

Cinétique Chimique

Révisions

- ◇ Revoir les chapitres TM1, TM2 et TM3, le TP spectro.
- ◇ Vérifier les connaissances de cours (s'aider des *Tester le cours* en début de TD).
- ◇ Refaire quelques exercices de base.

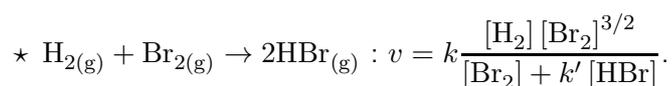
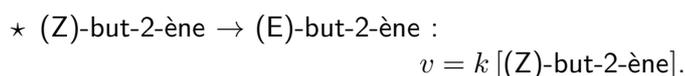
Questions de cours

1. Comment est-il possible de déterminer graphiquement la vitesse globale d'une réaction à un instant t_0 ?
2. La vitesse initiale d'une réaction $\alpha A \rightarrow P$ a été déterminée pour différentes valeurs de concentration initiale en A. Comment est-il alors possible de déterminer l'ordre global de réaction (dans l'hypothèse où la réaction admet bien un ordre) et la constante de vitesse k . Comment se nomme cette méthode ?
3. Quelle loi permet de préciser l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction ? Proposer une méthode de détermination graphique permettant de calculer les grandeurs introduites dans cette loi.
4. On étudie la réaction $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$. Connaissant l'évolution de la concentration du réactif en fonction du temps, proposer une méthode graphique pour déterminer si l'ordre de la réaction est 0, 1 ou 2. Préciser la dépendance du temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale.
5. Quel le principe et l'intérêt de la méthode de dégénérescence de l'ordre ?
6. Comment se simplifie la loi de vitesse $v = [A]^a [B]^b$ lorsque les réactifs ont été introduits en quantités stœchiométriques dans l'exemple de la réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$.

Applications directes du cours

Ex 1 Au cours de la réaction $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant donné $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En déduire la vitesse globale de la réaction ainsi que les vitesses d'apparition des deux produits à ce même instant.

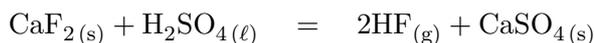
Ex 2 Rappeler la définition des expressions suivantes : constante de vitesse, ordre global et ordre partiel. Existe-t-il des réactions sans ordre ? Dans les exemples suivants, quels sont les ordres courants et initiaux ?



Ex 3 Tableau d'avancement

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique anhydre liquide. Ces deux réactifs, préalablement chauffés à la température $T = 573 \text{ K}$ sous $P = 1,0 \text{ bar}$, sont introduits dans un four cylindrique (20 m de longueur, et 3 m de diamètre) maintenu à la température T .

La réaction de formation de l'acide fluorhydrique gazeux peut s'écrire :

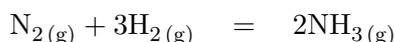


La constante d'équilibre est $K = 1,76 \times 10^5$ dans ces conditions.

1. La réaction est-elle totale ?
2. 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sont introduits initialement dans le réacteur. Déterminer les quantités de matière des constituants dans l'état final.
3. Déterminer la pression finale dans le réacteur en négligeant le volume des solides.

Ex 4 Ammoniac

L'ammoniac est obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau selon la réaction :



Les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques dans le réacteur qui est maintenu à une pression totale $P = 300 \text{ bar}$ et à une température $T = 723 \text{ K}$. Dans ces conditions, la constante d'équilibre est $K^o = 2,76 \times 10^{-5}$.

1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K^o en fonction des pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et de la pression standard.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K^o en fonction des quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, de la pression totale et de la pression standard.
3. A l'aide d'un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale du diazote), exprimer les quantités de matière de chaque constituant du système et la quantité de matière totale en fonction de n_0 et l'avancement ξ de la réaction.
4. On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport de la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être produite si la réaction était totale. Exprimer ρ en fonction de n_0 et ξ_{eq} .
5. En déduire l'expression de K^o en fonction de ρ et P_0 puis la valeur de ρ .

Pour les 3 exercices suivants, on suppose que la réaction s'écrit :



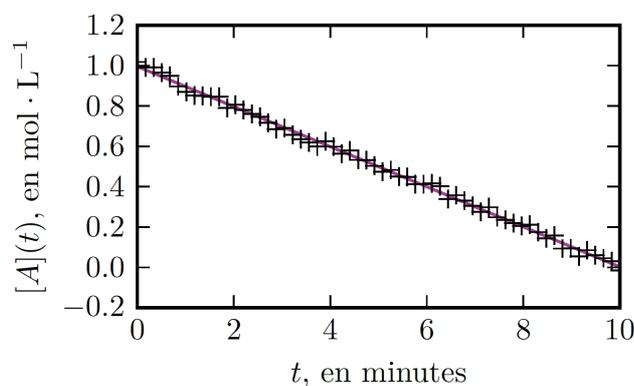
On suppose de plus que les conditions expérimentales sont telles que la loi de vitesse prenne la forme (apparente) :

$$v = k [A] p.$$

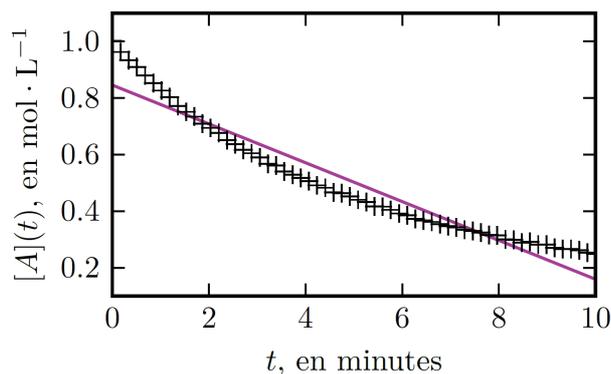
Ex 5 Réaction d'ordre 0

On suppose la réaction d'ordre 0 par rapport au réactif A. Etablir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[A](t)$. Montrer qu'une représentation graphique de $[A]$ en fonction de t permet de conclure sur la validité de l'hypothèse. Conclure pour les deux réactions présentées ci-dessous.

Réaction ① :



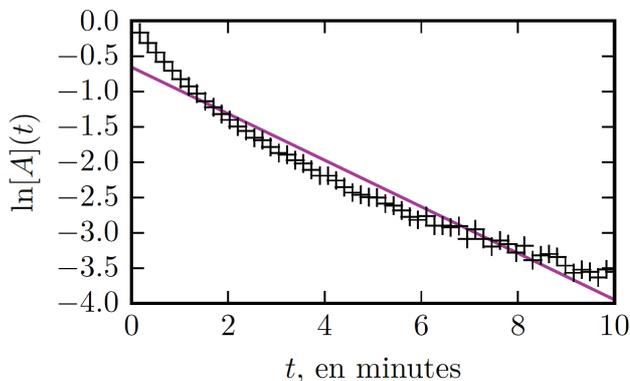
Réaction ② :



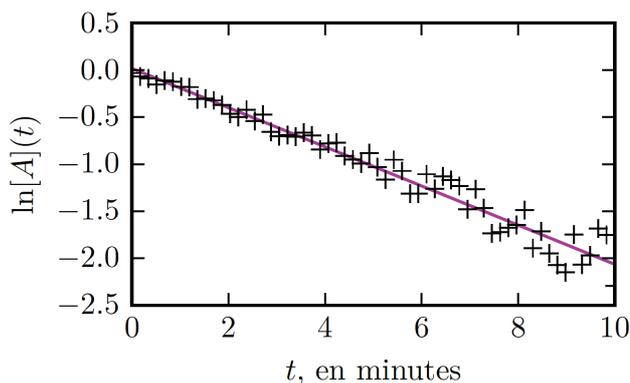
Ex 6 Réaction d'ordre 1

On suppose la réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A. Etablir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[A](t)$. Montrer qu'une représentation graphique de $\ln[A]$ en fonction de t permet de conclure sur la validité de l'hypothèse. Conclure pour les deux réactions présentées ci-dessous.

Réaction ① :

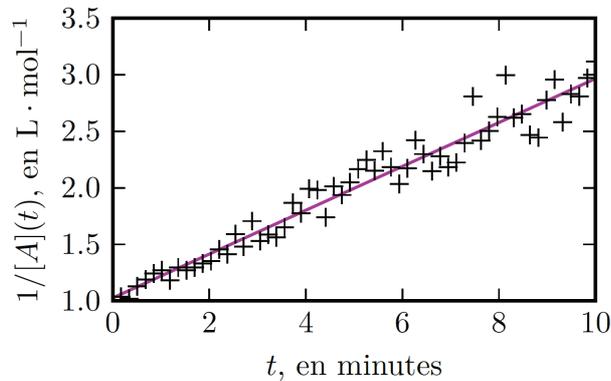


Réaction ② :

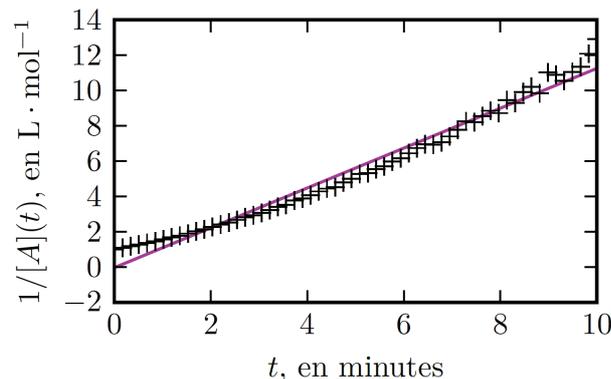
**Ex 7 Réaction d'ordre 2**

On suppose la réaction d'ordre 2 par rapport au réactif A. Etablir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[A](t)$. Montrer qu'une représentation graphique de $1/[A]$ en fonction de t permet de conclure sur la validité de l'hypothèse. Conclure pour les deux réactions présentées ci-dessous.

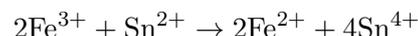
Réaction ① :



Réaction ② :

**Ex 8 Détermination d'une vitesse de réaction**

- Comment est-il possible de déterminer graphiquement la vitesse globale d'une réaction à un instant t_0 ?
- La vitesse initiale d'une réaction $\alpha A \rightarrow P$ a été déterminée pour différentes valeurs de concentration initiale en A. Comment est-il alors possible de déterminer l'ordre global de réaction (dans l'hypothèse où la réaction admet bien un ordre) et la constante de vitesse k . Comment se nomme cette méthode ?

Ex 9 On s'intéresse à la réaction

- Pour une solution contenant initialement du Fe^{3+} à 1 mol L^{-1} et du Sn^{2+} à $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, le temps de demi-réaction est de 4 s. Ce temps reste le même si la concentration initiale de Sn^{2+} est multipliée par 2. Que peut-on en conclure ?
- Pour une solution contenant initialement Fe^{3+} à $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et du Sn^{2+} à 1 mol L^{-1} , on constate que le temps de demi-réaction double si la concentration initiale en Fe^{3+} est divisée par deux. Donner l'ordre global de la réaction.