

Chapitre 6 Cinétique

1) Pour étudier la cinétique de décomposition de l'hémipentoxyde d'azote

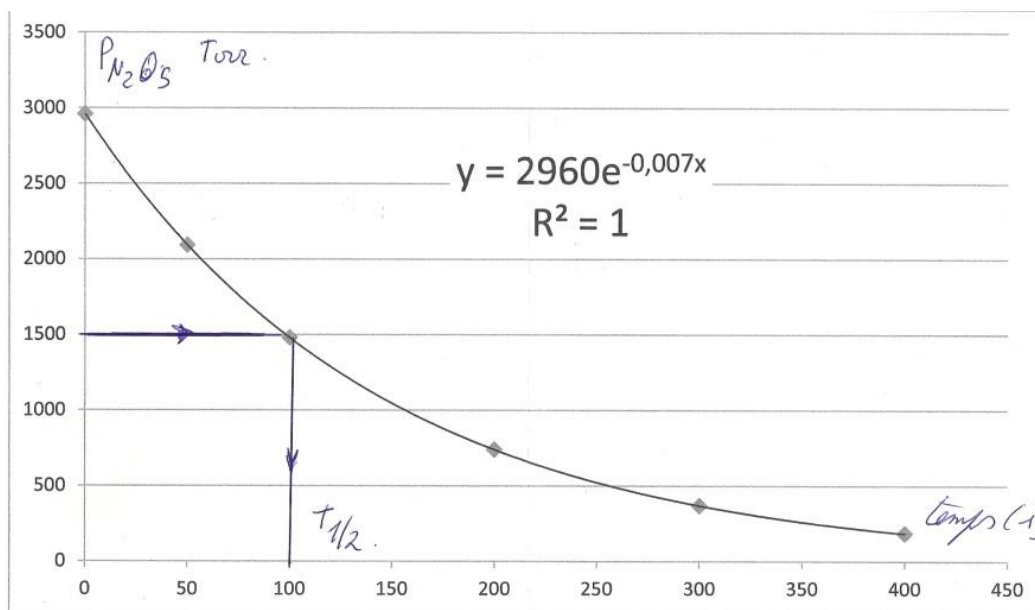
$2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ à 200°C , dans un réacteur de 20,0 L, on détermine l'évolution de la pression partielle en N_2O_5 en fonction du temps et l'on obtient les résultats suivants :

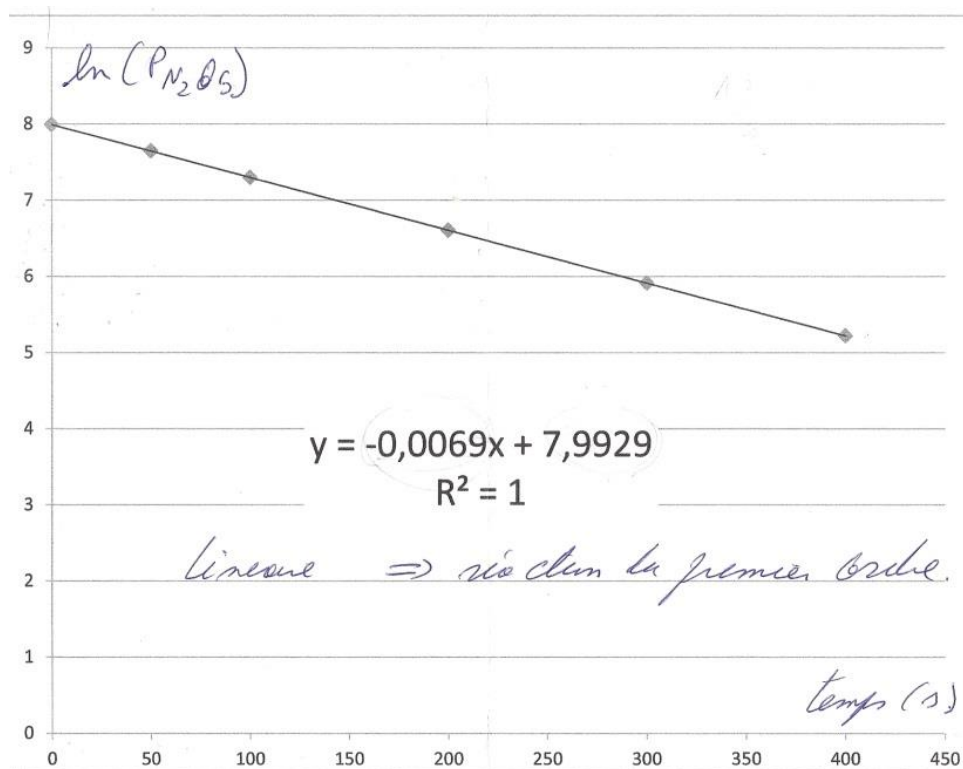
Temps (s)	0	50	100	200	300	400
$P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ (Torr)	2960	2093	1480	740	370	185

- Calculer la vitesse moyenne de la réaction en considérant la durée totale des observations.
- Tracer le graphe de l'évolution de $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ en fonction du temps.
- Tracer le graphe de $\ln P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ en fonction du temps. Que peut-on conclure quand à l'ordre de la réaction et à l'équation de vitesse de cette réaction ?
- Déterminer le temps de demi-réaction.
- Calculer la constante de vitesse.
- Calculer la vitesse instantanée lorsque la décomposition a débuté depuis 50 s et depuis 100 s.
- Calculer le temps nécessaire pour que la pression partielle en N_2O_5 soit égale à 1000 Torr.
- Sachant qu'à 160°C , la constante de vitesse de cette réaction vaut $4,88 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$, calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

Réponse : a) $v_{\text{moyenne}} = 6,94 \text{ Torr}\cdot\text{s}^{-1}$; c) Il s'agit d'une réaction d'ordre 1, $v = k \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_5}$;
 d) $t_{1/2} = 100 \text{ s}$; e) $k = 6,93 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; f) $v_{(50 \text{ s})} = 14,5 \text{ Torr}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_{(100 \text{ s})} = 10,3 \text{ Torr}\cdot\text{s}^{-1}$; g) $t = 157 \text{ s}$; h) $E_a = 113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution





$$a) v_{\text{moy}} = \frac{2960 - 185}{400} = 6.94 \text{ Torr/s}$$

$$e) k = \frac{\ln(2960) - \ln(185)}{400} = \frac{7.9929 - 5.2204}{400} = 6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$d) t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{6.93 \times 10^{-3}} = 100 \text{ s}$$

$$f) P_{N_2O_5} = 2960 \cdot e^{-0.00693 \cdot t} \Rightarrow v = k \cdot P_{N_2O_5} = 6.93 \times 10^{-3} \times 2960 \times e^{-0.00693 \cdot t} = -20.517 \cdot e^{-0.00693 \cdot t}$$

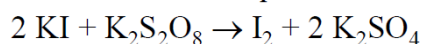
$$\Rightarrow \text{En prenant les valeurs positives : } v_{50} = 14.5 \text{ Torr/s; } v_{100} = 10.3 \text{ Torr/s}$$

$$g) 1000 = 2960 \cdot e^{-0.00693 \cdot t} \Rightarrow t = 156.6 \text{ s}$$

$$h) \left. \begin{array}{l} t_1 = 160^\circ\text{C} \Rightarrow k_1 = 4.88 \times 10^{-4} \\ t_2 = 200^\circ\text{C} \Rightarrow k_2 = 6.93 \times 10^{-3} \end{array} \right\} \Rightarrow \log \frac{k_2}{k_1} = 52.23 E_A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \log \frac{6.93 \times 10^{-3}}{4.88 \times 10^{-4}} = 52.23 \cdot E_A \left(\frac{1}{273 + 160} - \frac{1}{273 + 200} \right) \Rightarrow E_A = 113.03 \text{ kJ/mol}$$

8) On étudie la cinétique de la réaction suivante :



On prépare 150 mL d'une solution de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,0108 M à laquelle on ajoute 10 mL d'une solution de KI très concentrée. La réaction démarre ($t = 0$ s) au moment de l'ajout de KI. L'iodure de potassium étant en très large excès, sa concentration reste pratiquement constante durant toute la réaction. Dans ces conditions, l'équation de vitesse de la réaction devient : $v = k' [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$.

On détermine par titrage l'évolution de la concentration en I_2 en fonction du temps, ce qui permet de calculer l'évolution de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous

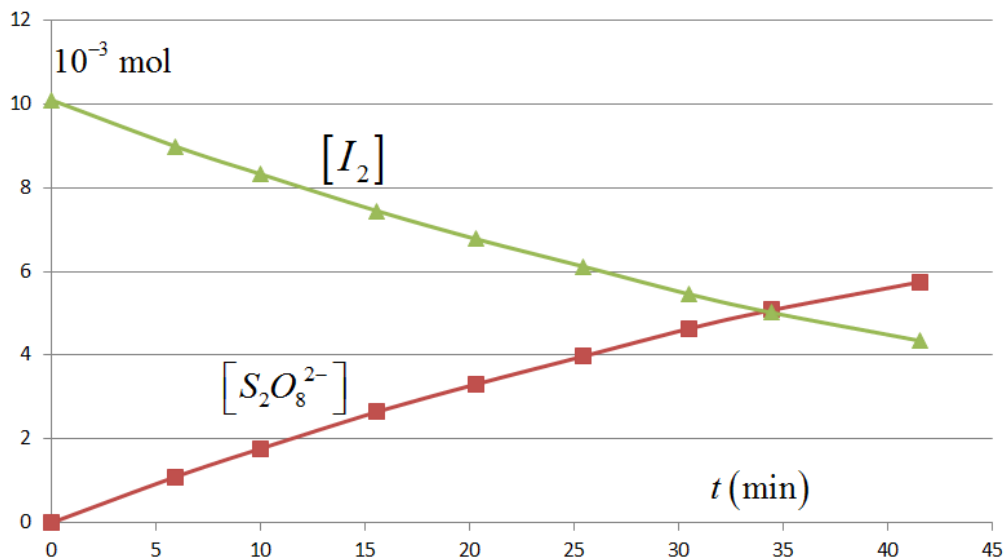
Temps	$[\text{I}_2]$ mol.L ⁻¹	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ mol.L ⁻¹
0 s	0	0,01010
5 min 57 s	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$8,99 \cdot 10^{-3}$
10 min 00 s	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$
15 min 35 s	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$
20 min 19 s	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$6,78 \cdot 10^{-3}$
25 min 28 s	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$
30 min 22 s	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$
34 min 28 s	$5,08 \cdot 10^{-3}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$
41 min 33 s	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$

- Calculer la vitesse moyenne de la réaction en considérant la durée totale des mesures.
- Tracer les graphes de l'évolution de $[\text{I}_2]$ et de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en fonction du temps.
- Déterminer le temps de demi réaction.
- Tracer le graphe de $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en fonction du temps.
- Déterminer la constante de vitesse.
- Calculer la vitesse instantanée après 10 min et après 30 min de réaction.
- Calculer la concentration en I_2 après 1h de réaction.
- Calculer le temps nécessaire pour que la concentration résiduelle en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ soit égale au quart de la concentration de départ en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

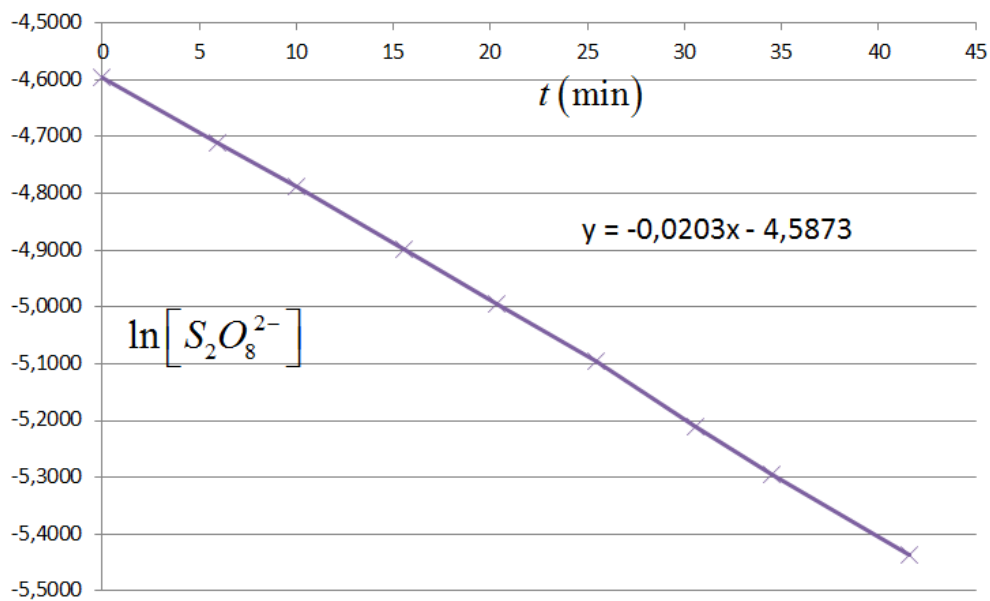
Réponse : a) $v_{\text{moyenne}} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $t_{1/2} = 34 \text{ min}$; e) $k = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; f) $v_{(10\text{min})} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_{(30\text{min})} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; g) $[\text{I}_2] = 7,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; h) $t = 2 \cdot t_{1/2} = 68 \text{ min}$.

Solution

a) Vitesse moyenne : $v_{\text{moy}} = \frac{10,1 - 4,35}{41,55} \times 10^{-3} = 1,384 \times 10^{-4} \text{ mol/l.min}$



- c) Sur le graphique, il est facile de voir que pour $[I_2] = 5 \times 10^{-3} \Rightarrow t_{1/2} = 34 \text{ min}$.
La valeur sera recalculée après.



- e) A partir du graphique de $\ln[S_2O_8^{2-}]$, il est facile de trouver l'équation de la droite.

$$\Rightarrow [S_2O_8^{2-}] = 10.1 \times 10^{-3} \times e^{-0.0203t}$$

$$\text{On a alors : } k = 0.0203 \text{ min}^{-1} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 34.152 \text{ min}$$

- f) L'équation de la vitesse s'obtient en dérivant l'équation donnant $[S_2O_8^{2-}]$

$$\Rightarrow v = \left| -2.05639 \times 10^{-4} \times e^{-0.0203t} \right|$$

$$t = 10 \text{ min} \Rightarrow [S_2O_8^{2-}] = 1.678 \times 10^{-4} \text{ mol/l.min}$$

$$t = 30 \text{ min} \Rightarrow [S_2O_8^{2-}] = 1.119 \times 10^{-4} \text{ mol/l.min}$$

- g) On a après 1h = 60 min; $[S_2O_8^{2-}] = 2.98 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 $\Rightarrow [I_2] = 0.0101 - 2.98 \times 10^{-3} = 7.112 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
- h) Le quart sera obtenu pour $2t_{1/2} \Rightarrow 64 \text{ min}$