

Vrai / Faux

- L'unité de la constante de vitesse k ne dépend pas de l'ordre de réaction.
Vrai Faux
- La constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1 s'exprime en s^{-1} .
Vrai Faux
- Le temps de demi-réaction d'une réaction d'équation $A = B$ d'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale en A .
Vrai Faux
- Pour une réaction donnée, les vitesses de disparition des différents réactifs sont toujours égales.
Vrai Faux
- Pour la réaction d'équation $A = \text{produits}$, d'ordre 2 par rapport à A , la concentration en A à la date $t = 2t_{1/2}$ est égale à $[A]_0/4$.
Vrai Faux

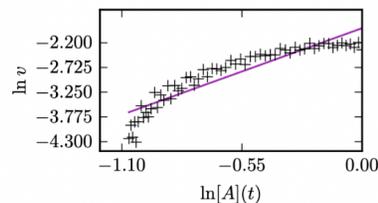
Pour bien démarrer

Exercice n°1 - Analyse de courbes (★)

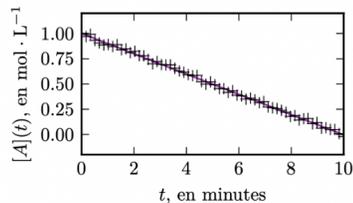
On simule numériquement des réactions du type $A + B = \text{produits}$. La concentration initiale en espèce A vaut toujours $[A]_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Elle est "mesurée" en continu au cours de la réaction, et donne lieu aux courbes ci-dessous.

▷ Que peut-on dire sur l'ordre de la réaction dans les différents cas ?

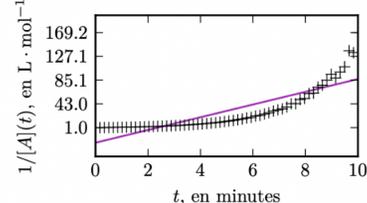
1 - B est le solvant.



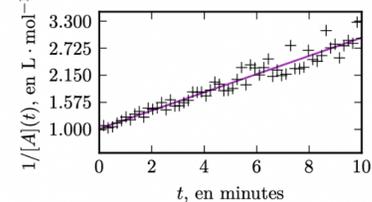
2 - $[B]_0 = [A]_0$.



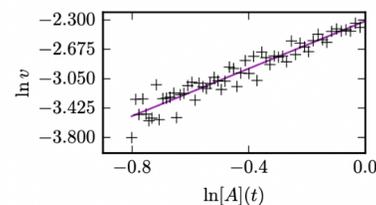
3 - $[B]_0 = 20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



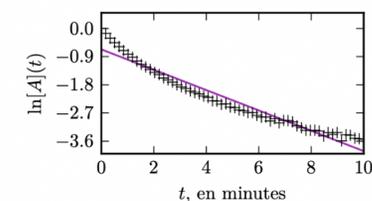
4 - B est le solvant.



5 - $[B]_0 = [A]_0$.



6 - Un système extérieur impose $[B]$ constante.



Exercice n°2 - Dismutation des ions hypobromite (★)

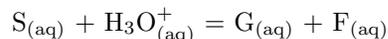
La réaction d'équation $3\text{BrO}^-_{(\text{aq})} = \text{BrO}^-_{3(\text{aq})} + 2\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ admet un ordre, et a une constante de vitesse égale à $5,61 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 25°C .

- Exprimer les vitesses de formation des produits de la réaction et la vitesse de disparition du réactif. Quel est le lien entre la vitesse volumique de la réaction et ces vitesses ?
 - Quel est l'ordre de la réaction par rapport à BrO^- ? On raisonnera par analyse dimensionnelle. Écrire la loi de vitesse correspondante.
- On part d'une solution contenant les ions BrO^- à la concentration $c_1 = 5,00\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
 - Déterminer la composition du mélange réactionnel à la date $t = 3 \text{ min}$.
 - À quelle date 75% des ions hypobromite auront-ils été consommés ?

Exercices essentiels

Exercice n°3 - Hydrolyse du saccharose (★★)

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à pH = 5,0. Cette solution tampon permet à la concentration en ions H_3O^+ de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

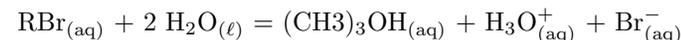
- Déduire de l'énoncé une simplification de la loi de vitesse, et donner l'expression de la constante de vitesse apparente k_{app} .
- Déterminer l'expression de la loi de vitesse dans le cas d'un ordre partiel égal à 1 pour le saccharose S .
- En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S .
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} en précisant son unité.
- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur dans ces conditions.

Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à pH = 3,8, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante de vitesse apparente $k'_{\text{app}} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

- En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium.
- Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction, et préciser son unité.

Exercice n°4 - Cinétique d'une réaction d'hydrolyse (★★)

La réaction d'hydrolyse du bromo-2-méthylpropane conduit à la formation du 2-méthylpropanol et de bromure d'hydrogène, selon l'équation



On travaille à 25°C et on notera c la concentration de RBr . Les résultats du suivi expérimental sont donnés ci-dessous.

t (heures)	0	2	4	8	12	20	30	40
c (mol/L)	0,100	0,09	0,08	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v = k[\text{RBr}]^p$, où p désigne l'ordre partiel par rapport à l'espèce chimique RBr .

- Dans l'hypothèse où $p = 1$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle c . Résoudre l'équation obtenue.
- Dans l'hypothèse où $p = 2$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle c . Résoudre l'équation obtenue.
- Expliquer comment déterminer graphiquement l'ordre p de cette réaction, et en déduire ainsi la valeur de k .
- Dans les mêmes conditions mais à 50 °C, le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Déterminer la relation entre k et $t_{1/2}$. Calculer alors k à cette température.
- Rappeler la loi d'Arrhénius. En déduire l'énergie d'activation E_A de la réaction.

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

Exercice n°5 - Désintégration radioactive (★★)

L'iode 123 est un radioisotope de l'iode se désintégrant avec une demi-vie $t_{1/2}$. C'est un émetteur de rayons gamma utilisé comme traceur en imagerie médicale, en particulier pour analyser la structure de la thyroïde d'un patient par scintigraphie (les cellules thyroïdiennes sont des capteurs d'iode). Notons N_0 le nombre d'atomes d'iode 123 injectés à un patient pour son examen à l'instant $t = 0$. Au bout d'un temps $t > 0$ ce nombre n'est plus que de $N(t) < N_0$ sous l'effet des désintégrations.

1. Exprimer la loi de vitesse de désintégration. En déduire une équation différentielle vérifiée par $N(t)$.
2. Montrer que le nombre de noyaux présents dans la thyroïde du patient vérifie $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$.
3. Exprimer la constante de désintégration radioactive λ en fonction de $t_{1/2}$. Réaliser l'application numérique.
4. Un examen par scintigraphie à l'iode a une durée $t_{\text{ex}} = 2$ h. Exprimer le nombre $N(t_{\text{ex}})$ de radioisotopes encore présents dans la thyroïde en fin d'examen.
5. Exprimer le temps t_{99} au bout duquel 99% des radioisotopes injectés pour l'examen se seront désintégrés. Réaliser l'application numérique.

Pour aller plus loin

Exercice n°6 - Décomposition de l'éthanal (★★★)

On étudie la décomposition de l'éthanal CH_3CHO en CH_4 et CO . Tous les composés sont gazeux. On place n_0 moles d'éthanal seul dans une enceinte fermée, indéformable, de volume V à la température T . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est p_0 .

1. Ecrire l'équation de réaction.
2. Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

On constate expérimentalement que la fonction $F(t) = \frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$ est proportionnelle à t .

3. Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.
4. Calculer le temps de demi-réaction.
5. Même question pour un volume $2V$.

Éléments de réponse

Vrai / Faux

1. Faux 2. Vrai 3. Vrai 4. Faux 5. Faux

Exercice n°2

1. $v_{\text{BrO}^-} = -\frac{d[\text{BrO}^-]}{dt}$, $v_{\text{BrO}_3^-} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt}$ et $v_{\text{Br}^-} = \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$.
2. $v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$.
3. Réaction d'ordre 2, donc $v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = k[\text{BrO}^-]^2$.
4. $t_{1/2} = \frac{1}{3kc_1} = 119$ s. $5. [\text{BrO}^-] (3 \text{ min}) = 1,99 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
5. $t_{3/4} = \frac{1}{kc_1} = 357$ s.

Exercice n°3

1. Modélisation : $\ln([S]) = f(t)$ donne une droite.
2. $-1,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} = k_{\text{app}}$.
3. $t_{1/2} \approx 500$ min.
4. $\alpha = \frac{1}{\text{pH}' - \text{pH}} \log\left(\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}}\right) = 1$.
4. $k = k_{\text{app}} 10^{\alpha \text{pH}} = 1,45 \times 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Exercice n°4

1. $c = c_0 e^{-kt}$ 2. $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$
3. Le tracé de $\ln(c) = f(t)$ donne une droite de pente $-k$.
On en déduit $k = 1,54 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
4. $k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = 2,06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
5. $E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = 83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice n°5

1. $v = -\frac{dN}{dt} = \lambda N.$

2. Solution d'une équation différentielle d'ordre 1 : $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}.$

3. $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 5,25 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}.$

4. $\frac{N(t_{\text{ex}})}{N_0} = e^{-\lambda t_{\text{ex}}} = 0,90.$

5. $t_{99} = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N(t_{99})}{N_0} \right) = 3,65 \text{ jours}.$