

TD VITESSES EN CINÉTIQUE CHIMIQUE

Donnée : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 1 : Loi d'Arrhenius

On détermine à plusieurs températures la constante de vitesse de la réaction de formation du méthoxyéthane selon : $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{I}^-$

Température(°C)	0,0	6,0	12	18	24	30
Constante de vitesse $k \times 10^5 (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	5,60	11,8	24,5	48,8	100	208

- 1) Quelle courbe faut-il tracer pour vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius ?
- 2) En effectuant une régression linéaire de la courbe (modélisation de la courbe expérimentale obtenue par une fonction affine du type $Y=aX+b$) on trouve un coefficient de corrélation proche de l'unité (0,9996 en valeur absolue), $a = -9924$ Kelvins et $b = 26,51$.

Calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a et le facteur de fréquence A de cette réaction (prendre garde aux unités).

- 3) Déterminer la constante de vitesse à 40°C.
- 4) Exprimer la vitesse de la réaction (volumique) en fonction des concentrations des réactifs et produits.
- 5) D'après l'unité de la constante de vitesse, si la réaction admet un ordre que vaut-il ?

Exercice 2 : Ordre simple

- 1) On considère la réaction $A \rightarrow B + C$ que l'on supposera d'ordre simple.
Quel est l'ordre n de cette réaction, si le temps de demi-réaction est divisé par 3 lorsque la concentration initiale en réactif A est triplée.
- 2) A la température $T = 293 \text{ K}$, on envisage la nouvelle réaction $2A \rightarrow B + C$, que l'on suppose d'ordre 2.
La concentration en A vaut $a_0 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'instant $t = 0$. Au temps $t_1 = 30 \text{ mn}$, 20 % du réactif A a disparu. Calculer la constante de vitesse k à la température de l'expérience ainsi que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 3) Que deviennent respectivement k et $t_{1/2}$ si l'on divise la concentration initiale en réactif A par 2 ?
- 4) L'expérience étant réalisée à la température $T' = 373 \text{ K}$, la constante de vitesse augmente et prend pour nouvelle valeur $k' = 0,10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction.
- 5) A quelle température T'' faut-il réaliser l'expérience pour que la vitesse de la réaction soit multipliée par 10 (on prendra comme référence $T' = 373 \text{ K}$) ?

Exercice 3 : Dégénérescence de l'ordre

On étudie la réaction suivante : $(CH_3)_3 CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3 COH + HBr$

A 25°C, on obtient les résultats suivants :

Temps (en h)	0	2	4	8	12	20	30	40
$[(CH_3)_3 CBr]$ (en mol/L)	0,1	0,09	0,08	0,07	0,05	0,03	0,02	0,01

1) Décrire la démarche à suivre pour vérifier que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du premier ordre par rapport au 2-bromo-2-méthylpropane.

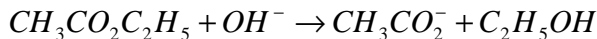
2) A l'aide de la démarche précédente on obtient une constante de vitesse apparente dont la valeur numérique vaut 0,06. Quelle est son unité (en utilisant les unités du tableau) ?

3) Dans les mêmes conditions mais à 50°C, le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Calculer la constante de vitesse apparente à cette température.

4) En déduire l'énergie d'activation E_a .

Exercice 4 : Saponification de l'éthanoate d'éthyle

On étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle par de la soude :



La réaction est du premier ordre par rapport à chacun des réactifs et la concentration initiale de chacun d'eux est de $C_o = 0,2 mol.L^{-1}$. On note C la concentration de l'éthanoate d'éthyle à l'instant t .

1) Etablir la loi de variation de C en fonction de t .

2) Après $t_1 = 25$ minutes de réaction on effectue un prélèvement de $100 cm^3$; les ions OH^- sont dosés par une solution d'acide fort à $0,125 mol.L^{-1}$. A l'équivalence le volume d'acide versé est $V_{eq1} = 4,23 cm^3$. On note C_1 la valeur de C à l'instant t_1 . On dose, dans les mêmes conditions, $100 cm^3$ du mélange réactionnel au bout de $t_2 = 45$ minutes de réaction. On note C_2 la valeur de C à l'instant t_2 .

a) Exprimer C_2 en fonction de C_o , C_1 , t_1 et t_2 .

b) Quel le volume d'acide versé à l'équivalence V_{eq2} ?