**Exercices d'application**

Exercice d'application n°1 : On considère la réaction suivante : ClO-(aq) → 1/3 ClO3-(aq) + 2/3 Cl- (aq).

Elle suit une cinétique du second ordre par rapport au réactif : v = - d[ClO-]/dt = k [ClO-]².

Une étude expérimentale a donné : k = 3,1.10-3 mol-1.L.s-1 à T = 343 K et Ea = 47 kJ.mol-1. Calculer k à 363 K.

Exercice d'application n°2 : On considère la réaction suivante : 2N2O5(g) → 4 NO2(g) + O2(g)

Elle suit une cinétique du premier ordre par rapport au réactif : v = k [N2O5]

Déterminer la valeur de l'énergie d'activation Ea de cette réaction à l'aide des données expérimentales rassemblées dans le tableau ci-contre.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| t(°C) | 25 | 35 | 55 | 65 |
| k(s-1) | 1,72 | 6,65 | 75 | 240 |

Exercice d'application n°3 : On étudie la réduction des ions peroxodisulfates dans l'eau (réaction supposée totale) :

S2O82-+ H2O → 2SO42- + (1/2)O2 + 2H+

L'eau, solvant, n'intervient pas dans la loi de vitesse : v = k [S2O82-]p On suit l'évolution de la concentration en ions peroxodisulfates au cours de la réaction, à 80°C, avec [S2O82- ]0 = 10 mmol.L-1. Les résultats sont rassemblés ci-dessous

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **t (min)** | 50 | 100 | 150 | 200 |
| **[S2O82-](mmol.L-1)** | 7,80 | 6,05 | 4,72 | 3,68 |

1. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.
2. Déterminer la valeur de la constante k de la réaction.

Exercice d'application n°4 :

k

On étudie une réaction d'isomérisation thermique en phase gazeuse, symbolisée par l'équation : E → A

Une série d'expériences, dans un réacteur de volume constant, maintenu à la température de 451 K, a permis de déterminer le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **103.[E]0 (mol.m-3)** | 2,66 | 3,24 | 4,03 | 4,87 |
| **t1/2 (s)** | 877 | 876 | 878 | 877 |

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

Exercice d'application n°5 : On étudie la pyrolyse du méthoxyméthane (noté A) à 504°C : A(g) → produits de décomposition. On suppose que cette réaction admet un ordre q et a une constante de vitesse k.

1. Exprimer dPA/dt en fonction de PA.
2. La constante de vitesse relative aux pressions est notée kp. Proposer une expression de kp en fonction de k.

On a déterminé, à 504°C, la vitesse initiale de la réaction v0 pour diverses valeurs de la pression initiale pA0 en méthoxyméthane.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pA0 (kPa) | 8,55 | 13,7 | 27,6 | 39,5 | 55,3 |
| v0 (Pa.min-1) | 82,1 | 170 | 477 | 830 | 1350 |

1. Déterminer l'ordre de la réaction par rapport au méthoxyméthane et calculer kp.
2. Calculer k. Préciser son unité.

Exercice d'application 6 : On considère la réaction suivante : 2Fe3+ + Sn2+ → 2Fe2+ + Sn4+

On admet que cette réaction admet un ordre.

On mesure t1/2 pour différentes concentrations initiales en réactifs. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Expérience** | **[Fe3+]0 (mol.L-1)** | **[Sn2+]0 (mol.L-1)** | **t1/2 (s)** |
| 1 | 1 | 0,01 | 2 |
| 2 | 1 | 0,02 | 2 |
| 3 | 0,01 | 1 | 144 |
| 4 | 0,02 | 1 | 72 |

1. Quel est l'ordre partiel de la réaction par rapport à Sn2+ ? par rapport à Fe3+ ?
2. Déterminer la valeur de la constante de la réaction k.

**CORRECTION**

|  |
| --- |
| Exercice d'application n°3 : **correction**  *a) si ordre 1 :*  *-d[S2O82-]/dt = k[S2O82-] donc d[S2O82-]/[S2O82-] = -kdt donc ln([S2O82-]/[S2O82-]0) = -kt*  *vérifié si : ln(C) = f(t) est une droite (ds ce cas : pente -k)*  b) Déterminer la valeur de la constante k de la réaction.  *k = 5.10-3 min-1* |

**exercice d'application 6 . Corrigé :**

1. *Ordre 1 par rapport à Sn2+ car t1/2 indépendant de la concentration.*

*Ordre 2 par rapport à Fe3+*

1. *V = k[Fe3+]p[Sn2+] = kapp[Sn2+] (exp 1 ou 2)*

t1/2 *= ln(2)/kapp  donc kapp = 0,35 s-1*

*1/(2kC0) = t1/2 (exp 3 ou 4) (attention oubli du coef stoech!)*

*Or [Fe3+] = [Fe3+]0 = 1 mol.L-1 donc k = kapp = 0,35 SI (unité inconnue si p inconnu).*