

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

À haute température et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène (noté **B**) se dimérise 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 $T = 326 \text{ K}$.

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

t (s)	0	185	481	731	1040	1470	1980	2580
$\frac{[\text{B}]}{(10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})}$	3,11	2,98	2,79	2,64	2,47	2,27	2,08	1,92
$\frac{d[\text{B}]}{dt} (10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	-7,03	-6,42	-6,00	-5,50	-4,65	-3,73		
$v (10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	3,51	3,21	3,00	2,75	2,33	1,87		

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

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

- 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 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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 :

$$v_0 = k \cdot [\text{MnO}_4^-]_0^a \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0^b \cdot [\text{H}^+]_0^c$$

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 : $2 \text{NO}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$. Pour différentes concentrations initiales en dioxyde d'azote NO_2 , on détermine la valeur du temps de demi-réaction à 25°C . Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

$[\text{NO}_2]_0 (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	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 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 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 : $2 \text{X} \rightarrow \text{Y} + \text{Z}$.

Le suivi de la réaction est effectué par spectrophotométrie à une longueur d'onde où seule l'espèce **X** absorbe. En mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps, on obtient le tableau de données ci-dessous :

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

- 1- Rappeler la relation qui relie l'absorbance A de la solution et la concentration $[\text{X}]$ de l'espèce **X** qui absorbe. Quel nom donne-t-on à cette loi ?
- 2- En supposant que la réaction étudiée est d'ordre 1, établir la relation qui existe entre l'absorbance A , la constante de vitesse k et le temps t .
- 3- En déduire la régression linéaire qu'il faut tracer pour vérifier cet ordre 1 ; la tracer et en déduire la valeur de la constante de vitesse k à la température de l'expérience.

✂ 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^{2+} et l'EDTA Y^{4-} selon l'équation chimique : $\text{CuX}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{CuY}^{2-} + \text{X}$

Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats de mesure de la concentration C en ion CuX^{2+} au cours du temps dans les conditions suivantes :

Température : $\theta = 25^\circ\text{C}$		pH = 4,0 maintenu constant			
Concentration initiale en CuX^{2+} : $[\text{CuX}^{2+}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$					
Concentration initiale en Y^{4-} : $[\text{Y}^{4-}]_0 = 6,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$					
t (s)	10	20	30	40	50
C (mol.L^{-1})	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-3}$

- 1- Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction, en supposant qu'elle admet un ordre α par rapport à CuX^{2+} et β par rapport à 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 α de la réaction par rapport à CuX^{2+} . En déduire l'expression de la constante apparente de vitesse k_{app} en fonction des données.

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

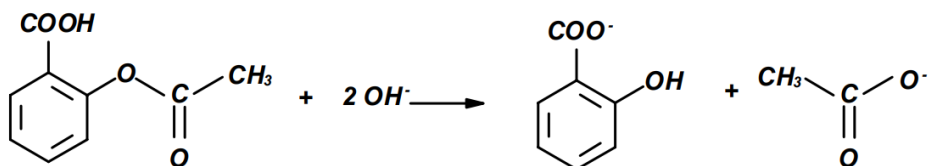
4- Par une méthode analogue, on arrive à montrer que l'ordre partiel β par rapport à Y^{4-} est identique à l'ordre partiel α de la réaction par rapport à CuX^{2+} .

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 α et β 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** :

$[\text{A}]_0$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	5,00	4,50	4,00	3,50	3,00	2,75
$t_{1/2}$ (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 , $[\text{A}]$, α et β .

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 $[\text{A}]_0$.

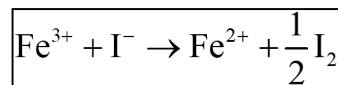
2- a) Montrer que ces conditions expérimentales permettent d'exprimer la vitesse volumique de réaction en fonction de $[\text{A}]$ ou $[\text{B}]$, de α ou β et d'une constante de vitesse apparente k_{app} .

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 Fe^{3+} et I^- . On cherche à déterminer les ordres initiaux α et β 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 α et β .

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

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

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 :

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

Par une méthode similaire, déterminer la valeur de l'ordre partiel initial β par rapport à I^- .

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

✂ Exercice 8 : Energie d'activation

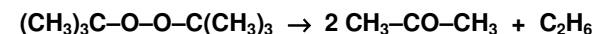
La réaction « $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ » modélise la décomposition du pentaoxyde de diazote. Elle est d'ordre 1 par rapport au réactif. On détermine la constante de vitesse de cette réaction à différentes températures.

T / °C	25	35	55	65
k / 10^{-5} 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 di-tert-butyle :



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

t en minutes	0	5	10	20	30	50
P 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 $C = \frac{3 P_0 - P}{2 R.T}$.

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 .