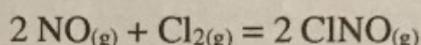


Problème de cinétique chimique

De nombreuses questions sont indépendantes.

I. Formation du chlorure de nitrosyle

Le chlorure de nitrosyle $\text{ClNO}_{(g)}$ est un agent de chloration utilisé pour la synthèse de produits pharmaceutiques. Il est formé à partir de monoxyde d'azote $\text{NO}_{(g)}$ et de dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$ selon l'équation :



I.1) Cette réaction totale est d'ordre partiel p par rapport au monoxyde d'azote NO et d'ordre partiel q par rapport au dichlore Cl_2 . Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction.

I.2) Dans un réacteur fermé de volume constant V , maintenu à température constante $T = 300 \text{ K}$, la concentration en monoxyde d'azote NO a été enregistrée en fonction du temps à partir d'un mélange de concentrations initiales : $[\text{Cl}_2]_0 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NO}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

t (min)	0	3,0	6,0	10	15	20	30	45	60
$[\text{NO}] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	5,00	4,57	4,22	3,81	3,41	3,08	2,59	2,09	1,75

I.2.a) Compte tenu des conditions initiales, proposer une expression simplifiée de la vitesse de réaction. On notera k_{app} la constante de vitesse apparente de cette expérience. Donner l'expression de k_{app} .

I.2.b) À l'aide du tableau de mesures, vérifier que l'ordre partiel par rapport à NO vaut 2 puis donner la valeur numérique de la constante de vitesse k_{app} .

I.2.c) Calculer le temps de demi-réaction.

I.3) Une deuxième série d'expériences est effectuée dans un réacteur de volume constant V , maintenu à température constante $T = 300 \text{ K}$ à partir de mélanges initiaux différents.

Les résultats obtenus sont :

$[\text{NO}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cl}_2]_0$ (mol.L ⁻¹)	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$
$t_{1/2}$ (min)	40	27	20

I.3.a) Que dire des conditions opératoires de ces trois nouvelles expériences. En déduire l'expression de $t_{1/2}$ dans ces conditions.

I.3.b) Déduire des résultats expérimentaux précédents l'ordre partiel de la réaction par rapport à Cl_2 .

I.3.c) Calculer la constante de vitesse de la réaction.

1.4) Une troisième série d'expériences a permis de déterminer la constante de vitesse de cette réaction à différentes températures :

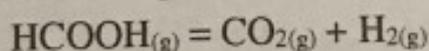
T (°C)	5,0	52	65
k (L ² .mol ⁻² .s ⁻¹)	11,3	37,3	48,6

Déterminer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

II. Décomposition de l'acide formique

L'acide méthanoïque, appelé également acide formique car il est sécrété par les glandes de certains insectes comme les fourmis, est un acide organique dont la capacité mondiale de production est de l'ordre de 500 000 tonnes par an. Il est utilisé dans les industries textiles et du cuir et pour la formulation d'insecticides, de laques, de solvants ou de produits ménagers en substitut des acides minéraux (« anticalcaire »).

Lorsqu'il est chauffé, l'acide méthanoïque se décompose selon la réaction d'équation :



Une expérience, menée à 577 °C et effectuée dans un récipient de volume constant, a permis de suivre l'évolution de la pression totale P en fonction du temps. Les résultats obtenus sont les suivants :

t (min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32
P (bar)	0,500	0,593	0,668	0,730	0,780	0,820	0,854	0,881	0,903

II.1) En utilisant la relation des gaz parfaits, montrer que la pression partielle de l'acide formique peut s'écrire sous la forme : $p(\text{HCOOH}) = 2P_0 - P$ où P_0 désigne la pression initiale P_0 et P la pression totale du système.

II.2) Établir l'expression de la concentration de l'acide formique en fonction du temps, dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre un et de constante de vitesse k.

II.3.a) Établir la relation entre P_0 , $p(\text{HCOOH})$ et le temps t dans l'hypothèse où la réaction est d'ordre 1.

II.3.b) Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1.

II.4) Calculer la constante de vitesse de la réaction.

II.5) Déterminer le temps au bout duquel 95 % de l'acide formique initialement introduit a été décomposé. Quelle est alors la pression à l'intérieur du récipient ?