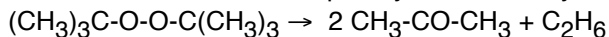


CINÉTIQUE CHIMIQUE - PRINCIPES GÉNÉRAUX - exercices

I. Pressions partielles et ordre d'une réaction

- On considère la dissociation du peroxyde de diméthyléthyle :



effectuée en phase gazeuse dans un réacteur fermé à volume et température constants.

- Les résultats expérimentaux à 147 °C sont les suivants :

t (min)	0	2	6	10	14	18	22
p (bar)	0,2362	0,2466	0,2613	0,2770	0,2910	0,3051	0,3188

t (min)	26	30	34	38	42	46
p (bar)	0,3322	0,3448	0,3569	0,3686	0,3801	0,3909

- Les résultats expérimentaux à 155 °C sont les suivants :

t (min)	0	2	3	5	6	8	9	11
p (bar)	0,2227	0,2409	0,2489	0,2646	0,2725	0,2877	0,2952	0,3100

t (min)	12	14	15	17	18	20	21
p (bar)	0,3160	0,3293	0,3358	0,3480	0,3548	0,3655	0,3744

- Calculer les vitesses volumiques initiales v_0 aux deux températures.
 - Calculer les vitesses volumiques pour $t = 10 ; 20 ; 30$ min à 147 °C.
 - Calculer les vitesses volumiques pour $t = 5 ; 10 ; 15$ min à 155 °C.
- La réaction a-t-elle un ordre ? Si oui, quel est-il ?
 - Calculer l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation en supposant que la loi d'Arrhenius est vérifiée.

II. Ordre d'une réaction

On considère la réaction : $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ effectuée en phase gazeuse dans un réacteur fermé à volume et température constants (noter pour simplifier : $2 \text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C} + 2 \text{D}$).

- Les résultats expérimentaux à 1100 K sont les suivants :

[A] (mmol.L ⁻¹)	5,0	15,1	20,0	10,4
[B] (mmol.L ⁻¹)	2,0	2,0	8,0	4,0
-[A]* (mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,0240	0,220	1,536	0,208

- En supposant que la réaction admet des ordres partiels, quelles sont leurs valeurs ? Quelle est la constante de vitesse à cette température ?

III. Loi cinétique d'une réaction

• On considère une réaction dont le bilan peut s'écrire : $A + 2 B \rightarrow C + D$, effectuée en solution aqueuse à température constante (20 °C). On souhaite en déterminer expérimentalement la loi cinétique en supposant que le mécanisme est tel qu'il existe une vitesse globale.

1. • Une première série de mesures de la vitesse volumique (initiale) donne les résultats suivants :

[A] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,20	0,30	0,50	1,0
[B] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,047	0,096	0,141	0,237	0,469

• Existe-t-il un ordre partiel par rapport au réactif A ? Si oui, lequel ; sinon, peut on proposer une modélisation littérale pour la loi cinétique par rapport à [A] ?

2. • Une deuxième série de mesures de la vitesse volumique (initiale) donne les résultats suivants :

[A] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
[B] (mol.L ⁻¹)	0,05	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,034	0,067	0,082	0,095	0,106	0,116

a) Existe-t-il un ordre partiel par rapport au réactif B ? Si oui, lequel ; sinon, peut on proposer une modélisation littérale pour la loi cinétique par rapport à [B] ?

b) Conclure sur la loi cinétique et calculer les constantes correspondantes.

3. • Une troisième série de mesures de la vitesse volumique, en ajoutant initialement d'autres espèces que les réactifs, donne les résultats suivants :

[A] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10	0,10
[B] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20
[C] (mol.L ⁻¹)	0,2	1,0									
[D] (mol.L ⁻¹)			0,10	0,30	1,0	0,10	0,30	1,0	0,10	0,30	1,0
v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,047	0,047	0,048	0,050	0,057	0,096	0,098	0,104	0,068	0,071	0,080

• Proposer une interprétation, ou suggérer des mesures complémentaires qui permettraient de conclure.

IV. Loi cinétique d'une réaction

• On considère une réaction dont le bilan peut s'écrire : $A + 2 B \rightarrow C + D$, effectuée en solution aqueuse à température constante (20 °C). On souhaite en déterminer expérimentalement la loi cinétique en supposant que le mécanisme est tel qu'il existe une vitesse globale.

• À suivre...

V. Énergie d'activation

- On considère une réaction notée $A \rightarrow B + C$ étudiée dans une solution de A à la concentration initiale $[A]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La cinétique de cette réaction est d'ordre 1 (par rapport à A).
- Des mesures de la vitesse volumique initiale v_0 (à l'instant $t = 0$), effectuées successivement dans des solutions de températures différentes, ont donné les résultats suivants :

T (°C)	102	127	145	170
v_0 (mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	13	36	72	156

- Montrer que la loi d'Arrhenius est vérifiée.
- Calculer l'énergie d'activation et le "facteur de fréquence".