 ?

2) En déduire que le quotient $c(t + \Delta t) / c(t)$ devrait être constant pour tout t et pour un intervalle de temps Δt donné. Montrer que les données expérimentales sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.

3) Déterminer la constante de vitesse à cette température au moyen d'une régression linéaire.

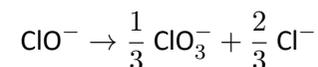
4) L'énergie d'activation de cette réaction est $\mathcal{E}_a = 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pendant quelle durée peut-on conserver à 25°C une solution de concentration connue c_0 , de sorte que cette concentration ne chute pas de plus de 1 %.

5) Quelle serait cette durée pour une solution 10 fois moins concentrée ($c_0/10$) ?

Exercice n°3 • Dismutation des ions hypochlorite

☆☆☆

À température suffisamment élevée, les ions hypochlorites ClO^- peuvent se dismuter selon une réaction totale, d'équation :



On admet que la vitesse de disparition des ions ClO^- suit une loi cinétique du second ordre.

1) Écrire l'équation de vitesse correspondant à la réaction. Exprimer l'évolution, en fonction du temps, de la concentration des ions ClO^- dans une solution où l'on provoque cette réaction.

On dispose, à l'instant $t = 0$ d'une solution contenant des ions ClO^- , à la concentration $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

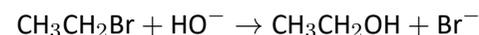
2) Cette solution est portée à la température de 343 K pour laquelle la constante de vitesse de la réaction est : $k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. Au bout de combien de temps aura-t-on obtenu la disparition de 30 % des ions ClO^- ?

3) L'énergie d'activation de la réaction vaut $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quel serait, à 363 K le temps nécessaire pour obtenir un même taux d'avancement (30 %), à partir de la même solution initiale ?

Exercice n°4 • Substitution sur le bromoéthane

☆☆☆

On étudie, à 25°C l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane. La réaction totale a pour équation :



Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques et on note c_0 la concentration initiale en bromoéthane. On donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de c_0 .

c_0 (mmol·L ⁻¹)	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}$ (min)	1110	445	220	150	110

1) Montrer que ces mesures sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Déterminer la constante de vitesse de la réaction. On admet pour la suite que la cinétique est effectivement d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

2) Déterminer le temps de demi-réaction à 40 °C pour $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹ sachant que l'énergie d'activation de cette réaction est $\mathcal{E}_a = 89$ kJ·mol⁻¹.

Exercice n°5 • Conversion cyclopropane en propène



1) Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données suivantes :

T (K)	750	800	850	900
k (s ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26

2) Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 300 K (température ambiante) ? Conclure.

Exercice n°6 • Hydrolyse d'un bromure d'alkyle



On considère la réaction : $\text{RBr} + \text{HO}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$.

On mesure les vitesses initiales $v(t=0)$ pour deux états initiaux différents :

$[\text{RBr}]_0$	$[\text{HO}^-]_0$	$v(t=0)$
$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L ⁻¹	$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L ⁻¹	$0,125$ mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹
$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L ⁻¹	$3,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L ⁻¹	$0,375$ mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹

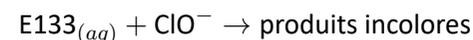
On cherche une vitesse de réaction de la forme : $v = k \cdot [\text{RBr}]^\alpha \cdot [\text{HO}^-]^\beta$ avec α et β des entiers naturels.

Déterminer, en admettant que la loi de vitesse s'écrit bien sous la forme ci-dessus, les valeurs de k , α et β .

Exercice n°7 • Décomposition du bleu brillant



La cinétique de la décomposition du bleu brillant (colorant E133) en présence d'ions hypochlorite d'équation :



est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On rappelle l'équation de Beer-Lambert (avec ε une constante et ℓ la longueur de la cuve) :

$$A = \varepsilon \ell [\text{E133}]$$

On suppose que la vitesse de réaction v s'écrit sous la forme :

$$v = k \cdot [\text{E133}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$$

La réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égale à 298 K, milieu réactionnel homogène et volume constant. À $t = 0$, on place dans un bécher 25 mL d'une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire $c_1 = 4,54 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹ et 1,00 mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{ClO}^-_{(aq)}$ de concentration molaire $c_2 = 1,33 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹.

1) Montrer que ces conditions vont permettre de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au bleu brillant E133. Comment se nomme cette situation ? Montrer que l'expression de la vitesse de réaction se simplifie. On note k_{app} la constante de vitesse apparente.

Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
A	0,582	0,275	0,138	0,068	0,034	0,009

2) Montrer que si la réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu brillant, l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{app}t$$

où A et A_0 représentent les valeurs de l'absorbance à t et à $t = 0$.

3) Déterminer k_{app} à 298 K.

4) Déterminer le temps de demi-réaction.

5) On refait l'expérience à 310 K et on trouve $k_{app} = 2,213$ min⁻¹. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

Exercice n°8 • Décoloration du vert de malachite



Le vert malachite, noté $M^+ + Cl^-$, a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le carbocation M^+ , entraînant la décoloration de la solution suivant une réaction supposée totale :



1) Pourquoi la cinétique de cette réaction peut être suivie par spectrophotométrie ?

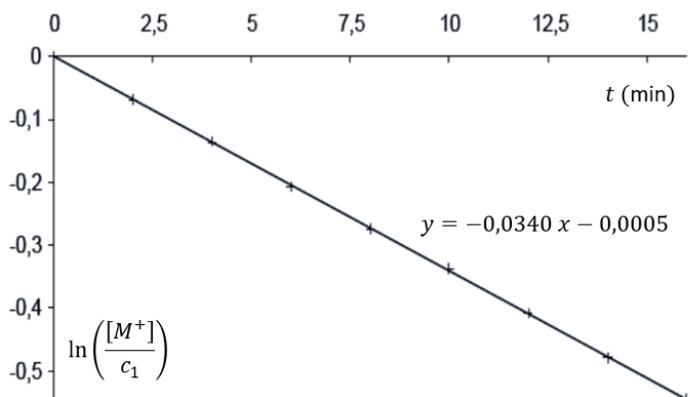
On prépare initialement un mélange de volume constant, en introduisant :

- 20,0 mL d'une solution de vert malachite de concentration $c_{01} = 7,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 75,0 mL d'eau
- 5,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $c_{02} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On déclenche simultanément un chronomètre. On mesure l'évolution temporelle de l'absorbance à $\lambda = 620 \text{ nm}$ et on considère que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution. On recueille les valeurs expérimentales dans le tableau ci-contre.

$t \text{ (min)}$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652	0,612	0,571	0,532	0,498
$\frac{[M^+]}{\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	c_1	14,0	13,1	12,2	11,4	10,7	9,98	9,30	8,70

On utilise les valeurs du tableau pour tracer le graphe ci-dessous.



On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport à l'ion M^+ . Les ordres partiels α et β sont pris entiers. On admet par ailleurs que la vitesse volumique de réaction ne dépend pas d'autres concentrations que celles de ces deux réactifs.

2) Proposer une expression de la loi de vitesse, en notant k la constante de vitesse.

3) Calculer les concentrations initiales après dilution en vert malachite et en ion hydroxyde, notées respectivement c_1 et c_2 . En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente.

4) Montrer que la courbe (cf. figure) permet de vérifier que $\beta = 1$ et de trouver la valeur de k_{app} .

De nouvelles expériences sont réalisées, en faisant varier la concentration c_{02} en ion hydroxyde.

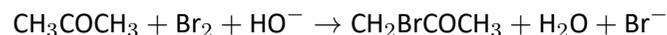
$c_{02} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
$c_2 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	$13,6 \cdot 10^{-2}$

5) Montrer que ces données permettent de trouver les valeurs de α et de k . Indiquer les résultats obtenus en précisant les unités.

Exercice n°9 • Synthèse de la bromacétone



On considère la propanone CH_3COCH_3 . Cette cétone peut réagir sur le dibrome Br_2 en milieu aqueux basique selon la réaction totale :



La réaction est étudiée à pH constant, donc $[HO^-]$ est constant. On réalise trois expériences.

Expérience 1 :

$[CH_3COCH_3]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Br_2]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$t \text{ (s)}$	0	20	40	60	100	140	200
$[Br_2] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,100	0,080	0,067	0,055	0,037	0,025	0,014

Expérience 2 :

$[CH_3COCH_3]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Br_2]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

t (s)	0	10	20	30	45	60	80
$[\text{Br}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,100	0,082	0,068	0,056	0,041	0,031	0,020

Expérience 3 :

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Br}_2]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

t (s)	0	1	2	3	4	5
$[\text{Br}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,100	0,080	0,061	0,042	0,025	0,0074

On cherche, si elle existe, une loi de vitesse de la forme :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha [\text{Br}_2]^\beta [\text{HO}^-]^\gamma$$

- Montrez que l'expérience 1 permet d'étudier les éventuels ordres partiels par rapport à la propanone et au dibrome.
- Montez que les expériences 1 et 2 permettent d'étudier l'influence des ions hydroxyde sur la loi de vitesse.
- Qu'apporte l'expérience 3 ?
- En justifiant votre démarche déterminez les exposants α , β et γ . Donnez sa constante de vitesse k en précisant bien les unités utilisées.

Éléments de correction

- ❶ 1) $[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_5}}{RT}$. 2) $-\frac{dP_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = k P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ donc : $P_{\text{N}_2\text{O}_5}(t) = P_{\text{N}_2\text{O}_5}(0) e^{-kt}$.
- 3) OK. 4) $k = 2,96 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. ❷ 1) $c(t) = c_0 e^{-kt}$. 2) $\frac{c(t + \Delta t)}{c(t)} = e^{-k \cdot \Delta t} = \text{cte}$. 3) $k = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. 4) $\tau = 9,30 \text{ jours}$. 5) Idem. ❸ 1) $[\text{ClO}^-](t) = \frac{c_0}{1 + kc_0 t}$. 2) $t_{343} = 23 \text{ min}$. 3) $t_{363} = 9,3 \text{ min}$. ❹ 1) $(t)_{1/2} c_0$ pratiquement constant. 2) $k = \frac{1}{t_{1/2} c_0} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. 3) $t_{1/2}(T_2) = 39,7 \text{ min}$. ❺ 1) $\mathcal{E}_a = 272 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 2) $k = 6,6 \cdot 10^{-33} \text{ s}^{-1}$. ❻ $\alpha = \beta = 1$ et $k = 6,25 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. ❼ 1) $k_{app} = k \cdot [\text{ClO}^-]^\beta$. 3) $k_{app} = 0,278 \text{ min}^{-1}$. 4) $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} = 2,5 \text{ min}$. 5) $\mathcal{E}_a = 133 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ❸ 1) Décoloration de la solution. 2) $v = k \cdot [\text{HO}^-]^\alpha [\text{M}^+]^\beta$. 3) $c_1 = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_2 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On a : $k_{app} = k \cdot c_2^\alpha$. 4) $k_{app} = 3,40 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. 5) $\alpha = 1$ et $k = 7,5 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. ❹ 1) $v_1 = k_{app,1} \cdot [\text{Br}_2]^{\alpha+\beta}$ avec : $k_{app,1} = 0,01^\gamma \times k$. 2)

$v_2 = k_{app,2} \cdot [\text{Br}_2]^{\alpha+\beta}$ avec : $k_{app,2} = 2^\gamma \times k_{app,1}$. 3) $v_3 = k_{app,3} \cdot [\text{Br}_2]^\beta$ avec : $k_{app,3} = k_{app,2} \cdot 4$ $\alpha = \gamma = 1$, $\beta = 0$ et $k = 0,979 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$.