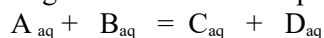


REVISIONS CINETIQUE CHIMIQUE .

Exercice 1 :

On envisage la réaction d'ordre partiel égal à 1 par rapport à A et B :



A l'instant $t = 0$, on met en présence A et B à la concentration $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ chacun , à la température $T_1 = 293 \text{ K}$.

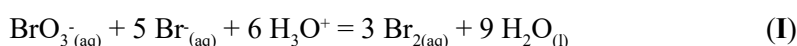
A l'instant $t = 30 \text{ min}$, on constate que 20 % des réactifs ont disparu .

- 1- Déterminer l'expression de la vitesse de la réaction , on appellera k la constante de vitesse .
- 2- Faire un tableau d'avancement à t , en fonction du taux de conversion α en réactifs .
- 3- Déterminer l'équation différentielle vérifiée par α .
- 4- Déterminer la constante de vitesse k à la température T_1 .
- 5- Calculer le temps de demi-réaction .
- 6- A la température $T_2 = 373 \text{ K}$, la constante de vitesse vaut $k' = 10^{-1} \text{ mol}^{-1} .\text{l.min}^{-1}$. Calculer l'énergie d'activation de la réaction .

Donnée : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} .\text{mol}^{-1}$

Exercice 2 :

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :



Etude cinétique de la réaction (I) :

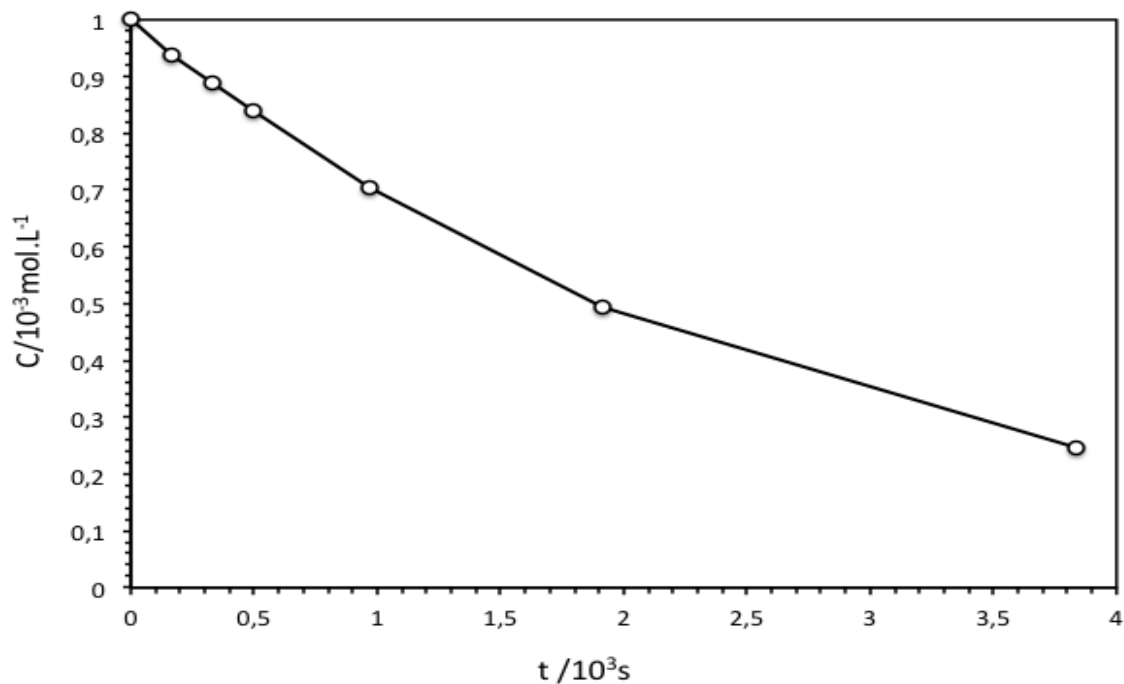
L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces BrO_3^- , Br^- et H_3O^+ , et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes : $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.



Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3s)

- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?
- Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.
- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.
- En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

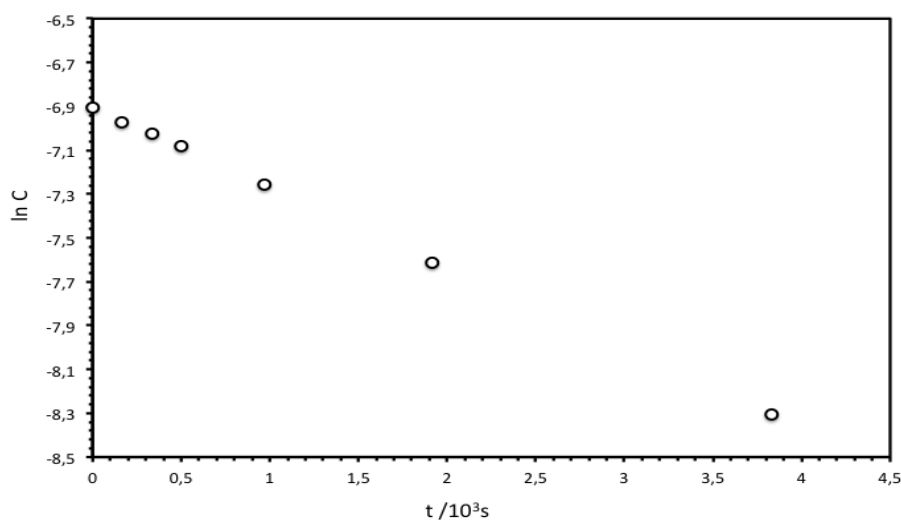


Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).

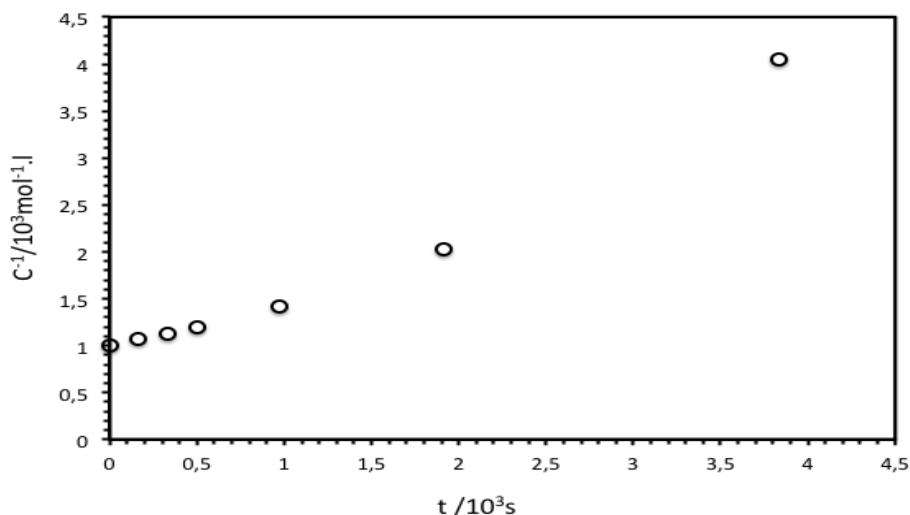


Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10³s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[BrO_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[Br^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[H_3O^+]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Vitesse initiale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
N°1	0,10	0,10	$4,1 \cdot 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \cdot 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \cdot 10^{-5}$

- Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .
- Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

Exercice 3 :

On s'intéresse à la réaction totale de réduction de l'ion iodure I^- par l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$. Les couples d'oxydoréduction sont I_3^- / I^- et $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$. Les ions iodure et peroxodisulfate sont incolores alors que l'ion triiodure I_3^- est de couleur jaune en solution aqueuse. On suit donc l'avancement de la réaction au cours du temps par spectrophotométrie.

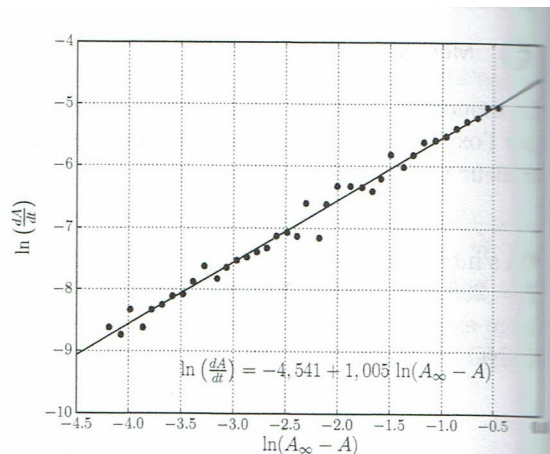
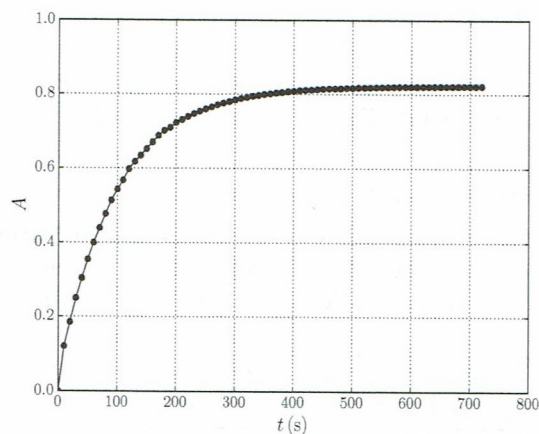
L'expérience est réalisée à température ambiante (20 °C) avec une solution (1) d'iodure de potassium (KI) de concentration $c_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution (2) de peroxodisulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) de concentration $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Au préalable, la cuve du spectrophotomètre est remplie de 3 mL de la solution (1) mélangée avec de l'eau, puis on procède au réglage du zéro.

Dans un tube à essai, on mélange $v_1 = 3,0 \text{ mL}$ de la solution (1) avec $v_2 = 1,0 \text{ mL}$ de la solution (2), en déclenchant simultanément l'acquisition de l'absorbance. Le mélange est versé immédiatement dans la cuve que l'on place dans le spectrophotomètre.

La figure ci-dessous (à gauche) montre l'évolution de l'absorbance (mesurée à $\lambda = 415 \text{ nm}$) au cours du temps. Par extrapolation, on obtient l'absorbance à l'équilibre $A_\infty = 0,822$. La figure ci-dessous (à droite) montre

$\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)$ en de $\ln(A_\infty - A)$ et le résultat de la régression linéaire effectuée sur ces points.

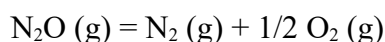


L'absorbance étant seulement due à l'ion I_3^- , la loi de Beer-Lambert s'écrit $A = \epsilon l [I_3^-]$ où ϵ est le coefficient d'absorption molaire de I_3^- et l la largeur de la cuve.

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de I^- par $S_2O_8^{2-}$.
2. Comparer la quantité initiale n_1 de I^- et la quantité initiale n_2 de $S_2O_8^{2-}$. Commenter.
3. Faire un tableau d'avancement pour la réaction. Que peut-on dire de la concentration $[I^-]$?
4. On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à $S_2O_8^{2-}$ et un ordre β par rapport à I^- . Écrire la loi de vitesse et justifier la dégénérescence d'ordre, en définissant une constante de vitesse apparente. Écrire l'équation différentielle vérifiée par l'avancement x en mol L^{-1} .
5. Démontrer que $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)$ est une fonction affine de $\ln(A_\infty - A)$, dont la pente est l'ordre α .
6. En déduire α . Déterminer l'expression de $[I_3^-]$ en fonction du temps puis l'absorbance $A(t)$.
7. Relever sur la courbe expérimentale le temps de demi-réaction. En déduire la valeur de constante de vitesse apparente.

Exercice4: Aspect cinétique de la décomposition du protoxyde d'azote N_2O

Soit la réaction de décomposition de N_2O suivante, supposée totale dans le domaine de température T considéré :



À l'instant initial $t = 0$, on introduit dans un réacteur thermostaté à la température T , de volume constant V , préalablement vidé, une quantité n_1 de protoxyde d'azote à la pression initiale P_1 . Soit $n(t)$ la quantité de matière en protoxyde d'azote à une date ultérieure t quelconque. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus à 873 K sont reportés dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	25	45	90
$P(t)/P_1$	1,000	1,120	1,196	1,314

Tableau - Valeurs du rapport P/P_1 en fonction du temps

1- Établir l'expression de $P(t) - \frac{3}{2}P_1$ en fonction de $n(t)$, R , T et V .

2- En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction $v = \frac{-1}{V} \frac{dn}{dt}$ en fonction de R , T et $\frac{dP}{dt}$.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O avec k la constante de vitesse à la température T .

3- Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(t)$. On la mettra sous la forme : $\frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1$

4- Donner l'expression de $P(t)$ et l'allure du graphe correspondant.

5- La figure ci-dessous est la représentation graphique de $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right)$ en fonction du temps, tracée à

l'aide des données du tableau ci-dessus.

En tirer la valeur de k .

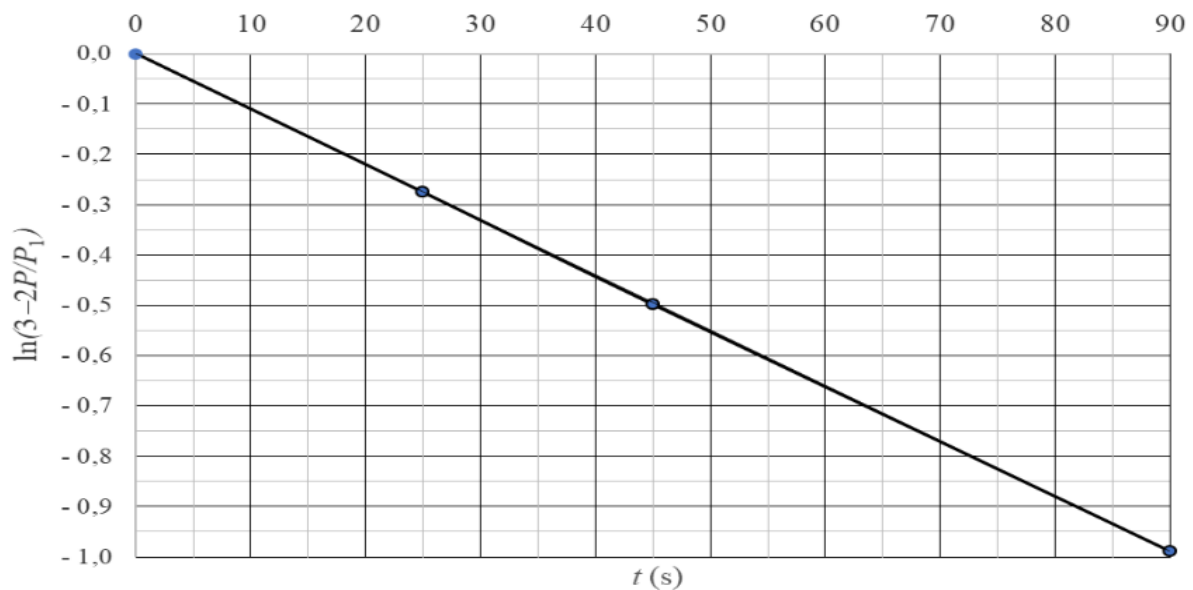


Figure 7 - Graphe $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right) = f(t)$ avec t en seconde

6- On rappelle que le temps de demi-réaction est défini comme la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final (c'est-à-dire quand $t \rightarrow \infty$). Calculer $t_{1/2}$ pour la réaction ci-dessus.

7- Rappeler la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 280 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Calculer le temps de demi-réaction à la température $T_2 = 1\,200 \text{ K}$.