Colles de Chimie – Programme n°9
Semaine du 25 au 29 novembre

Jeremy Luccioni

Planche 1

Questions de cours

Question Vitesses de réaction : Définir la vitesse volumique de formation d'une espèce et la vitesse volumique de consommation d'un réactif. Exprimer les relations entre les vitesses de formation/consommation et la vitesse de réaction pour une équation bilan donnée.

Question Ordre partiel et ordre global : Définir l'ordre partiel d'une réaction par rapport à un réactif. Comment détermine-t-on les ordres partiels expérimentalement ? Qu'est-ce que l'ordre global ?

Exercice 1 : Réaction du bromure d'hydrogène avec le dioxyde d'azote

Soit la réaction, supposée totale, du bromure d'hydrogène HBr sur le dioxyde d'azote NO_2, à 127°C :

$$2\,HBr + NO_2 = H_2O + NO + Br_2$$

Les données suivantes montrent l'influence de la pression partielle initiale en HBr sur la vitesse initiale, tandis que la pression partielle de NO_2 demeure constante à 1,32 kPa :

P_{HBr} (kPa)	0,62	1,45	2,01	2,67	3,43	4,49
v_0 (kPa·min^{-1})	0,13	0,31	0,42	0,52	0,73	0,89

Ce deuxième tableau montre l'effet de la variation de pression partielle initiale en NO_2 tandis que celle de HBr reste constante à 1,32 kPa :

P_{NO_2} (kPa)	0,66	1,34	2,03	2,67	3,38
v_0 (kPa·min^{-1})	0,17	0,31	0,48	0,65	0,81

1. Compte tenu des unités dans les tableaux, exprimer la vitesse initiale v_0 en fonction des pressions partielles initiales des réactifs. En déduire la forme de la loi de vitesse associée, faisant intervenir des pressions partielles.
2. Évaluer l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs.
3. En déduire la vitesse initiale de la réaction à 127°C, lorsque les pressions partielles initiales en HBr et en NO_2 sont toutes les deux égales à 1,32 kPa.

Planche 2

Questions de cours

Question Loi d'Arrhenius : Énoncer la loi d'Arrhenius et définir les termes E_a et A. Donner la forme logarithmique et expliquer comment déterminer ces paramètres expérimentalement.

Question Cinétique d'ordre 1 : Pour une réaction d'ordre 1, établir l'expression de la concentration en fonction du temps et celle du temps de demi-réaction.

Exercice 1 : Décomposition de la phosphine

d'après écrit Mines-Ponts 2007

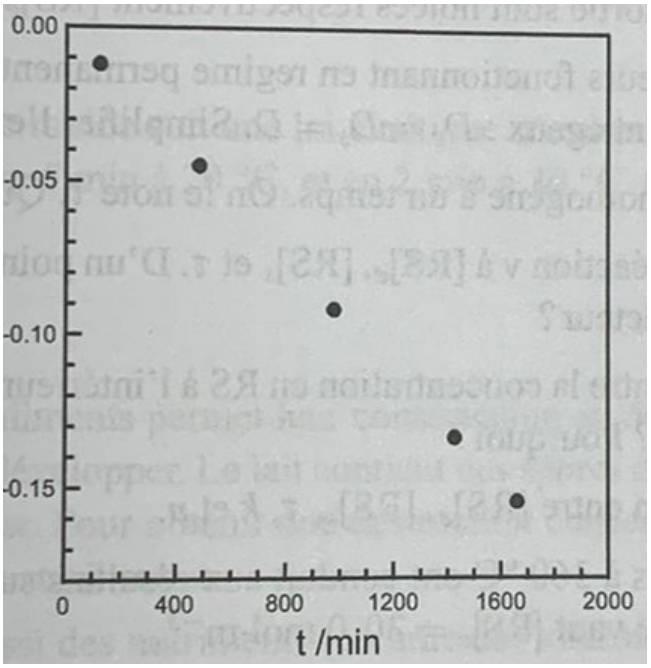
La décomposition de la phosphine $PH_{3(g)}$ en phosphore $P_{4(s)}$ a pour équation :

$$4\,PH_{3(g)} \xrightarrow{k} P_{4(s)} + 6\,H_{2(g)}$$

En vue d'étudier la cinétique de cette réaction, on introduit au temps $t = 0$ une quantité connue de gaz dans une enceinte initialement vide, de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. On notera $p(t)$ la pression partielle en PH_3 à l'instant t. Tous les gaz sont supposés parfaits.

1. Donner le schéma de Lewis de PH_3 sachant que le phosphore est dans la colonne de l'azote.
2. Montrer qu'à chaque instant $p(t) = 3P(0) - 2P(t)$.
3. Établir la relation liant $P(0)$, $P(t)$, k et t en faisant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre en PH_3.

Une série de mesures de $P(t)$ avec $P(0) = 933$ mbar donne les résultats suivants. On a mesuré $P(1900\text{ min}) = 1010$ mbar.



4. Quelle fonction a été tracée pour obtenir la courbe expérimentale fournie ? En déduire la constante de vitesse associée à la réaction.
5. Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale de PH_3 se trouve réduite de moitié. Donner l'expression littérale puis faire l'application numérique.
6. Quelle est alors la pression à l'intérieur de l'enceinte ?

Planche 3

Questions de cours

Question Temps de demi-réaction : Définir le temps de demi-réaction et donner son expression pour une réaction d'ordre n par rapport à un réactif unique. Comment peut-on utiliser cette notion pour déterminer l'ordre ?

Question Dégénérescence de l'ordre : Qu'appelle-t-on dégénérescence de l'ordre ? Donner un exemple. Comment cela simplifie-t-il la détermination des ordres partiels ?

Exercice 1 : Oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III)

On considère la réaction, supposée totale, de réduction des ions fer III par les ions étain II :

$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \xrightarrow{k} Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+}$$

La loi de vitesse associée à cette réaction s'écrit : $v = k[Fe^{3+}]^{\alpha}[Sn^{2+}]^{\beta}$

1. Lorsque la concentration initiale en ions Fe^{3+} est largement supérieure à celle en ions Sn^{2+}, le temps de demi-réaction reste invariant lorsque l'on divise la concentration initiale d'étain C_0 par deux. Déterminer β.
2. On étudie la réaction lorsque l'on introduit Fe^{3+} et Sn^{2+} en quantités stœchiométriques. Montrer que $t_{1/2}$ peut s'exprimer en fonction de C_0, k et α.
3. Que vaut α sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque C_0 est multiplié par deux ?
4. En déduire l'unité de k (on prendra la seconde comme unité de temps).

Planche Bonus

Questions de cours

Question Détermination d'ordres partiels : Donner deux méthodes pour déterminer l'ordre partiel d'une réaction par rapport à un réactif lorsqu'on a plusieurs réactifs.

Question Loi d'Arrhenius et dépendance en température : Énoncer la loi d'Arrhenius. Comment détermine-t-on l'énergie d'activation à partir de mesures à plusieurs températures ?

Exercice 1 : Décomposition de l'azométhane

On suppose que l'azométhane gazeux se décompose totalement suivant une loi cinétique du premier ordre :

$$H_3C{-}N{=}N{-}CH_3 = C_2H_6 + N_2$$

L'énergie d'activation de cette réaction est de 210 $kJ{\cdot}mol^{-1}$.

1. On étudie, en vase clos, la décomposition de l'azométhane pur, à 287°C. La pression initiale est égale à 0,5 bar. Au bout de 100 s, la pression a augmenté de 1 %. Calculer la constante de vitesse de la réaction ainsi que le temps de demi-réaction.
2. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 20°C, puis le temps nécessaire pour obtenir un taux de décomposition de 1 % à cette température.

Exercice 2 : Séchage d'une colle

Le séchage d'une colle à prise rapide suit une loi cinétique d'ordre 1. On remarque expérimentalement que cette colle sèche en 5 min à 20°C, et en 2 min à 30°C. Combien met-elle de temps à sécher à 0°C ?