TD T3 : Cinétique homogène en réacteur fermé

Données :

— $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Application du cours

Exercice 1: Unité de la constante de réaction ■□□□

Pour chacun des cas suivants, déterminer l'unité de la constante de vitesse k :

1) Pour un ordre global 0.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = kC^0 = k$$

L'unité de k est donc la même que celle de la vitesse, soit $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

2) Pour un ordre global 1.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = kC^1 = kC$$

Donc :

$$k = \frac{v}{C}$$

k a donc pour unité s^{-1}.

3) Pour un ordre global 2.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = kC^2$$

Donc :

$$k = \frac{v}{C^2}$$

k a donc pour unité $L^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Exercice 2: Oxydation du fer par les ions chromates ■□□□

On étudie la réaction d'oxydation du fer par les ions chromates :

$$CrO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + 3\,Fe^{2+}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} = Cr^{3+}_{(aq)} + 3\,Fe^{3+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

1) On considère un moment où il apparait une quantité de 0,1 mol de Cr^{3+} par seconde dans une solution de 0,5 L. Déterminer la vitesse volumique de la réaction, la vitesse volumique d'apparition des produits et de disparition des réactifs.

On peut dire :

$$v = v_{Cr^{3+}} = \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = \frac{1}{V} \times \frac{dn_{Cr^{3+}}}{dt} = \frac{0,1}{0,5} = 0,2\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Par ailleurs, en utilisant les coefficients stœchiométriques , on peut écrire :

$$v = \frac{v_{Cr^{3+}}}{\nu_{Cr^{3+}}} = \frac{v_{Fe^{3+}}}{\nu_{Fe^{3+}}} = \frac{v_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} = \frac{v_{CrO_4{}^{2-}}}{\nu_{CrO_4{}^{2-}}} = \frac{v_{Fe^{2+}}}{\nu_{Fe^{2+}}} = \frac{v_{H^+}}{\nu_{H^+}}$$

Il ne reste alors qu'à calculer :

$$v_{Fe^{3+}} = 3 \times v_{Cr^{3+}} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H_2O} = 4 \times v_{Cr^{3+}} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{CrO_4{}^{2-}} = v_{Cr^{3+}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{Fe^{2+}} = 3 \times v_{Cr^{3+}} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H^+} = 8 v_{Cr^{3+}} = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On vérifie bien qu'il y a conservation de la matière ! Il ne peut pas se produire plus d'élément fer ou chrome que ce qu'il disparait !

2) Proposer deux méthodes de suivi de cette réaction.

On peut suivre cette réaction avec des titrages à des moments différents. On peut facilement titrer le fer ou le chrome sans doute. Une autre possibilité est de faire un suivi avec une méthode instantanée du type conductimétrie ou pH-métrie.

Exercice 3: Oxydation du zinc par les ions nitrates ■□□□

On étudie la réaction d'oxydation du zinc par les ions nitrates :

$$5\,Zn_{(s)} + 2\,NO_3{}^-{}_{(aq)} + 12\,H^+_{(aq)} = 5\,Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,NO_{(g)} + 6\,H_2O_{(l)}$$

1) On considère un moment où il apparait une quantité de 0,3 mol de Zn^{2+} par seconde dans une solution de 0,6 L. Déterminer la vitesse volumique de la réaction, la vitesse volumique d'apparition des produits et de disparition des réactifs.

On peut dire :

$$v = \frac{v_{Zn^{2+}}}{\nu_{Zn^{2+}}} = \frac{1}{\nu_{Zn^{2+}}} \frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = \frac{1}{V \times \nu_{Zn^{2+}}} \times \frac{dn_{Zn^{2+}}}{dt} = \frac{0,3}{0,6 \times 5} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Par ailleurs, en utilisant les coefficients stœchiométriques , on peut écrire :

$$v = \frac{v_{Zn^{2+}}}{\nu_{Zn^{2+}}} = \frac{v_{NO}}{\nu_{NO}} = \frac{v_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} = \frac{v_{Zn}}{\nu_{Zn}} = \frac{v_{NO_3{}^-}}{\nu_{NO_3{}^-}} = \frac{v_{H^+}}{\nu_{H^+}}$$

Il ne reste alors qu'à calculer :

$$v_{NO} = 3 \times v = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H_2O} = 6 \times v = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{Zn} = 5 \times v = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{NO_3{}^-} = 2 \times v = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H^+} = 12 \times v = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2) Proposer deux méthodes de suivi de cette réaction.

On peut suivre cette réaction avec des titrages à des moments différents. On peut facilement titrer le fer ou le chrome sans doute. Une autre possibilité est de faire un suivi avec une méthode instantanée du type conductimétrie ou pH-métrie.

Exercice 4: Réduction du pentaoxyde de diazote ■□□□

On étudie la réaction suivante :

$$2\,N_2O_{5(g)} = 4\,NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

1) On considère un moment où il apparait une quantité de 5,0 mol de dioxygène par seconde dans un réacteur de 10 L. Déterminer la vitesse de la réaction, la vitesse d'apparition de NO_2 et de disparition de N_2O_5.

On a par définition pour les réactifs :

$$v = -\frac{1}{\nu_{O_2}} v_{O_2}^{app} = v_{O_2}^{app}$$

Or d'après l'énoncé :

$$v_{O_2}^{app} = \frac{1}{V} \times \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{5}{10} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

D'où :

$$v = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On a donc :

$$v_{NO_2}^{app} = \nu_{NO_2} \times v = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{N_2O_5}^{disp} = \nu_{N_2O_5} \times v = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2) On étudie cette réaction aux températures $T_1 = 150^oC$ et $T_2 = 100^oC$. On obtient les constantes de vitesse suivantes :

$$k_1 = 9,20 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \qquad \text{et} \qquad k_2 = 1,70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

On peut énoncer la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

On peut l'appliquer pour les deux températures :

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \qquad \text{et} \qquad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

On a donc :

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)}$$

On en déduit alors :

$$E_a = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 5: Décomposition de l'eau oxygénée ■■□□

On étudie la décomposition de H_2O_2 en solution aqueuse catalysée par un halogénure X^-, selon le bilan :

$$H_2O_2(aq) = H_2O\,(l) + \frac{1}{2}O_2\,(g)$$

La vitesse a pour expression $v = k[H_2O_2][X^-]$. Les concentrations initiales valent $[X^-]_i = 0,833$ mol $\cdot$ L^{-1}et $[H_2O_2]_i = 1$ mol $\cdot$ L^{-1}.

1) Un litre de solution maintenue à 50°C libère au bout de 200 minutes un volume de dioxygène de 672 mL à T = 0 °C et sous P = 1 bar. En déduire k à 50°C.
2) On donne Ea = 65,7 kJ $\cdot$ mol^{-1}. Déterminer k à 25°C .

Exercice 6: Hydrolyse d'un dérivé halogéné ■■□□

Lors de l'étude cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane, le mélange initial est constitué de $(CH_3)_3CCl$ à la concentration $C_o = 0{,}100$ mol $\cdot$ L^{-1} en milieu eau-propanone. L'équation de la réaction est :

$$(CH_3)_3CCl\,(aq) + H_2O\,(l) = (CH_3)_3COH\,(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

On détermine, au cours du temps, les concentrations C en 2-chloro-2-méthyl-propane :

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7
C (mol $\cdot$ L^{-1})	0,100	0,085	0,075	0,066	0,057	0,048	0,042	0,036

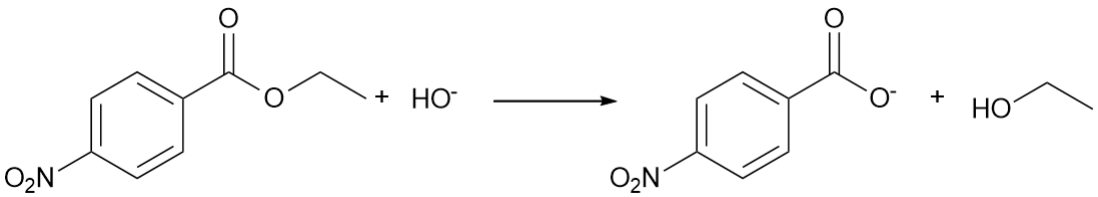
En notant p l'ordre partiel associé au chlorométhylpropane, on peut exprimer la loi de vitesse :

$$v = kC^p$$

1) Justifier que l'eau n'intervienne pas dans la loi de vitesse.
2) Démontrer que ces mesures sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport au 2-chloro-2-méthyl-propane.
3) Calculer la constante de vitesse k et le temps de demi-vie $t_{1/2}$.

Exercice 7: Saponification du nitrobenzoate d'éthyle ■■□□

On étudie la réaction d'hydrolyse basique du nitrobenzoate d'éthyle, noté A, dont le bilan est :



La concentration en ions hydroxydes est maintenue constante grâce à une solution tampon. On mesure le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales en A.

$[A]_o$ en 10^{-2} mol $\cdot$ L^{-1}	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,75
$t_{1/2}$ en s	240	270	300	345	400	450

1) Ecrire la loi de vitesse et montrer que la vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration en nitrobenzoate d'éthyle.
2) Proposer une hypothèse pour l'ordre partiel associé au nitrobenzoate d'éthyle sans calcul.
3) Montrer alors la réponse à la question précédente avec la méthode de votre choix. Déterminer la valeur de la constante apparente de vitesse.

Exercice 8: Décomposition de l'urée ■■□□

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :

$$(NH_2)_2CO_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = 2\,NH_{(aq)}^{4+} + {CO_3}^{2-}{}_{(aq)}$$

1) Exprimer la loi de vitesse de la réaction. Justifier en particulier qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte l'eau.
2) En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction à $T_1 = 300$ K est $k_1 = 2,9 \cdot 10^{-9}$ s^{-1}. Justifier l'ordre 1 de la réaction.
3) Déterminer la relation entre la concentration C de l'urée et le temps.
4) Calculer la durée nécessaire t_1 pour décomposer 80% de l'urée à T_1.
5) Exprimer k_1 en fonction de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence A.
6) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166$ kJ $\cdot$ mol^{-1}. Calculer k_2 la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 350$ K et t_2 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
7) En présence d'une enzyme, l'uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à T_1 devient $k_1' = 3 \cdot 10^4$ s^{-1}. Déterminer le temps t_1' de décomposition de 80% de l'urée. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?
8) Donner l'expression de l'énergie d'activation E_a' en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de E_a'.
9) Déterminer la température à laquelle la réaction devrait se dérouler sans uréase pour être aussi rapide qu'avec uréase à T_1.

Exercice 9: Action de radicaux hydroxyle sur l'éthanal ■■□□

On étudie la réaction suivante à 298K :

$$CH_3CHO_{(aq)} + HO^{\bullet}{}_{(aq)} = CH_3CO^{\bullet}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Dans une première expérience, l'éthanal est introduit à la concentration de $3,3 \times 10^{-7}$ mol $\cdot$ L^{-1}. Cette concentration, bien que faible, reste très supérieure à la concentration en radical hydroxyle. On mesure les données suivantes :

t (ms)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
$\frac{[HO^{\bullet}]}{[HO^{\bullet}]_o}$	1	0,55	0,31	0,16	0,09	0,05	0,03	0,01

Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec des valeurs de concentration en éthanal différentes. La mesure d'une grandeur k_{app} est alors reportée dans le tableau suivant :

$[CH_3CHO]_o$ (10^{-7} mol $\cdot$ L^{-1})	1,2	2,4	4,0	5,1
k_{app} (10^3 s^{-1})	1,12	2,10	3,65	4,50

1) Exprimer la loi de vitesse de cette réaction. Justifier que la dépendance vis-à-vis d'un réactif peut être négligée et définir alors la grandeur k_{app}.
2) Montrer que l'ordre partiel par rapport aux radicaux hydroxyle vaut 1 et déterminer k_{app} pour la première expérience.
3) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'éthanal ainsi que la constante cinétique k de la réaction.

Exercice 10: Cinétique de la réaction entre les ions bromure et bromate ■■■□

En solution aqueuse acide, la réaction entre les ions bromure et les ions bromate produit du dibrome selon l'équation :

$$5\,Br^-_{(aq)} + {BrO_3}^-{}_{(aq)} + H^+_{(aq)} = 3\,Br_{2(aq)} + 3\,H_2O_{(l)}$$

On suppose alors la loi de vitesse suivante :

$$v = k[{BrO_3}^-]^p[Br^-]^q[H^+]^r$$

On se propose de déterminer les ordres partiels p,q et r à partir des différentes expériences suivantes.

Première étude

On réalise des expériences à 0°C avec les concentrations initiales suivantes :

$[{BrO_3}^-]_o = 1,00 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} $[Br^-]_o = 0,143$ mol · L^{-1} $[H^+]_o = 0,100$ mol · L^{-1}

On obtient les résultats dans le tableau suivant :

Temps (s)	0	150	300	450	900	1800	3600
$[{BrO_3}^-]$ ($\times 10^{-4}$ mol · L^{-1})	10,0	9,42	8,87	8,36	6,99	4,89	2,39

1) Comparer la concentration en ions bromates aux deux autres concentrations. Indiquer l'approximation que l'on peut déduire.
2) Tracer les trois courbes $[{BrO_3}^-] = f(t)$, $ln\left([{BrO_3}^-]\right) = f(t)$ et $\frac{1}{[{BrO_3}^-]} = f(t)$. En déduire que l'ordre de la réaction par rapport aux ions bromate est égal à 1.

Deuxième étude

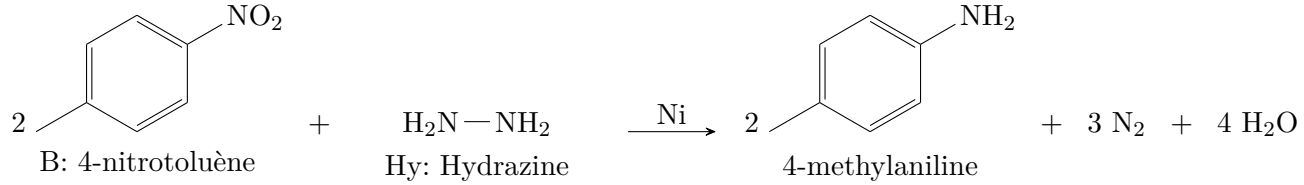
Trois autres expériences, réalisées à la même températures 0°C, ont donné les résultats suivants :

	$[{BrO_3}^-]_o$ (mol · L^{-1})	$[Br^-]_o$ (mol · L^{-1})	$[H^+]_o$ (mol · L^{-1})	Vitesse initiale v_o (mol · L^{-1} · s^{-1})
1	0,136	0,108	0,100	4,08 $\times 10^{-5}$
2	0,136	0,143	0,100	5,41 $\times 10^{-5}$
3	0,136	0,108	0,120	5,88 $\times 10^{-5}$

3) En déduire que l'ordre initial par rapport aux ions bromure est égal à 1.
4) En déduire que l'ordre initial par rapport aux ions H^+ est égal à 2.
5) Calculer la constante de vitesse à 0°C.

Exercice 11: Synthèse de la 4-méthylaniline ■■□□

En solution hydroalcoolique, le 4-nitrotoluène (ou para-nitrotoluène) réagit avec l'hydrazine et se transforme en 4-méthylaniline (ou paratoluidine). L'équation de la réaction est :



B: 4-nitrotoluène Hy: Hydrazine 4-methylaniline

1) En notant p l'ordre partiel de la réaction par rapport au 4 nitro-toluène B et q l'ordre partiel par rapport à l'hydrazine Hy, exprimer la loi de vitesse volumique de la réaction à la date t en fonction de la constante de vitesse k et des concentrations molaires $[B]_t$ et $[Hy]_t$ à la date t.
2) Citer les paramètres qui peuvent influer sur la valeur de la constante k.

Cette réaction a été étudiée par M. Goswani et M. Rahman à 298 K en solution hydro-alcoolique et en présence de 5,0 $g \cdot L^{-1}$de nickel de Raney, en choisissant les concentrations initiales suivantes :

$$[B]_o = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \qquad [Hy]_o = 11,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

3) Expliquer comment se simplifie, dans ces conditions, l'expression de v. On notera k' la constante apparente de vitesse.
4) Préciser le nom de la méthode qui a été choisie afin de déterminer un ordre partiel.
5) En faisant l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport au 4 nitro-toluène, montrer que la relation liant k', $[B]_t$ et $[B]_o$ est :

$$ln\left(\frac{[B]_t}{[B]_o}\right) = -2k't$$

Le suivi cinétique de la réaction a été fait par spectrophotométrie. A la longueur d'onde de 275 nm, seule l'espèce B absorbe et son absorbance vérifie la loi de Beer-Lambert. On note A_t l'absorbance à la date t et A_o l'absorbance initiale.

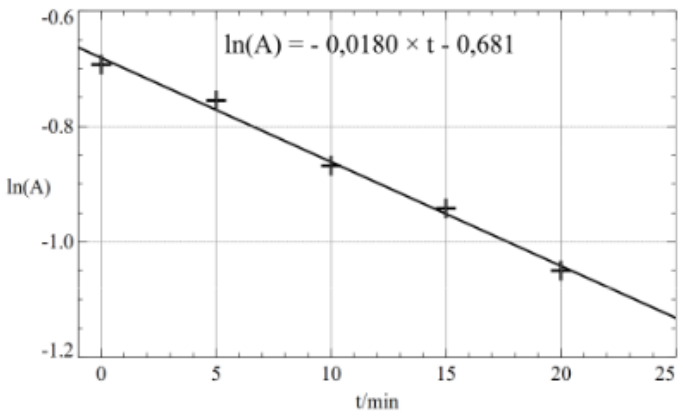
6) Ecrire la relation issue de la loi de Beer-Lambert qui unit la concentration $[B]_t$ et l'absorbance A_t. En déduire une relation entre A_t, A_0, k' et t.
7) Montrer que la courbe représentée en annexe 1 permet de confirmer l'ordre 1 par rapport à B. Déterminer la valeur de la constante apparente de vitesse k' pour les conditions expérimentales choisies.

D'autres expériences ont permis de déterminer des valeurs de la constante apparente de vitesse k' à différentes température, en solution alcoolique et en présence de 5,0 $g \cdot L^{-1}$de nickel de Raney, avec les concentrations initiales suivantes :

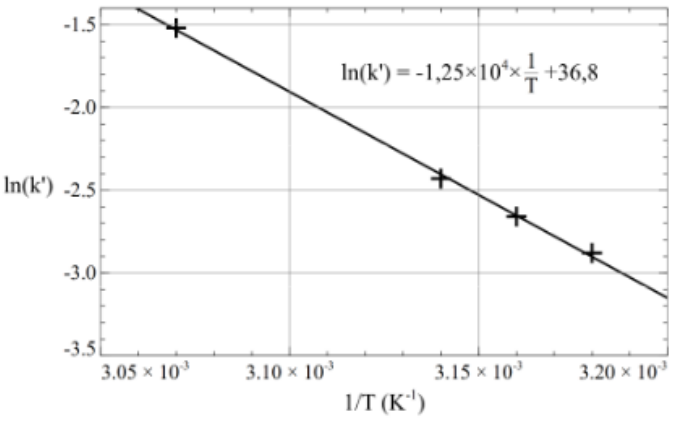
$$[B]_o = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \qquad [Hy]_o = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

En annexe 2 figure la courbe $ln(k') = f\left(\frac{1}{T}\right)$ où T est la température absolue en Kelvin.

8) Rappeler la relation liant la constante de vitesse k' et la température T (on notera E_a l'énergie d'activation).
9) Déduire de la courbe en annexe 2 la valeur de l'énergie d'activation.



(a) Annexe 1



(b) Annexe 2

Exercice 12: L'âge du vin ■■■□

L'âge de l'eau ou du vin est généralement déterminé par la mesure de la quantité d'isotope radioactif (tritium ^3_1H noté T) qu'ils contiennent. Dans la nature, la quantité de tritium dans l'eau est à peu près constante car la décroissance radioactive, qui se produit avec un temps de demi-vie égal à 12,32 ans, est compensée par la formation de tritium dans la vapeur d'eau dans la haute atmosphère, sous l'effet du rayonnement cosmique. La réaction de formation n'a cependant pas lieu dans un récipient fermé et seule la réaction de désintégration du tritium (d'ordre 1) a lieu. Déterminer l'age d'un vin qui ne contient plus que 20 % du tritium normalement présent dans l'eau.

Exercice 13: Cinétique en phase gazeuse ■■■□

On étudie par mesure de la pression totale à T et V constants la réaction, supposée quantitative, en phase gazeuse à T = 280 °C. L'équation de la réaction et les mesures sont données ci-dessous.

$$SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$$

t (min)	60	120	180	240	$+\infty$
P (mmHg)	356	404	442	472	594

1) Préciser ce qu'est le $t = +\infty$ et comment on peut le mesurer.
2) Exprimer P_o en fonction de P_∞ et $P_{SO_2Cl_2,t}$ en fonction de P et de P_∞.
3) Montrer alors que, sous l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 :

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

4) En déduire que la réaction est d'ordre 1 et calculer sa constante de vitesse.

Exercice 14: Décomposition du pentaoxyde d'azote ■■■□

On réalise l'étude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 en solution dans CCl_4 à 45°C. On a pu déterminer la vitesse volumique v_i à l'instant initial de la réaction en fonction de la concentration C en N_2O_5.

v_o ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$
C ($mol \cdot L^{-1}$)	2,33	1,50	1,11	0,64	0,37

1) Proposer une méthode pour déterminer la vitesse initiale v_o.
2) Déterminer graphiquement l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

Exercice 15: Décomposition de l'éthanal ■■■□

On considère la réaction : $CH_3CHO = CH_4 + CO$, en phase gazeuse à 520°.

1) Relier la cinétique d'une réaction avec la température. Si possible, proposez une interprétation microscopique.
2) Montrer que dans un réacteur isochore isotherme, la pression varie au cours de la réaction.
3) Donner l'expression de la pression partielle en ethanal en fonction de l'avancement et en déduire l'expression de la pression totale en fonction de la pression partielle en éthanal et de la pression initiale dans le réacteur.
4) On donne l'évolution de la pression totale en fonction du temps pour un système dont l'état initial est composé d'éthanal pur à 520 °C sous 0,477 bar.

Temps (s)	42	105	242	480	840	1440
Pression totale (bar)	0,522	0,575	0,654	0,733	0,799	0,851

Montrer que la réaction est d'ordre 2.

Exercice 16: Utilisation du tiers-temps de réaction ■■■□

On étudie, à 560 K, la réaction en phase gazeuse dans une enceinte isochore :

$$CH_3I(g) + HI(g) = CH_4(g) + I_2(g)$$

On réalise des expériences à partir de différents mélanges équimolaires en iodométhane et en iodure d'hydrogène et on détermine le temps pour lequel il reste un tiers de HI, noté $t_{1/3}$. On donne dans le tableau suivant la mesure de $t_{1/3}$ en fonction de la pression initiale, notée P_i.

P_i (bar)	0,24	0,51	1,00	2,04
$t_{1/3}$ (s)	803	402	196	100

Déterminer l'ordre global et la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 17: Réaction de la chlorhydrine ■■■□

On considère la réaction de la chlorhydrine, notée C, avec l'ion hydroxyde qui conduit à un époxyde, noté E :

$$C + HO^- = E + Cl^- + H_2O$$

Cette réaction se déroule dans un milieu tamponné, c'est-à-dire à pH constant. Ainsi les concentrations en ion hydroxyde et hydroxoniums sont constants. Pour l'étudier, on mesure la concentration en chlore en fonction du temps. L'expérience est menée à partir d'une concentration initiale en chlorhydrine de $6,86 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Temps (min)	0	180	380	480	1140	1260
$[Cl^-]$ ($mmol \cdot L^{-1}$)	0	1,15	2,10	2,70	4,88	5,21

1) Déterminer l'ordre partiel en chlorhydrine.
2) Déterminer la constante cinétique apparente de la réaction.
3) Proposer une façon d'obtenir les résultats expérimentaux du tableau proposé.

Exercice 18: Hydrochloration ■■■□

On considère la réaction suivante :

$$C_6H_{10} + HCl = C_6H_{11}Cl$$

On donne le résultats d'un certain nombre d'expériences dans le tableau ci-dessous.

Expérience	Concentration initiale en C_6H_{10} ($mol \cdot L^{-1}$)	Concentration initiale en HCl ($mol \cdot L^{-1}$)	Vitesse initiale ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
1	0,587	0,285	30,8
2	0,587	0,336	40,2
3	0,587	0,410	59,8
4	0,587	0,560	111,6
5	0,391	0,560	74,3
6	0,196	0,560	37,2

A partir de ces expériences, déterminer les ordres partiels en chacun des réactifs, l'ordre global puis la constante de réaction.

Exercice 19: Formation de cyanhydrine ■■■□

On étudie la cinétique de formation de la cyanhydrine à partir de l'acide cyanhydrique selon la réaction suivante :

$$HCN_{(aq)} + CH_3CHO_{(aq)} = CH_3CH(OH)CN_{(aq)}$$

Le milieu est tamponné à pH = 4,2 et la température fixée à 298 K. On note C_o la concentration initiale en acide cyanhydrique et C'_o la concentration initiale en éthanal. On mesure les résultats suivants :

Expérience	1	2	3	4	5
C_o ($mol \cdot L^{-1}$)	0,20	0,10	0,05	0,10	0,10
C'_o ($mol \cdot L^{-1}$)	0,01	0,10	0,05	0,005	0,001
$t_{1/2}$ (s)	660	1900	3800	1320	1320

Déterminer l'ordre partiel selon chaque réactif ainsi que la constante de réaction.

Exercice 20: Cinétique de formation d'un complexe ■■■□

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de complexation suivante :

$$Cr^{3+}(aq) + H_2Y^{2-}(aq) = [CrHY](aq) + H^+(aq)$$

On admet que la vitesse de la réaction est du type :

$$v = k[Cr^{3+}]^{\alpha}[H_2Y^{2-}]^{\beta}[H^+]^{\gamma}$$

La réaction étudiée est supposée quantitative. On veut déterminer les trois ordres partiels ainsi que la constante cinétique de la réaction. Pour cela, on procède par spectrophotométrie avec une étude à la longueur d'onde de 540 nm. On précise qu'à cette longueur d'onde, seules les espèces Cr^{3+} et HCrY absorbent avec les coefficients d'absorption molaires respectifs notés ϵ_1 et ϵ_2.

1) On réalise une première expérience à un pH fixé à 5 avec des concentrations initiales $[Cr^{3+}]_o = 0,0030$ $mol \cdot L^{-1}$et $[H_2Y^{2-}]_o = 0,300$ $mol \cdot L^{-1}$. On obtient les mesures suivantes :

t (min)	0	5	10	25	40	60	$+\infty$
A	0,056	0,220	0,360	0,660	0,830	0,960	1,080

   a) Exprimer l'absorbance initiale A_o, l'absorbance finale A_∞ et l'absorbance à tout instant $A(t)$ en fonction éventuellement de l'avancement volumique x, des concentrations initiales et des coefficients d'absorptions molaires.

   b) Montrer que, dans l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport aux ions chrome, on a :

$$ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty - A_o}\right) = -k_{app}t$$

   Préciser l'expression de k_{app}.

   c) Montrer que $\alpha = 1$ et déterminer la constante cinétique apparente pour cette expérience.

2) D'autres expériences suivant le même déroulé et la même exploitation ont donné les résultats suivants :

Expérience	2	3	4	5
pH	4,6	5,2	5,2	4,8
$[H_2Y^{2-}]_o$	0,300	0,300	0,150	0,150
k_{app} (min^{-1})	0,014	0,057	0,028	0,011

   Déduire de ces expériences les valeurs de β, de γ et la valeur de la constante de vitesse de la réaction. Commenter en particulier la valeur de γ.

Exercice 21: Datation au strontium ■■■■

Dans la nature, le rubidium $^{87}_{37}$Rb se désintègre spontanément pour former du strontium $^{87}_{38}$Sr. Il s'agit d'une désintégration radioactive et dans ce cadre, le temps de demi-réaction est nommé temps de demi-vie ou période radioactive, notée T, et vaut 50 gigaannées pour le rubidium étudié. Cette réaction peut être utilisée pour dater des roches à l'échelle géologique. Parmi les isotopes du strontium, on en considère deux : $^{86}_{38}$Sr et $^{87}_{38}$Sr. On notera respectivement $N_1(t)$, $N_2(t)$ et $N_3(t)$ le nombre des atomes de $^{87}_{37}$Rb, $^{87}_{38}$Sr et $^{86}_{38}$Sr. La date t = 0 correspond à la formation de la roche. La réaction étudiée est d'ordre 1.

1) Donner la composition des trois noyaux étudiés.
2) En déduire l'équation de la réaction qui se produit dans les roches en précisant les isotopes mis en jeu. En particulier, identifier la particule émise et préciser le type de réaction.
3) Montrer que :
$$A = \frac{N_2(0)}{N_3(0)} + B\left(e^{\frac{tln2}{T}} - 1\right)$$
où $A = \frac{N_2(t)}{N_3(0)}$ et $B = \frac{N_1(t)}{N_3(0)}$.
4) A et B peuvent être déterminés en laboratoire par spectroscopie de masse. Plus précisément, les roches étudiées ne se sont pas formées de manière homogène. Ainsi, lors de la formation il n'y avait pas les fractions de rubidium et de strontium. Des milliers d'années plus tard, à la date t, les fractions entre rubidium et strontium reflètent les fractions initiales, qui étaient différentes. Donc le couple de valeur (A,B) varie d'un échantillon à l'autre de la même roche. Proposer une méthode de datation de la roche étudiée.

Exercice 22: Equilibre céto-énolique ■■■■

Comme ce sera vu par la suite, la fonction cétone, notée C, est en équilibre avec la fonction dite *énol*, notée E. On étudie cet équilibre à température fixée et sous catalyse acide selon le bilan :

$$\mathrm{E} \underset{\mathrm{k_{-1}}}{\overset{\mathrm{k_1}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C}$$

Les cinétiques des réactions en sens direct et indirect sont toutes les deux supposées d'ordre 1. On appelle τ le taux d'avancement de la réaction dans le sens indirect. On notera respectivement τ_o et τ_f les taux d'avancement de l'état initial et final. Les mesures donnent les résultats suivants :

t (min)	0	10	15	26	50	300	600
τ	1	0,85	0,67	0,51	0,28	0,070	0,070

1) Préciser la nature (équilibre ou non) de l'état initial et final du système et déterminer leur composition.
2) Établir la relation :
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1-\tau_f}{\tau_f}$$
3) Justifier que :
$$\frac{d[C]}{dt} = v_1 - v_{-1}$$
4) En déduire que :
$$ln\left(\frac{\tau - \tau_f}{\tau_o - \tau_f}\right) = -(k_1 + k_{-1})t$$
5) En déduire finalement que les ordres supposés pour les deux sens de la réaction sont les bons et les valeurs de k_1 et k_{-1}.