

Module de Chimie 02 (Thermodynamique & Cinétique Chimique)

Série N° 01

(Cinétique Chimique)

**Exercice 1:**

On étudie la réaction  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ .

Pour cela, on réalise deux solutions aqueuses contenant chacune un mélange équimolaire d'acétate de méthyle et de soude, on les laisse évoluer et on en prélève des échantillons de 10 mL qu'on dose à un instant  $t$  par un volume  $v$  d'un acide fort de concentration 0,01 mol/L. On a mesuré :

	$t$ (en s)	0	1250	2500
Expérience (a)	$v$ (en mL)	10	6.7	5
Expérience (a)	$v$ (en mL)	20	10	6.7

- Déterminer la concentration en soude (NaOH) et en acétate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ) dans chacune des expériences et à chacun des instants considérés.
- Vérifier que la concentration  $c$  en  $\text{OH}^-$  en fonction du temps  $t$  dans chacune des expériences obéit à une équation différentielle du type  $-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k [\text{OH}^-]^n$  déterminer  $k$  et  $n$ . Les deux expériences donnent-elles le même résultat ?
- Quel est la relation entre l'ordre ainsi déterminé et les ordres de la réaction par rapport à chacun des réactifs ?

**Exercice 2:**

Le chlorure d'hydrogène réagit sur le cyclohexène avec formation de chlorocyclohexane, selon la réaction :



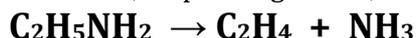
On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales  $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0$  et  $[\text{HCl}]_0$  dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à **1 litre**. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

Expérience	1	2	3	4
$[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0$	0.470	0.470	0.470	0.313
$[\text{HCl}]_0$	0.235	0.328	0.448	0.448
$v_0$ (mol /L s) x $10^{-9}$	15.7	30.6	57.1	38

- On désigne respectivement par  $p$  et  $q$  les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène et au chlorure d'hydrogène. 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.

### Exercice 3:

On étudie à 500°C à volume constante la réaction, en phase gazeuse, du 1<sup>er</sup> ordre



On introduit de l'éthylamine dans un récipient vide d'air à 500°C sous une pression initiale égale à  $7.3 \cdot 10^3$  Pa. Au bout de 4 min la pression totale est de  $9.6 \cdot 10^3$  Pa. Calculer :

1. Le temps de demi-réaction.
2. La pression totale dans le récipient après 10 min.

## EXERCICES POUR LES ETUDIANTS:

### Exercice 1:

La réaction de dissociation isotherme en phase gazeuse de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  est suivie par la mesure du temps de demi-réaction ( $t_{1/2}$ ) pour des pressions initiales variables ( $P_0$ ). On obtient les résultats suivants :

$P_0$ en (mol/L)	280	140	70
$t_{1/2}$ en (min)	8.0	4.0	2.0

- a. Écrire l'équation de la réaction de dissociation de L'ammoniac.
- b. Déterminer l'ordre et la constante de vitesse apparente. (*On supposera que les gaz se comportent comme des gaz parfaites\*\**).

*\*\*Un gaz est parfait lorsque ses molécules n'interagissent pas entre elles, en dehors des chocs survenant lorsqu'elles se rencontrent. Par ailleurs, la taille des molécules doit également être considérée comme négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne.....Amedeo Avogadro.*

### Exercice 2:

On considère une réaction de second ordre  $A + B \rightarrow C$

Sachant que la concentration initiale en A et en B est égale à  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et que le temps de demi-réaction est  $4,32 \cdot 10^3$  s:

- 1/ Au bout de combien de temps ne restera t'il que  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  de A ?
- 2/ Même question si  $3A \rightarrow B$

### Exercice 3: (\*\*\*)

On étudie  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Le solvant est l'eau ; à l'instant 0, on y a mis des concentrations égales  $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$  en soude NaOH et méthanoate d'éthyle  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ . La concentration  $c$  en  $\text{HO}^-$  évolue au cours du temps  $t$  selon :

$t$ en (s)	180	360
$C$ en (mol/L)	0.0047	0.0059

- 1) Quel nom porte ce type de réaction ?
- 2) Pourquoi dans les conditions expérimentales présentes la réaction est-elle pratiquement totale et dans quelles conditions serait-elle limitée ?
- 3) Déterminer l'ordre par rapport au temps, le temps de demi réaction et la constante de vitesse.
- 4) Avec quels ordres par rapport aux réactifs ces résultats sont-ils compatibles ?
- 5) Quelle expérience proposez-vous pour déterminer complètement les ordres ?
- 6) Pour obtenir le mélange initial, on a mélangé deux volumes égaux de deux solutions, l'une de soude, l'autre d'ester. Quelles étaient leurs concentrations ?

### Exercice 4:

La réaction  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  a une constante de vitesse de  $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol.s}$  à 700 K et une énergie d'activation de 186 kJ/mol. Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500 K ?