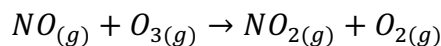


Travaux dirigés de Chimie n° C2

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 :



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

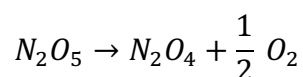
Expérience n°	$10^6 [NO]_0$ (mol. L ⁻¹)	$10^6 [O_3]_0$ (mol. L ⁻¹)	$10^4 v_0$ (mol. L ⁻¹ . s ⁻¹)
1	1	3	0,66
2	1	6	1,32
3	1	9	1,98
4	2	9	3,96
5	3	9	5,94

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 :



On obtient les mesures suivantes :

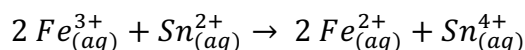
$[N_2O_5]$ (10^{-4} mol. L ⁻¹)	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
v (10^{-8} mol. L ⁻¹ . s ⁻¹)	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

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)

Exercice 3 : Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

On considère la réaction d'équation :



La loi de vitesse s'écrit sous la forme :

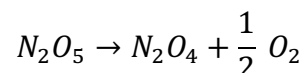
$$v = \frac{d[Sn^{4+}]}{dt} = k[Fe^{3+}]^\alpha [Sn^{2+}]^\beta$$

- 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.
- 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

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 :

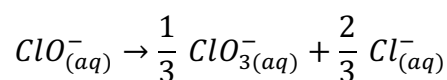


Réalisée aux environs de $160^\circ C$, cette réaction est du premier ordre par rapport au pentaoxyde de diazote N_2O_5 . On note k_1 la constante de vitesse.

- Ecrire la loi de vitesse liant v , k_1 et $[N_2O_5]$. En déduire, par analyse dimensionnelle, l'unité de k_1 .
- Etablir la relation donnant $[N_2O_5]$ en fonction du temps et de la concentration initiale $[N_2O_5]_0$.
- Cette expérience est réalisée à la température $T_1 = 160^\circ C$ 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.
- 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 ?
- La constante k_1 suit la loi d'Arrhénius. 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 N_2O_5 initial soit décomposé au bout de 3 secondes.
 - Déterminer la température T' et calculer le nouveau temps de demi-réaction.
(Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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 :



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

- Donner, en justifiant, une hypothèse quant à l'ordre de la réaction.
- 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.
 - 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 :

$$\frac{1}{[ClO^-]} = kt + \frac{1}{C_0}$$

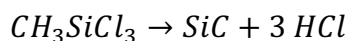
2.3. On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A $T = 343 \text{ K}$, la constante cinétique est $k = 3,1\cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Au bout de combien de 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 $E_a = 47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quel serait, à $T' = 363 \text{ K}$, le temps t'_{30} nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement de 30% à partir de la même solution initiale ? (Donnée : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Exercice 6 : Décomposition du MTS (D'après Concours CCS TSI)

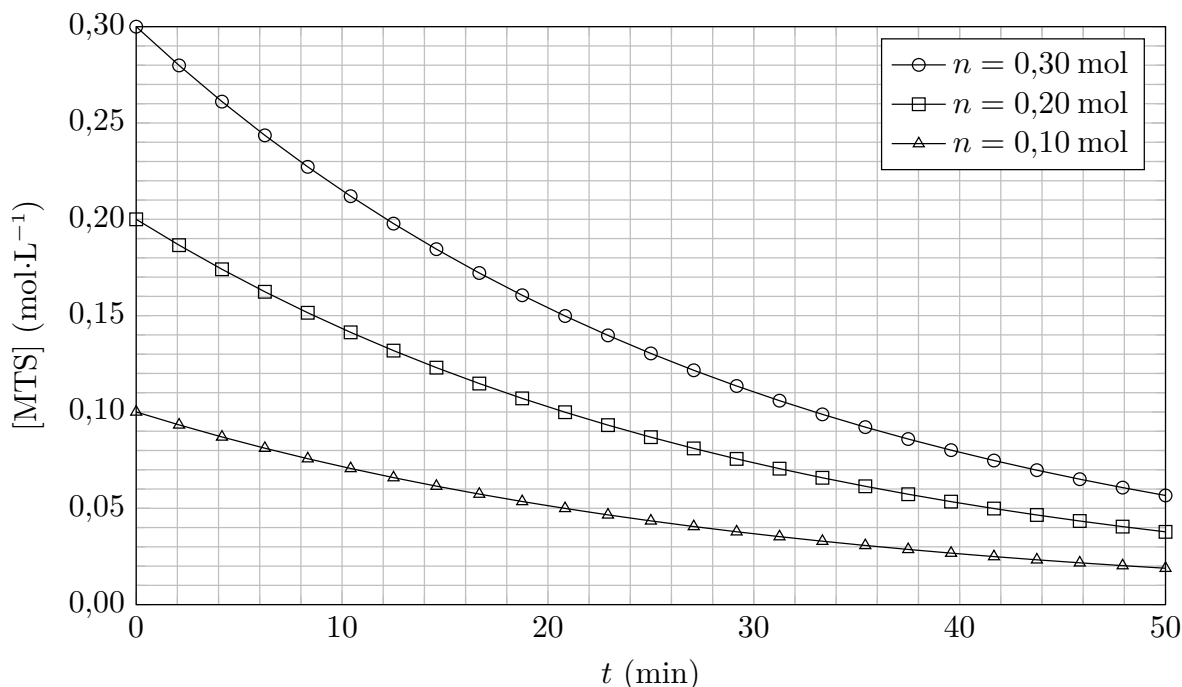
Le carbure de silicium SiC a été découvert par Jöns Jacob Berzelius en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Il est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments d'optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC . Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS CH_3SiCl_3 est très souvent choisi. L'équation bilan de la réaction s'écrit :



On considère une enceinte vide, de volume constant, thermostatée à la température $T_1 = 1200 \text{ K}$, dans laquelle, à la date $t = 0$, on introduit une quantité n de MTS.

La figure ci-dessous représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte, pour différentes quantités n introduites, au cours du temps.



- Définir le temps de demi-réaction. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction pour chacune de ces trois expériences. Que peut-on en déduire concernant l'ordre de la réaction par rapport au MTS ?
- On note k la constante de vitesse de la réaction. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS ?

3. Exprimer la concentration en MTS dans l'enceinte au cours du temps en fonction de la concentration initiale $[MTS]_0$, du temps et de la constante de vitesse k .
4. Exprimer littéralement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de k .
5. Exprimer littéralement le temps de trois-quarts de réaction $t_{3/4}$ en fonction de k .
6. Que vaut le rapport $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$? Ceci est-il vérifié dans le cas présent ?
7. Une augmentation de la température de 100 K pour atteindre $T_2 = 1300$ K, entraîne une diminution du temps de demi-réaction d'un facteur 20. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.
(Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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 :