

## Exercice 1 : Dimérisation du buta-1,3-diène

À haute température et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène (noté **B**) se dimérisé en 4-vinylcyclohexène (noté **H**) suivant la réaction totale d'équation :  $2 \text{ B}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{(g)}$

La loi de vitesse de cette réaction ne dépend que de la concentration en buta-1,3-diène (**B**). Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène (**B**) est introduite dans un récipient de volume  $V$  constant, maintenu à la température constante  $T = 326$  K.

On mesure l'évolution de la concentration en butadiène **B** dans le récipient en fonction du temps et on calcule  $\frac{d[B]}{dt}$  puis la vitesse volumique de réaction **v** pour différentes dates.

<b>t (s)</b>	0	185	481	731	1040	1470	1980	2580
<b>[B] (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</b>	3,11	2,98	2,79	2,64	2,47	2,27	2,08	1,92
<b>d[B] dt (10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	- 7,03	- 6,42	- 6,00	- 5,50	- 4,65	- 3,73		
<b>v (10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	3,51	3,21	3,00	2,75	2,33	1,87		

Rappel : Par définition de la dérivée, on peut calculer  $\frac{d[B]}{dt}$  à l'instant de date  $t_i$  en appli-

quant la formule :  $\frac{d[B]}{dt} = \frac{[B]_{i+1} - [B]_i}{t_{i+1} - t_i}$

- 1- Compléter les 2 cases vides du tableau en explicitant les calculs réalisés.
  - 2- En déduire une estimation de l'ordre  $q$  de la réaction en utilisant la méthode différentielle.
  - 3- A l'aide de la méthode intégrale, vérifier que les résultats du tableau sont compatibles avec l'ordre  $q$  trouvé à la question 2-.
  - 4- En déduire la valeur de la constante de vitesse à cette température.
  - 5- Dans les conditions de l'étude, déterminer au bout de combien de temps 90 % du butadiène **B** présent initialement aura été consommé.

## Exercice 2 : Réaction entre $\text{MnO}_4^-$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

On étudie à 25 °C la réaction entre les ions permanganate  $MnO_4^-$  et l'acide oxalique  $H_2C_2O_4$  en milieu acide. On mesure  $v_0$  la vitesse volumique initiale de réaction pour différentes concentrations initiales en réactifs. Les résultats sont regroupés ci-dessous :

$[\text{MnO}_4^-]_0$ en mol.L $^{-1}$	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ en mol.L $^{-1}$	$[\text{H}^+]_0$ en mol.L $^{-1}$	$v_0$ en USI
0,05	0,05	3	$8,6 \cdot 10^{-5}$
0,10	0,05	3	$1,7 \cdot 10^{-4}$
0,05	0,05	1	$8,6 \cdot 10^{-5}$
0,05	0,10	3	$3,5 \cdot 10^{-4}$

On admet que la vitesse volumique initiale de réaction vérifie la relation :

$$v_0 = k \cdot [MnO_4^-]^a \cdot [H_2C_2O_4]^b \cdot [H^+]^c$$

Exploiter les données du tableau pour déterminer les valeurs de a, b, c et k.

### Exercice 3 : Dissociation du dioxyde d'azote

On étudie la réaction :  $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ . Pour différentes concentrations initiales en dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , on détermine la valeur du temps de demi-réaction à 25 °C. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

$[\text{NO}_2]_0 \text{ (10}^{-3} \text{ mol.L}^{-1}\text{)}$	2,0	5,0	8,0	12,0	15,0
$t_{1/2} \text{ (s)}$	480	190	120	81	64

- 1-** A l'aide de ces données, déterminer si cette réaction est d'ordre global 0,1 ou 2. Justifier.

**2-** A l'aide d'une régression linéaire se servant des données du tableau, déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$  associée à cette réaction à 25 °C.

**3-** Dans l'hypothèse où la concentration initiale en dioxyde d'azote serait de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, que deviendrait cette concentration au bout de 10 minutes de réaction à 25 °C ?

## Exercice 4 : Etude d'une dismutation par spectrophotométrie

On étudie la réaction de dismutation d'un composé X selon l'équation :  $2X \rightarrow Y + Z$

<b>t (min)</b>	20	35	48	66	85	100
<b>A</b>	0,851	0,805	0,757	0,701	0,640	0,601



## Exercice 5 : Cinétique d'une réaction autour du cuivre

On se propose d'étudier la vitesse de la réaction totale qui a lieu entre l'ion **CuX<sup>2+</sup>** et l'**EDTA Y<sup>4-</sup>** selon l'équation chimique : **CuX<sup>2+</sup> + Y<sup>4-</sup> → CuY<sup>2-</sup> + X**

Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats de mesure de la concentration C en ion **Cu<sup>2+</sup>** au cours du temps dans les conditions suivantes :

Température : $\theta = 25^\circ\text{C}$	$\text{pH} = 4,0$ maintenu constant
Concentration initiale en $\text{CuX}^{2+}$ : $[\text{CuX}^{2+}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	
Concentration initiale en $\text{Y}^{4-}$ : $[\text{Y}^{4-}]_0 = 6,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	

- 1- Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction, en supposant qu'elle admet un ordre  $\alpha$  par rapport à  $\text{CuX}^{2+}$  et  $\beta$  par rapport à  $\text{Y}^{4-}$ . On notera  $k$  la constante de vitesse de la réaction.

2- Montrer sans calcul que les conditions initiales évoquées dans l'énoncé permettent de déterminer l'ordre partiel  $\alpha$  de la réaction par rapport à  $\text{CuX}^{2+}$ . En déduire l'expression de la constante apparente de vitesse  $k_{app}$  en fonction des données.

3- Déterminer graphiquement l'ordre partiel  $\alpha$  de la réaction par rapport à  $\text{Cu}^{2+}$  ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse  $k_{\text{app}}$ .

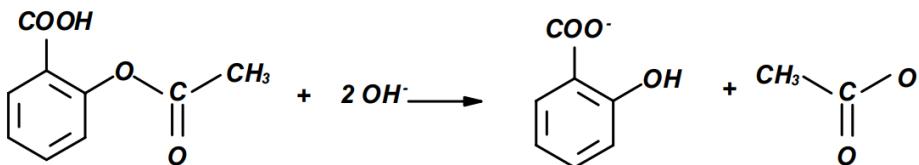
4- Par une méthode analogue, on arrive à montrer que l'ordre partiel  $\beta$  par rapport à  $\text{Y}^{4-}$  est identique à l'ordre partiel  $\alpha$  de la réaction par rapport à  $\text{Cu}^{2+}$ .

a) Qu'entend-on par « méthode analogue » ?

b) En déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$  de la réaction.

## Exercice 6 : Cinétique d'une réaction de saponification

On étudie la réaction entre l'acide acétylsalicylique **A** et les ions hydroxyde **B** selon :



Dans la suite, on notera  $k$  la constante de vitesse et  $\alpha$  et  $\beta$  seront les ordres partiels par rapport aux réactifs **A** et **B**.

À 35 °C, on mesure le temps de demi-réaction de cette réaction, effectuée dans les proportions stœchiométriques, pour différentes concentrations initiales de **A** :

$[\text{A}]_0 \text{ (10}^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\text{)}$	5,00	4,50	4,00	3,50	3,00	2,75
$t_{1/2} \text{ (s)}$	240	270	300	345	400	450

1- a) Montrer que ces conditions expérimentales permettent d'exprimer la vitesse volumique de réaction en fonction de  $k$ ,  $[\text{A}]$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ .

b) Au vu de l'évolution de  $t_{1/2}$ , quel ordre global peut-on supposer ? Montrer qu'on peut vérifier cet ordre global en traçant le graphique  $1 / [\text{A}]_0 = f(t_{1/2})$  ; on précisera notamment ce que représente le coefficient directeur de la droite obtenue.

À 35 °C, on mesure le temps de demi-réaction de cette réaction, pour différentes concentrations initiales de **A** et une même concentration initiale de **B** telle que  $[\text{B}]_0 > 200 [\text{A}]_0$ . On constate que le temps de demi-réaction ne dépend pas de  $[\text{A}]_0$ .

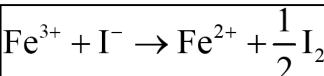
2- a) Montrer que ces conditions expérimentales permettent d'exprimer la vitesse volumique de réaction en fonction de  $[\text{A}]$  ou  $[\text{B}]$ , de  $\alpha$  ou  $\beta$  et d'une constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$ .

b) Montrer que l'évolution de  $t_{1/2}$  permet de déterminer la valeur d'un des ordres partiels.

c) Conclure en donnant la valeur de tous les ordres partiels et de la constante  $k$ .

## Exercice 7 : Ordre initial d'une réaction

Pour la réaction ci-contre, la loi de vitesse ne dépend que des concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{I}^-$ . On cherche à déterminer les ordres initiaux  $\alpha$  et  $\beta$  de ces réactifs à l'aide de deux séries d'expériences réalisées à 25 °C :



1- Exprimer la vitesse volumique initiale de réaction  $v_0$  en fonction de la constante de vitesse  $k$ , des concentrations molaires initiales  $[\text{Fe}^{3+}]_0$  et  $[\text{I}^-]_0$  et des ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$ .

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

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

a) Montrer que l'expression donnée à la question 1- se simplifie si on introduit une constante de vitesse apparente  $k'$ .

b) Montrer alors qu'un graphique portant  $\ln(v_0)$  en ordonnée peut donner accès à l'ordre partiel  $\alpha$  et à la constante de vitesse apparente  $k'$  par une régression linéaire. Préciser la grandeur portée en abscisse et déterminer la valeur de  $k'$  et de  $\alpha$ .

3- Cette fois-ci,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,42 \text{ mmol. L}^{-1}$  est maintenu constant et c'est  $[\text{I}^-]_0$  qui varie :

$[\text{I}^-]_0 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	3,45	8,31	11,82	14,11
$v_0 \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	0,15	0,87	1,75	2,52

Par une méthode similaire, déterminer la valeur de l'ordre partiel initial  $\beta$  par rapport à  $\text{I}^-$ .

4- En déduire la loi de vitesse initiale et calculer la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

## Exercice 8 : Energie d'activation

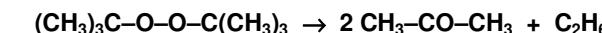
La réaction «  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \text{(g)} \rightarrow 4 \text{NO}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)}$  » modélise la décomposition du pentaoxyde de diazote. Elle est d'ordre 1 par rapport au réactif. On détermine la constante de vitesse de cette réaction à différentes températures.

$T \text{ / } ^\circ\text{C}$	25	35	55	65
$k \text{ / } 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	1,72	6,65	75	240

En utilisant toutes les valeurs de  $k$  via une régression linéaire, calculer l'énergie d'activation de cette réaction, supposée indépendante de la température  $T$ .

## Exercice 9 : Le monoxyde d'azote NO

On considère, en phase gazeuse, la décomposition du peroxyde de tertiobutyle :



Une masse déterminée de réactif est enfermée à la température constante  $T = 147 \text{ }^\circ\text{C}$  dans un réacteur isochore et on suit les variations de pression en fonction du temps.

$t \text{ en minutes}$	0	5	10	20	30	50
$P \text{ en hectopascals}$	250	272	293	332	368	431

Dans la suite, on note  $C_0$  la concentration molaire initiale en peroxyde,  $C$  la concentration molaire en peroxyde à un instant  $t$ ,  $P_0$  la pression initiale dans le réacteur,  $P$  la pression dans le réacteur à un instant  $t$  et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

1- Exprimer  $C_0$  en fonction de  $P_0$ ,  $R$  et  $T$  puis montrer que  $C = \frac{3P_0 - P}{2RT}$ .

2- Pour une cinétique d'ordre 1, montrer que la loi de vitesse s'écrit :  $\ln \left( \frac{2P_0}{3P_0 - P} \right) = kt$ .

3- Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec cette loi de vitesse puis en déduire la valeur de la constante de vitesse.

4- Lorsque la température augmente de 100 °C, la constante de vitesse est multipliée par 3. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction, supposée indépendante de  $T$ .