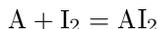


## 1 Dégénérescence de l'ordre

On étudie la cinétique de la réaction d'addition de diiode sur un alcène A :



On suppose que la loi de vitesse admet un ordre par rapport à chaque réactif.

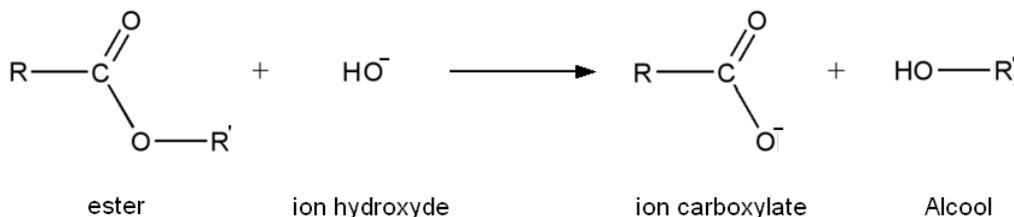
A l'instant  $t = 0$ , on mélange 50 mL d'une solution d'alcène de concentration 1 mol/L avec 50 mL d'une solution de diiode de concentration 40 mmol/L. A intervalles de temps régulier, on dose le diiode dans le mélange par micro-prélèvement.

$t$ (min)	0	5	10	15	20	25	30
$[I_2]$ (mmol/L)	20	10	5,4	2,8	1,4	0,75	0,40

- Justifier que la loi de vitesse se met sous la forme  $v = k_{ap}[I_2]^p$ .
- Estimer la valeur de  $p$  par la méthode différentielle.
- Confirmer la valeur de  $p$  par la méthode intégrale et déterminer la valeur de  $k_{ap}$ .

## 2 Mélange stœchiométrique

On étudie la cinétique d'une réaction de saponification à 20°C.



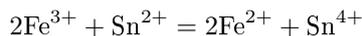
A l'instant  $t = 0$ , on introduit 1 mmol d'ester E, dans 100 mL d'une solution de soude de concentration 10 mmol/L. On dose la soude restante à différents instants.

$t$ (s)	0	10	20	30	40	50
$[\text{HO}^-]$ (mmol/L)	10	6,5	4,9	3,9	3,2	2,8

- Justifier que l'expérience permet de déterminer l'ordre global de la réaction.
- Estimer l'ordre par la méthode différentielle.
- Confirmer l'ordre par la méthode intégrale et déterminer la constante de vitesse  $k$ .

## 3 Méthode des temps de demi-réaction

On considère la réaction suivante à 298 K.



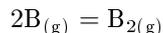
On mesure le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales.

$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mol/L)	1,0	1,0	1,0	0,60	0,40	0,20
$[\text{Sn}^{2+}]_0$ (mol/L)	0,010	0,020	0,50	0,30	0,20	0,10
$t_{1/2}$ (s)	4,1	4,0	5,9	9,8	14,7	29,4

Déterminer complètement la loi de vitesse.

## 4 Suivi manométrique (1)

Le butadiène est utilisé dans la synthèse de nombreux polymères, pour la fabrication de caoutchouc synthétique ou du nylon. La réaction de dimérisation du butadiène, noté B, s'écrit :



Dans un réacteur de volume fixe, maintenu à 326°C, contenant initialement du butadiène, on relève la pression au cours du temps.

$t$ (min)	0	20,75	49	77,5	103,5
$P$ (mmHg)	632	556,9	498,1	464,8	442,6

Données :

- constante des gaz parfaits :  $R = 8,31$  SI
- millimètre de mercure :  $1 \text{ mmHg} = 133 \text{ Pa}$

1. En supposant que la réaction est d'ordre 1, montrer que

$$\ln\left(\frac{P_0}{2P - P_0}\right) = 2kt$$

2. En supposant que la réaction est d'ordre 2, montrer que

$$\frac{P_0 - P}{2P - P_0} = \frac{P_0 kt}{RT}$$

3. Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse  $k$ .

## 5 Suivi cinétique par conductimétrie

On étudie la cinétique de la réaction du 2-chloro-2-méthylpropane (ou chlorure de tertio-butyle), noté RCl, avec l'eau :



Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, on introduit, à l'instant  $t = 0$  1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane. On mesure la conductivité de la solution au cours du temps.

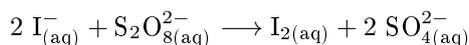
$t$ (s)	0	10	20	30	40	50	100	150	200
$\sigma$ (mS/cm)	0,1	2,5	5,4	8,0	10,3	11,9	17,5	20,1	21,3

Le bécher est ensuite placé dans un bain thermostaté à 50°C, puis refroidi à température ambiante. On mesure à nouveau la conductivité de la solution :  $\sigma_\infty = 22,6 \text{ mS/cm}$ .

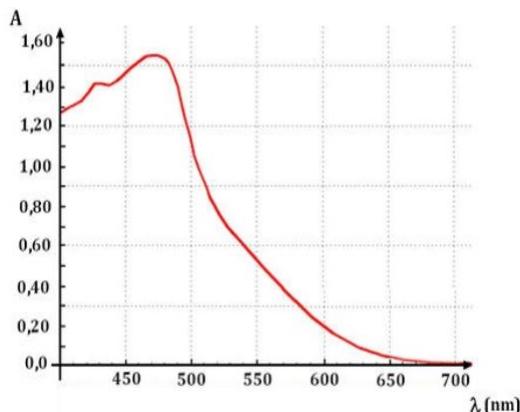
1. Quel ordre peut-on déterminer à partir de ce suivi cinétique?
2. Déterminer la valeur de cet ordre ainsi que la constante de vitesse apparente, par la méthode intégrale. On pourra supposer que la réaction est d'ordre 1 ou 2.

## 6 Suivi spectrophotométrique

On souhaite déterminer la loi de vitesse de la réaction entre les ions iodure  $I^-$  et les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  :



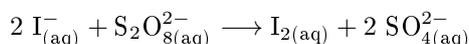
Le diiode étant coloré en solution, on peut suivre la réaction par spectrophotométrie. Le spectre d'absorption d'une solution de diiode est représenté ci-dessous.



Dans un bécher contenant 5,0 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium ( $K^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de concentration 1,0 mmol/L, on introduit sous agitation magnétique, à l'instant  $t = 0$ , 5,0 mL d'une solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de concentration 1,0 mol/L. On prélève rapidement quelques mL du mélange, que l'on introduit dans une cuve de spectrophotomètre. Les mesures de l'absorbance sont données ci-dessous.

$t$ (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	$+\infty$
$A$	0,084	0,158	0,212	0,255	0,286	0,310	0,327	0,341	0,398

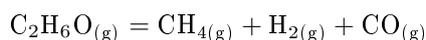
Les ions iodure et les ions peroxydisulfate réagissent selon la réaction :



1. Quelle est la couleur d'une solution de diiode ?
2. A quelle longueur d'onde convient-il de faire les mesures ? Justifier.
3. Quel ordre peut-on déterminer à partir de ce suivi cinétique ?
4. Estimer cet ordre par la méthode différentielle.
5. Confirmer la valeur de l'ordre par la méthode intégrale et calculer la constante cinétique apparente.
6. On reproduit le suivi cinétique avec une solution d'iodure de potassium de concentration 2,0 mol/L. On obtient alors une constante cinétique apparente  $k_{ap} = 0,498 \text{ min}^{-1}$ . En déduire complètement la loi de vitesse.

## 7 Suivi manométrique (2)

L'oxyde d'éthylène est utilisé pour la stérilisation des épices ou de matériel médical. A haute température, il se décompose selon la réaction de thermolyse suivante :



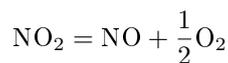
Dans un réacteur de volume fixe, maintenu à température constante, contenant initialement uniquement de l'oxyde d'éthylène, on relève la pression au cours du temps.

$t$ (min)	0	2	4	6	8	10
$P$ (bar)	0,400	0,456	0,509	0,558	0,603	0,645

En supposant que la réaction est d'ordre 1 ou 2, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse, par la méthode intégrale.

## 8 Loi d'Arrhénius

Le dioxyde d'azote peut se décomposer à haute température selon la réaction



La valeurs de la constante de vitesse de cette réaction est donnée à différentes températures.

$\theta$ (°C)	200	300	400	500
$k$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$8,5 \times 10^{-4}$	0,10	2,9	34

1. D'après l'unité de  $k$ , quel est l'ordre de la réaction ?
2. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

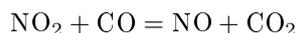
## 9 Règle pratique sur la durée d'une réaction

On considère qu'en solution, à température ambiante, la durée d'une réaction organique est environ diminuée de moitié quand la température est augmentée de 10°C.

En déduire une estimation de l'énergie d'activation d'une réaction organique.

## 10 Méthode des vitesses initiales

La transformation suivante est une des nombreuses transformations se déroulant dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion :



Pour différentes concentrations initiales, on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction.

Expérience	$[\text{NO}_2]_0$ (mol/L)	$[\text{CO}]_0$ (mol/L)	$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	0,1	0,1	$0,5 \times 10^{-2}$
2	0,1	0,4	$8,0 \times 10^{-2}$
3	0,2	0,1	$0,5 \times 10^{-2}$

Déterminer complètement la loi de vitesse.

## 11 Conductimétrie

La conductivité d'une solution de sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  vaut  $\sigma = 8,4$  mS/cm. Déterminer la concentration en sulfate d'aluminium apporté de cette solution.

Données :  $\lambda_{\text{Al}^{3+}} = 18$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> ,  $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 16$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>