

Série d'exercice N °2

Exercice n °1 :

La décomposition de l'éther diméthylique selon :



Est une réaction d'ordre 1 avec $K=4,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 500°C . On introduit rapidement l'éther dans une ampoule vide portée à 500°C . La pression initiale est 310 mmHg.

- Quelle sera la pression au bout de 400°C ? $t=4000\text{s}$
- Quel sera le temps de demi-réaction ?

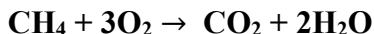
Exercice n °2 :

La vitesse de décomposition de H_2O_2 à 40°C est $V=1.14 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l.s}$. La concentration initiale étant 0.156 mole/l

- ☞ Calculer la constante de vitesse.
- ☞ Calculer le temps nécessaire pour que 25% de H_2O_2 soit décomposé.
- ☞ Quelle est la nouvelle vitesse ?

Exercice n °3 :

Soit une réaction qui se produit dans un ballon de volume 0.5l à température de 500°C pendant 5min de sorte que la vitesse de la réaction reste constante. On élimine de l'eau, la réaction est

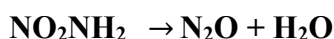


On a récupéré à la fin de la réaction $n_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$

- ☞ Quelle est la vitesse de la réaction ?

Exercice n °4 :

Soit la réaction



On mesure à 298°K le volume de N_2O dégagé sous $P=1\text{atm}$, en fonction de temps, quand on dissout au départ 0.0503g dans litre d'eau.

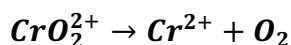
Les résultats sont indiqués ci- dessus

t (min)	0	100	150	200	300	460	640	1350	1424
V(cm^3)	0	1.64	2.37	3.15	4.59	6.40	8.32	13.42	13.77

- ☞ A quel volume dégagé correspond la décomposition finale ?
- ☞ Déterminer graphiquement $t_{1/2}$; $t_{1/3}$; $t_{1/4}$; $t_{3/4}$.
 $N=14$; $H=1$; $O=16$.

Exercice n °5 :

Dans une expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction suivante :



La réaction a pour constante de vitesse $k=2.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A l'instant $t_1=10^3 \text{ s}$ la concentration en ion CrO_2^{2+} est $[\text{CrO}_2^{2+}]_{t_1}=1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

1. Quel est l'ordre de cette réaction ?
2. Calculer la concentration initiale en CrO_2^{2+}
3. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, en secondes.

Exercice n °6 :

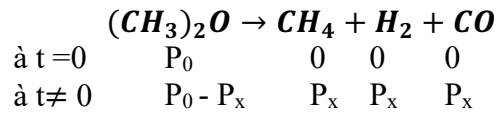
A des températures supérieures à 250°C , le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 gazeux se dissocie complètement en $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$. La réaction est suffisamment lente pour qu'on puisse suivre son avancement en mesurant l'augmentation de la pression totale P en fonction du temps. On trouve les valeurs ci-dessous, à 279°C , $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ ayant été introduit dans un récipient de volume constant préalablement vidé à l'aide d'une pompe à diffusion. On note C la concentration du chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$. On rappelle que $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

t(min)	40	80	120	160	200	240	280	320	∞
P(t) (mmHg)	338	373	404	430	453	472	489	504	594

- 1) Faire un tableau de matière et exprimer la concentration des différentes espèces gazeuses ainsi que la concentration totale des espèces gazeuses à un instant t ainsi qu'à $t = \infty$ en fonction de l'avancement volumique x .
- 2) Déterminer la pression initiale P_0 . Quelle est la relation entre C , C_0 , P et P_0 ?
- 3) On suppose que la réaction est d'ordre 1. Quelle est l'expression de la concentration du chlorure de sulfuryle en fonction du temps ? Montrer que l'on peut mettre la relation entre P , P_0 et t sous la forme : $\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = a + b \cdot t$
- 4) Vérifier expérimentalement avec une régression linéaire que la réaction est bien d'ordre 1. Quelle est la valeur de sa constante de vitesse k ?

Solution N°1 :

Soit la réaction



☞ pression au bout de 4000°C

$$V = \frac{-d[P_0 - P_x]}{dt} = K(P_0 - P_x)$$

$$V = \frac{d(P_x)}{dt} = K(P_0 - P_x)$$

$$\frac{dP_x}{(P_0 - P_x)} = K dt$$

$$\int_{P_0}^{P_0 - P_x} \frac{dP_x}{(P_0 - P_x)} = K \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{P_0}{P_0 - P_x} = Kt$$

$$\frac{P_0}{P_0 - P_x} = e^{Kt}$$

$$(P_0 - P_x)e^{Kt} = P_0$$

$$(P_0 - P_x) = P_0 e^{-Kt}$$

$$P_x = P_0(1 - e^{-Kt})$$

$$P_x = 310(1 - e^{400.4, 5.10^{-4}}) = 51.0614 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{totale}} = \sum P_x = P_0 - P_x + 3 P_x = P_0 + 2 P_x$$

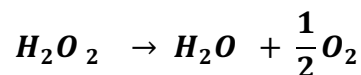
$$P_{\text{totale}} = 310 + 2 * 51.0614 = 412.1228 \text{ mmHg}$$

☞ temps de demi-réaction

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{\ln 2}{4,5.10^{-4}} = 1540.3271 \text{ s}$$

Solution N°2 :

Soit la réaction



☞ constante de vitesse

$$V = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = K[H_2O_2] \Rightarrow K = \frac{V}{[H_2O_2]} = \frac{1,14 * 10^{-5}}{0.156} = 7.30 * 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

☞ temps nécessaire pour que 25% de H₂O₂ soit décomposé

$$x = 0.25 \cdot a = 0.25 \cdot 0.156 = 0.039$$

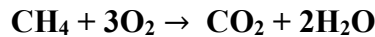
$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt \Rightarrow t = \ln \frac{a}{a-x} \cdot \frac{1}{K} = \ln \frac{0.156}{0.156 - 0.039} \cdot \frac{1}{7.30 \cdot 10^{-5}} = 3940.8504s$$

☞ **nouvelle vitesse**

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = K[H_2O_2] = K(a-x) = 7.30 \cdot 10^{-5}(0.156 - 0.039) = 8.541 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.S}$$

Solution N°3 :

Soit la réaction



☞ vitesse de la réaction

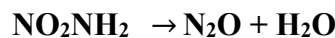
$$v = -\frac{d[CH_4]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = +\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{+1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

$$\text{La loi de gaz parfait } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P = CRT \Rightarrow C = \frac{P}{RT} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{dP}{RTdt}$$

$$\frac{dP}{RTdt} = \frac{d[H_2O]}{dt} \Rightarrow \frac{dP}{dt} = RT \frac{d[H_2O]}{dt} = RT \frac{n_{H_2O}}{V\Delta t} = 0.082 (500 + 273) \frac{5 \cdot 10^{-4}}{0.5 \cdot 5} = 0.01014 \text{ atm/min}$$

Solution N°4 :

Soit la réaction



☞ **volume dégagé correspond la décomposition finale**

$$M_{NO_2NH_2} = 2(14) + 2(16) + 2(1) = 62 \text{ mole}$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{mRT}{MP} = \frac{0.0503 \cdot 0.082 \cdot 298}{62 \cdot 1} = 19.8246 \text{ cm}^3$$

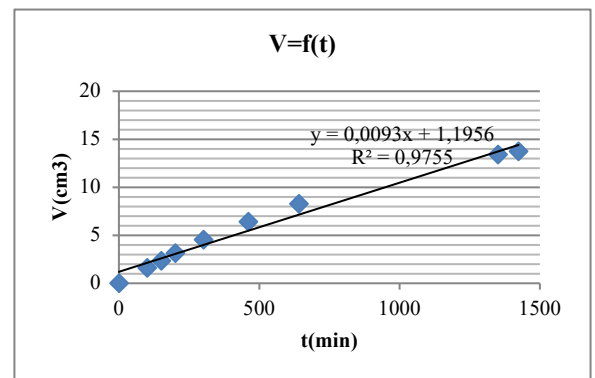
☞ **Déterminer graphiquement $t_{1/2}$; $t_{1/3}$; $t_{1/4}$; $t_{3/4}$**

$$V_{1/2} = \frac{V_f}{2} = \frac{19.8246}{2} = 9.9123 \text{ cm}^3 \Rightarrow t_{1/2} = 820 \text{ min}$$

$$V_{1/3} = \frac{V_f}{3} = \frac{19.8246}{3} = 6.6082 \Rightarrow t_{1/3} = 510 \text{ min}$$

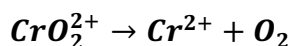
$$V_{1/4} = \frac{V_f}{4} = \frac{19.8246}{4} = 4.9561 \text{ cm}^3 \Rightarrow t_{1/4} = 470 \text{ min}$$

$$V_{3/4} = \frac{3 \cdot V_f}{4} = \frac{3 \cdot (19.8246)}{4} = 14.8684 \text{ cm}^3 \Rightarrow t_{3/4} = 1487 \text{ min}$$



Solution N°5:

Soit la réaction



1. Ordre de cette réaction

L'unité de $k(s^{-1})$ nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 1

2. concentration initiale en CrO_2^{2+}

$$v = -\frac{d[CrO_2^{2+}]}{dt} = k[CrO_2^{2+}]$$

$$v = -\frac{d[CrO_2^{2+}]}{[CrO_2^{2+}]} = k dt$$

Après l'intégration $\ln \frac{[CrO_2^{2+}]_0}{[CrO_2^{2+}]} = kt \Rightarrow \frac{[CrO_2^{2+}]}{[CrO_2^{2+}]_0} = e^{-kt} \Rightarrow [CrO_2^{2+}]_0 = \frac{[CrO_2^{2+}]}{e^{-kt}}$

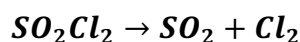
$$[CrO_2^{2+}]_0 = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{e^{-(2,5 \cdot 10^{-4})(10^3)}} = 1,9260 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

3. temps de demi-réaction $t_{1/2}$, en secondes

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{\ln 2}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 2772,5887 \text{ s}$$

Solution N°6 :

1) L'équation bilan est :



On devrait faire un tableau de matière en quantité de matière (moles). En divisant par le volume total, on fait apparaître les concentrations. Puisqu'on travaille à volume constant, on se contente d'un tableau de matière avec les concentrations :

	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2	Concentration totale de moles gazeuses
Concentration à t_i	C_0	0	0	C_0
Concentration à t	$C_0 - x = C$	x	x	$C_0 + x$
Concentration à t_{∞}	0	C_0	C_0	$2C_0$

Retenir :

Lorsque certains de constituants du système réactionnels sont à l'état gazeux, penser à ajouter une colonne - «concentration totale en moles gazeuses» dans le tableau de matière en termes de concentrations - ou bien «quantité de matière totale gazeuse» dans le tableau de matière en termes de quantité de matière (moles).

2)

☛ Détermination de la pression P_0

D'après le tableau de matière, la concentration totale de moles gazeuses est multipliée par 2 quand on passe de $t = 0$ à $t \rightarrow \infty$:

$$\frac{n_{(g)}(\infty)}{V} = C_{(g)}(\infty) = 2 \cdot C_0 = 2 \cdot C_{(g)}(0) = 2 \cdot \frac{n_{(g)}(0)}{V}$$

Puisque la pression est proportionnelle à la quantité de matière ou à la concentration en moles gazeuses ($PV = n_{(g)} RT \Rightarrow P = C_{(g)} RT$), la pression initiale est donc : $P_0 = \frac{P_\infty}{2}$ *

☛ Relation entre C, C₀, P et P₀

Il suffit d'écrire l'équation d'état des gaz parfaits à t=0 et à un instant t quelconque en faisant attention qu'il faut calculer la concentration totale de moles gazeuses :

$$\xrightarrow{\text{en divisant par le volume}} \begin{cases} P_0 = C_{(g)}(0) \cdot RT = C_0 RT \\ P = C_{(g)}(t) \cdot RT = (C_0 + x) RT \end{cases} \Rightarrow \frac{P}{P_0} = \frac{C_0 + x}{C_0} \begin{cases} P_0 V = n_{(g)}(0) \cdot RT \\ PV = n_{(g)}(t) \cdot RT \end{cases} \quad \textcircled{1}$$

Il reste à exprimer x en fonction de C, la concentration du chlorure de sulfuryle SO₂Cl_{2(g)}. Comme le tableau de matière donne : C = C₀ - x, on en déduit

$$x = C_0 - C \quad \textcircled{2}$$

$$\xrightarrow{\text{1 et 2}} \frac{P}{P_0} = \frac{2C_0 - C}{C_0} \Leftrightarrow \frac{P}{P_0} = 2 - \frac{C}{C_0} \Leftrightarrow \frac{C}{C_0} = 2 - \frac{P}{P_0} \quad \textcircled{3}$$

3)

☛ Expression de la concentration du chlorure de sulfuryle en fonction du temps

On suppose que la réaction soit d'ordre 1, dès lors, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Rightarrow \frac{dC}{dC} = -k \cdot t$$

L'intégration, entre l'instant initial et l'instant t ; donne :

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t -k \cdot t \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t$$

☛ Relation entre P, P₀ et t

On a donc, d'après $\textcircled{3}$: $\ln \left(2 - \frac{P}{P_0} \right) = -k \cdot t$

Ce qui est bien de la forme $\ln \left(2 - \frac{P}{P_0} \right) = a + b \cdot t$ avec a = 0 et b = -k

4)

☛ Vérification expérimentalement avec une régression linéaire que la réaction est bien d'ordre 1.

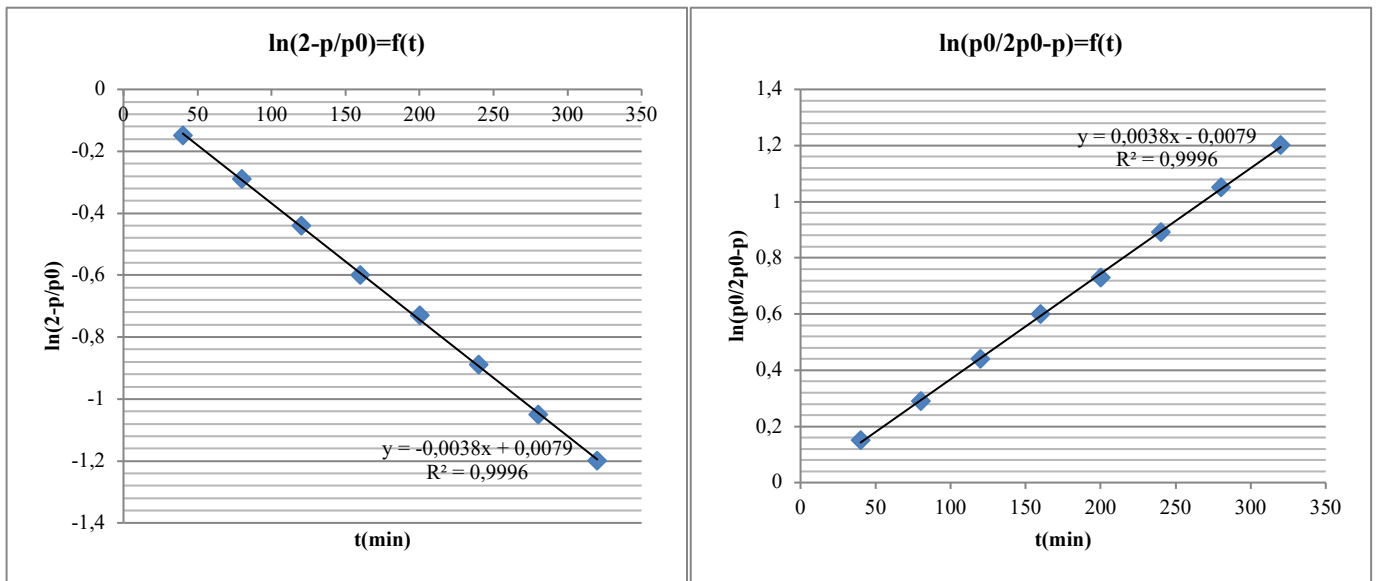
Représentation graphique de $\ln \left(2 - \frac{P}{P_0} \right)$ en fonction du temps en se souvenant que

$$P_0 = \frac{P_\infty}{2} = \frac{594}{2} = 297$$

$$\ln \left(2 - \frac{P(t)}{P_0} \right) = -kt$$

$$\ln \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right) = kt$$

t(min)	40	80	120	160	200	240	280	320	∞
P(t) (mmHg)	338	373	404	430	453	472	489	504	594
$\ln \left(2 - \frac{P(t)}{P_0} \right)$	-0.15	-0.29	-0.44	-0.60	-0.73	-0.89	-1.05	-1.20	
$\ln \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right)$	0.15	0.29	0.44	0.60	0.73	0.89	1.05	1.20	



☛ Valeur de sa constante de vitesse

$$\ln(2-p/p_0)=f(t) \Rightarrow -a = -k = -3,8 \cdot 10^{-3} \Rightarrow k = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\ln(p_0/2p_0-p)=f(t) \Rightarrow a = k = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$K = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$