2025/2026
Toussaint
PCSI

DM2

Exercices supplémentaires de cinétique

Exercice 1

1) Ester + soude → ...

	0,01	0,01
	0,01 − ξ	0,01 − ξ

$\forall t \quad [\text{ester}] = [\text{soude}]$

$v = k[\text{ester}][\text{soude}]$

$= k[\text{soude}]^2 = -\frac{d[\text{soude}]}{dt}$

$\frac{1}{[\text{soude}]} - \frac{1}{[\text{soude}]_0} = kt$

3/4 saponifié ⇒ il reste $1/4 \times 0{,}01$

$\frac{4}{0{,}01} - \frac{1}{0{,}01} = kt_{3/4}$

$\frac{3}{0{,}01} = k \times 2$

$k = \frac{3}{0{,}02} = \underline{150\ h^{-1}\ mol^{-1}\ L}$

$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{150 \times 0{,}01} = 0{,}66\ h$

$= \underline{40\ \text{minutes}}$.

2) $k' = 4k = 4 \times 150 = \underline{600\ mol^{-1}\ L\ h^{-1}}$

$t'_{1/2} = \frac{1}{600 \times 0{,}01} = 0{,}16\ h = \underline{10\ \text{minutes}}$.

$\ln k'(400) - \ln k(300) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300}\right)$

$(-\ln 4) \times \frac{8{,}31}{\frac{1}{300} - \frac{1}{400}} = E_a = \underline{13{,}8\ kJ\ mol^{-1}}$

Exercice 2

Ordre 2 $\quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

1) temps de fin de réaction $[A]_x = 0{,}01[A]_0$

$\frac{1}{0{,}01[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{99}{[A]_0} = k t_f$

$t_f = \frac{99}{k[A]_0}$ et $t_{1/2} = 1\ h = \frac{1}{k[A]_0}$

$t_f = 99\, t_{1/2} = \underline{99\ h}$

2) On veut $t_f = 1\ h = \frac{99}{k[A]_0}$

$k(T') = \frac{99}{[A]_0}$

or $k(300) = \frac{1}{[A]_0}$.

$\ln k(T') - \ln k(T) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$

$-\frac{R}{E_a}\left(\ln 99 + \frac{1}{300}\right) = \frac{1}{T'}$

$\Rightarrow -\frac{8{,}31}{23000} \ln 99 + \frac{1}{300} = \frac{1}{T'}$

$\frac{1}{T'} = 1{,}67 \times 10^{-3} \Rightarrow \underline{T' = 597{,}7\ K}$

Exercice 3

$$N_2O(g) = N_2(g) + 2O_2(g)$$

n_0			
$n_0 - \xi$	ξ	2ξ	$n_T = n_0 + 2\xi$

Ordre 1 : $\ln [N_2O] - \ln [N_2O]_0 = -kt$

$$\ln \frac{n_0 - \xi}{n_0} = -kt$$

$$\xi = n_0 (1 - e^{-kt})$$

$$P_T = n_T \frac{RT}{V}$$

$$= (n_0 + 2\xi) \frac{RT}{V}$$

$$= P_0 + 2P_0 (1 - e^{-kt})$$

$$= 3P_0 - 2P_0 e^{-kt}$$

$$\frac{3P_0 - P_T}{2P_0} = e^{-kt}$$

$$-kt = \ln \left(\frac{3P_0 - P_T}{2P_0} \right)$$

Calcul de k : $k = -\frac{1}{26,5} \ln \left(\frac{3 \times 37,43 - 41,5}{2 \times 37,43} \right)$

$$= 2,13 \times 10^{-3} \ h^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{2,13 \times 10^{-3}}$$

$$= 325,3 \ h$$

Exercice 4

Banque PT 2023

$$3A + HVO_4^- + 8H^+ = 2V^{3+} + 3B + 8H_2O$$

1) $v = k [A]^\alpha [HVO_4^-]^\beta [H^+]^\gamma$

2) Tableau 1 :

$b \ll a$ et $b \ll [H^+]$

dégénérescence de l'ordre

$v = k_1 [HVO_4^-]^\beta$

avec $k_1 = k a^\alpha [H^+]_0^\gamma$

3) $v = -\frac{1}{2} \frac{d[HVO_4^-]}{dt} = k_1 [HVO_4^-]^\beta$

si $\beta = 1$ $\ln [HVO_4^-] - \ln [HVO_4^-]_0 = -2k_1 t$

En traçant $\ln [HVO_4^-] = f(t)$, on obtient une droite : ordre 1 vérifié et

$$k_1 = \frac{2,38 \times 10^{-2}}{2} = 1,19 \times 10^{-2} \ min^{-1}$$

4) Tableau 2 : proportions stoechiométriques pour A et HVO_4^-

$$\frac{a'}{3} = \frac{b'}{2}$$ et excès de H^+

6) $k_1 = k \times (0{,}08)(0{,}270)^{\gamma} = 1{,}19 \times 10^{-2}$

$k_2 = k \times \left(\frac{3}{2}\right)(0{,}405)^{\gamma} = 0{,}5$

$$\frac{0{,}5}{1{,}19 \times 10^{-2}} = \frac{3}{2}\left(\frac{0{,}405}{0{,}270}\right)^{\gamma} \times \frac{1}{0{,}08}$$

$$\ln\left(\frac{2}{3}\,\frac{0{,}5}{1{,}19 \times 10^{-2}} \times 0{,}08\right) = \gamma \ln\left(\frac{0{,}405}{0{,}270}\right)$$

$$\gamma = \frac{\ln 2/3 \times \frac{0{,}5}{1{,}19 \times 10^{-2}} \times 0{,}08}{\ln \frac{0{,}405}{0{,}270}}$$

$\gamma = 2$

On peut en déduire k

$$k = 0{,}5 \times \frac{2}{3} \times \frac{1}{(0{,}405)^2}$$

$$= \underline{2\ mol^{3}\ L^{+3}\ min^{-1}}$$