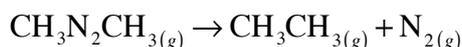


## Cinétique chimique

### Exercice n°1 (★)

Dans un récipient de volume fixé, on introduit à  $600\text{ K}$  de l'azométhane. Celui-ci se décompose en éthane et en diazote suivant la réaction :



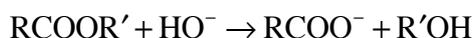
L'évolution de la réaction est suivie par manométrie et une série de mesure a donné la pression partielle  $P_A$  en azométhane :

$t(10^3\text{ s})$	0	1,00	2,00	3,00	4,00
$P_A(10^{-2}\text{ mmHg})$	8,21	5,74	4,00	2,80	1,96

Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif et calculer sa constante de vitesse. On supposera que tous les gaz ou mélanges de gaz sont parfaits.

### Exercice n°2 (★)

On étudie une réaction de saponification :

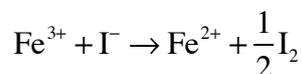


Dans un litre d'eau thermostat à  $27^\circ\text{C}$ , on introduit sans variation de volume  $10^{-2}\text{ mol}$  d'hydroxyde de sodium et  $10^{-2}\text{ mol}$  d'ester. Au bout de deux heures, on constate qu'il ne reste que 25% de NaOH.

- Établir la loi  $[\text{RCOOR}'] = f(t)$  dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2.
- Déduire  $k$  et  $t_{1/2}$ .

### Exercice n°3 (★)

Pour la réaction



on a réalisé une série d'expériences à  $25^\circ\text{C}$ .

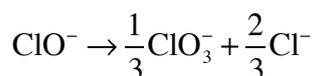
On mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction avec une valeur constante de  $[\text{I}^-]_0 = 3,45\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  et des valeurs variables de  $[\text{Fe}^{3+}]_0$ .

$[\text{Fe}^{3+}]_0(\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	1,42	7,51	17,31	24,21
$v_0(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0,15	0,79	1,82	2,54

Déterminer l'ordre partiel par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Exercice n°4 (★ ★)**

En solution aqueuse, les ions hypochlorite peuvent se dismuter selon la réaction totale :



La vitesse de réaction définie comme la vitesse de disparition des ions hypochlorite suit une loi cinétique du second ordre, dont la constante de vitesse est notée  $k$ .

1. Donner l'équation horaire de la concentration en ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .
2. On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À  $T = 343 \text{ K}$ , la constante de vitesse de la solution est :  $k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ . Au bout de combien de temps, noté  $t_{30}$ , aura-t-on obtenu la disparition de 30% des ions hypochlorite à cette température ?
3. L'énergie d'activation de cette réaction au voisinage des températures considérées ici est  $E_a = 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Quel serait, à  $T' = 363 \text{ K}$ , le temps  $t'_{30}$  nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement de 30% à partir de la même solution initiale ?

Donnée :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Exercice n°5 (★ ★)**

La réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_5$  a lieu en phase gazeuse. Son équation bilan s'écrit :

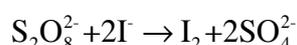


L'expérience est menée dans un récipient de volume  $V$  constant, initialement vide, en amenant du pentaoxyde de diazote de manière à ce que la pression initiale soit  $P_0$ . Tous les gaz seront supposés parfaits, et constituent un mélange de gaz parfaits. La constante des gaz parfaits vaut numériquement  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. On mesure la pression  $P(t)$  au cours du temps. On veut évaluer la constante cinétique en mesurant le temps de demi-réaction. Quelle doit être l'indication du manomètre pour ce temps ?
2. Le tracé de  $\ln(P(\text{N}_2\text{O}_5)) = f(t)$  est une droite. En déduire l'ordre de la réaction, puis tracer l'allure de  $\ln(P) = f(t)$ .
3. Une première mesure réalisée à  $\theta = 150^\circ\text{C}$  permet de mesurer un temps de demi-réaction  $t_{1/2} = 7,5 \text{ s}$ . Une seconde mesure réalisée à  $\theta' = 100^\circ\text{C}$  permet de mesurer un temps de demi-réaction  $t'_{1/2} = 7 \text{ min}$ . Calculer la constante de vitesse pour ces deux températures.
4. Calculer l'énergie d'activation de la réaction  $E_a$  supposée indépendante de la température.

**Exercice n°6 (★ ★ ★)**

On se propose d'étudier la réaction ci-dessous où seul le diode est coloré.



Cette réaction admet un ordre. On appelle  $\alpha$  l'ordre partiel par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\beta$  celui par rapport à  $\text{I}^-$  et  $k$  la constante cinétique.

À l'instant  $t=0$ , on mélange un volume  $V_1=15\text{ mL}$  de solution de peroxydisulfate d'ammonium ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}+2\text{NH}_4^+$ ) de concentration  $C_1=6,25\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2=25\text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium ( $\text{I}^-+\text{K}^+$ ) de concentration  $C_2=0,25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1. Soient  $C_0$  la concentration initiale en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $C$  celle de  $\text{I}^-$  dans le mélange. Calculer  $C_0$  et  $C$  puis simplifier la loi de vitesse en introduisant  $k'$  la constante cinétique apparente.
2. En supposant que l'ordre partiel par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  vaut 1, établir la loi cinétique en  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ . Quelle courbe faut-il tracer pour vérifier que cet ordre partiel est bien égale à 1 ?

Des mesures de l'absorbance de la solution en fonction du temps ont permis d'obtenir le tableau suivant :

$t(\text{min})$	0	4	8	12	16
$A$	0	0,349	0,670	0,940	1,178

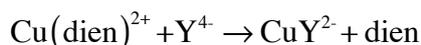
3. Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et calculer la constante cinétique apparente.
4. En déduire la constante de vitesse si l'on suppose que l'ordre partiel par rapport à  $\text{I}^-$  vaut également 1.

*Données :*

- loi de Beer-Lambert :  $A(t) = \varepsilon \times l \times [I_2]_t$
- coefficient d'extinction molaire du diode :  $\varepsilon = 1190\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
- longueur de la cuve :  $l = 1\text{ cm}$

### Exercice n°7 (★★★)

On propose d'étudier la vitesse de la réaction :



Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats de la mesure de la concentration  $C$  en  $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$  au cours du temps dans les conditions suivantes :

- $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 4,0$  maintenu constant
- Concentrations initiales :  $[\text{Cu}(\text{dien})^{2+}]_0 = 2\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{Y}^{4-}]_0 = 6\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$t(\text{s})$	10	20	30	40	50
$C(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$1,5\cdot 10^{-3}$	$1,1\cdot 10^{-3}$	$0,8\cdot 10^{-3}$	$0,6\cdot 10^{-3}$	$0,43\cdot 10^{-3}$

1. Montrer sans calcul que les conditions initiales choisies permettront de déterminer l'un des ordres partiels. En déduire la constante cinétique apparente de la réaction  $k_{app}$ .

- Déterminer graphiquement cet ordre partiel et calculer la constante cinétique apparente.
- Des mesures dans les conditions  $[\text{Cu}(\text{dien})^{2+}]_0 = [\text{Y}^{4-}]_0 = C'_0$  ont conduit aux résultats ci-dessous. En déduire le deuxième ordre partiel et la valeur de la constante cinétique de la réaction.

$C'_0 (10^{-2} \text{ mol. L}^{-1})$	1,51	2,98	5,95
$t_{1/2} (s)$	138	70	35