

Exercices corrigés de cinétique chimique

Série 1

Exercice 1 :

A 270 °C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 noté A se dissocie totalement selon l'équation bilan $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Tous les constituants sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270 °C. On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale P dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

t (min)	0	50	100	150	200	250
P (Pa)	40786	43985	46784	49450	51982	54248

- En supposant une cinétique d'ordre 1, donner l'expression de la pression partielle P_A de chlorure de sulfuryle en fonction de la pression initiale notée P_0 de la constante de vitesse k et du temps t.
 - Montrer que : $P_A = 2 P_0 - P$
 - Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à une cinétique d'ordre 1. Calculer la constante de vitesse k.
 - Calculer le temps de demi-réaction à 270 °C.
- On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude $T_1 = 280$ °C ; $t_{1/2}(1) = 187,00$ min. $T_2 = 330$ °C ; $t_{1/2}(2) = 4,21$ min. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.
- On admet l'intervention d'un mécanisme radicalaire :

$$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}^* \quad k_1$$

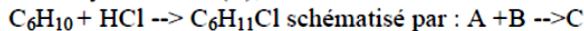
$$\text{SO}_2\text{Cl}^* \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}^* \quad k_2$$

$$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^* \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}_2 \quad k_3$$

$$\text{SO}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}^* \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \quad k_4$$
 k_1, k_2, k_3, k_4 sont les constantes de vitesse associées aux étapes élémentaires.
 - Etablir en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires SO_2Cl^* et Cl^* , l'expression des concentrations molaires de ces espèces en fonction des constantes de vitesse k_1, k_2, k_3, k_4 et, éventuellement, des concentrations molaires des espèces chimiques intervenant dans l'équation bilan.
 - En déduire la loi de vitesse de la réaction étudiée.

Exercice 2 :

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales $[\text{A}]_0$ en cyclohexène et $[\text{B}]_0$ en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

expérience	1	2	3	4
$[\text{A}]_0$ mol/L	0,470	0,470	0,470	0,313
$[\text{B}]_0$ mol/L	0,235	0,328	0,448	0,448
v_0 mol s ⁻¹	$15,7 \cdot 10^{-9}$	$30,6 \cdot 10^{-9}$	$57,1 \cdot 10^{-9}$	$38 \cdot 10^{-9}$

- On désigne respectivement par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q.
- Déterminer p
- Déterminer q, puis l'ordre global de la réaction.
- Calculer la constante de vitesse de la réaction.
- On réalise dans les conditions précédentes (volume réactionnel constant de 1 litre) un mélange contenant $0,470 \text{ mol.L}^{-1}$ de cyclohexène et $0,470 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure d'hydrogène.
- Si l'ordre global de la réaction est égal à 3, établir la loi de vitesse de la réaction en fonction de la concentration molaire [A] en cyclohexène à la date t, et l'intégrer.
- En déduire le temps de demi réaction $t_{1/2}$ (calcul littéral puis application numérique).

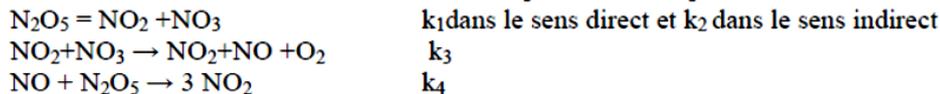
Exercice 3 :

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 gazeux se transforme par chauffage dans un récipient de volume constant en dioxyde d'azote NO_2 et dioxygène O_2 .

- Montrer que les valeurs expérimentales suivantes exprimant la pression de N_2O_5 en fonction du temps à 45°C sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 . Calculer numériquement la constante de vitesse k.

t (min)	0	10	20	40	60	80	100	120
p(mmHg)	348	247	185	105	58	33	18	10

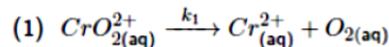
- Le mécanisme de cette réaction semble correspondre aux étapes suivantes:



Montrer que ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse expérimentale et proposer une relation liant k à k_1 , k_2 et k_3 . On admet que les espèces NO et NO_3 sont des intermédiaires réactionnels auxquels on peut appliquer l'AEQS

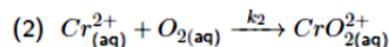
Exercice 4 :

- Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. À l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$ la concentration en ion CrO_2^+ est : $[\text{CrO}_2^+]_{t_1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. → Quel est l'ordre de cette réaction ?

- Calculer la concentration initiale en CrO_2^+ ?
- Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes, pour la réaction (1).
- Dans une deuxième expérience on effectue, dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

→ Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes.

- En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2), déterminer la constante d'équilibre $K_3 = \frac{[\text{CrO}_2^+]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]}$ de la réaction (3) suivante :

