|  |
| --- |
| **TD de chimie n°8 : Cinétique des réactions simples** |

***TD : exercices 3 – 6 – 7 – 9 – 11 – 13***

|  |  |
| --- | --- |
| **Notions et contenus** | **Capacités exigibles** |
| Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.  Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.  Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.  Temps de demi-réaction.  Temps de demi-vie d’un nucléide radioactif. | Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de disparition d’un réactif ou de formation d’un produit.  Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.  Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.  Déterminer un ordre de réaction à l’aide de la méthode différentielle ou à l’aide des temps de demi-réaction.  Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. |
| Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation | Déterminer la valeur de l’énergie d’activation d’une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures. |

Donnée : Les gaz seront supposés parfaits, constante des gaz parfaits : *R = 8,314 J.mol-1.K-1*

**Exercice 1 : Vitesse de réaction**

On étudie la vitesse de la réaction : Fe3+ + I- → Fe2+ + ½ I2 , réalisée en solution, à volume constant. Pour cela, on mesure x = [Fe2+] au cours du temps et à 25°C. On trouve :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t(s)** | 99 | 217 | 321 | 471 | 587 |
| **105 x (mol.L-1)** | 22 | 46 | 65 | 91 | 109 |

1. Soit v la vitesse de réaction. Donner l'expression de la vitesse de formation de chaque produit en fonction de v puis en fonction de x.
2. Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse de réaction initiale ainsi que sa valeur au bout de 400 s.

**Exercice 2 : Détermination d'une énergie d'activation**

On donne la valeur de la constante cinétique k d'une réaction à différentes températures T :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **T (°C)** | 20 | 25 | 30 | 35 |
| **k (s-1)** | 0,122 | 0,172 | 0,240 | 0,331 |

1. Quel est l'ordre de la réaction ?
2. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation EA et du facteur préexponentiel A de cette réaction.

**Exercice 3 : Pyrolyse du méthoxyméthane**

La pyrolyse du méthoxyméthane (H3COCH3 → CH4 + H2CO) admet un ordre p par rapport au méthoxyméthane et une constante de vitesse k. Cette constante de vitesse a été déterminée à plusieurs températures. Cela a conduit aux résultats suivants :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **T (°C)** | 477 | 497 | 517 | 537 |
| **k (mol-1/2.L1/2.s-1)** | 1,23.10-3 | 3,17.10-3 | 7,74.10-3 | 18,13.10-3 |

1. Quel est l'ordre de la réaction ?
2. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction et le facteur préexponentiel A de la loi d'Arrhénius.

**Exercice 4 : Détermination de l’ordre par la méthode intégrale**

La réaction d’hydrolyse du bromure de tertiobutyle est réalisée dans un solvant constitué d’un mélange de 10% d’eau et de 90% de propanone : (CH3)3C  Br + H2O  (CH3)3C  OH + HBr

Les résultats obtenus à 25°C sont les suivants :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t en heures** | 0 | 2 | 4 | 8 | 12 | 20 | 30 | 40 |
| **C en mol.L-1** | 0,100 | 0,090 | 0,080 | 0,065 | 0,052 | 0,033 | 0,019 | 0,011 |

Dans le tableau, C représente la concentration en (CH3)3CBr.

1. Évaluer approximativement le temps de demi-réaction à l’aide des valeurs fournies.
2. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du premier ordre par rapport au bromure de tertiobutyle et calculer la constante de vitesse.
3. Dans les mêmes conditions mais à 50°C, le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Calculer la constante de vitesse à cette température.
4. En déduire l’énergie d’activation.

**Exercice 5 : Détermination de l’ordre par l’utilisation des temps de demi – réaction**

On étudie la réaction : C2H5I + OH  C2H5OH + I.

En partant de concentrations initiales identiques C0 en dérivé halogéné et en hydroxyde de sodium, les temps de demi–réaction, mesurés à T1 = 298 K pour différentes valeurs de C0, sont les suivants :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **C0 en mol.L-1** | 0,010 | 0,025 | 0,050 | 0,075 | 0,100 |
| **t1/2 en min** | 1110 | 445 | 220 | 150 | 110 |

1. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du second ordre. Calculer la constante de vitesse à 298 K.
2. L’énergie d’activation de la réaction est Ea = 89 kJ.mol-1. Calculer la constante de vitesse à 60°C et en déduire le temps de demi–réaction pour C0 = 0,05 mol.L-1.

**Exercice 6 : Détermination de l’ordre par la méthode de la vitesse initiale**

Le chlorure d'hydrogène ***B*** s'additionne sur le cyclohexène ***A*** en donnant le chlorocyclohexane ***C*** selon la réaction d'équation - bilan : C6H10 + HCl  C6H11Cl (ou : ***A*** + ***B***  ***C*** )

La chromatographie en phase gazeuse permet de connaître à tout instant les proportions relatives en cyclohexène ***A*** et chlorocyclohexane ***C***, et par conséquent d'étudier la cinétique de cette réaction. Le tableau ci-dessous rassemble les diverses valeurs de la vitesse initiale ***vo*** mesurée en fonction des concentrations initiales ***a*** et ***b*** des réactifs ***A*** et ***B*** lors d'une série d'expériences effectuées à 25°C, le volume réactionnel étant maintenu constant.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Expérience | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ***a*** (mol.L-1) | 0,587 | 0,587 | 0,587 | 0,587 | 0,391 | 0,196 |
| ***b*** (mol.L-1) | 0,294 | 0,336 | 0,410 | 0,560 | 0,560 | 0,560 |
| **109.*vo***(mol.L-1.s-1) | 30,8 | 40,2 | 59,8 | 111,6 | 74,3 | 37,2 |

1. Décrire brièvement le principe de la détermination de la vitesse initiale ***vo*** d'une réaction.
2. Déterminer l'ordre partiel ***p*** de la réaction par rapport au cyclohexène ***A***.
3. Quel est l'ordre partiel ***q*** de la réaction par rapport au chlorure d'hydrogène ***B*** ?
4. Quel est l'ordre global de cette réaction d'addition ?
5. Déterminer k.

**Exercice 7 : Hydrolyse du 1-bromo-1-phényléthane (noté A). Suivi conductimétrique**

On étudie la réaction suivante, supposée totale : A(aq) + H2O(l) → B(aq) + H+(aq) + Br-(aq)

Sa cinétique est suivie par conductimétrie.

On introduit 0,010 mole de A dans 100 mL d'eau distillée à t = 0, dans un thermostat à 25°C. Soit  la conductivité de la solution à t,  à t. Soit C0 la concentration de A à t = 0, C à t.

1. Justifier succinctement que la cinétique peut être suivie par mesure de la conductivité de la solution.
2. Que peut-on dire du rôle de l'eau sur la cinétique ?
3. Exprimer et  en fonction de C0, C, H+ et Br-.
4. Montrer que le tracé de permet de vérifier un ordre 1 pour cette réaction.
5. On relève les points expérimentaux suivants :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Temps (s)** | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 | 135 |
| ** (mS.cm-1)** | 0,0313 | 0,0613 | 0,0888 | 0,1163 | 0,1513 | 0,1763 | 0,2063 | 0,2313 | 0,2613 | 0,2863 |

On mesure  = 1,6692 mS.cm-1

* 1. Ces résultats expérimentaux sont-ils en accord avec un ordre 1 par rapport à A ?
  2. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

**Exercice 8 : Décomposition d'un peroxyde en phase gazeuse – Suivi manométrique**

On considère, en phase gazeuse, la décomposition du peroxyde de ditertiobutyle :

(CH3)3C - O - O - C(CH3)3  2 CH3 - CO - CH3 + C2H6

Une masse déterminée de réactif est enfermée à température constante dans un réacteur isochore (c’est à dire de volume constant) et on suit les variations de pression en fonction du temps.

1. Établir la relation entre la concentration initiale ***C0*** et la pression initiale ***P0***, puis entre la concentration en peroxyde à l'instant t et la pression totale ***P*** à l'instant t (il faudra faire intervenir la constante des gaz parfaits et la température **T**).
2. Dans l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre, montrer que la loi de vitesse s'écrit :

.

1. Les résultats suivants ont été obtenus à la température de 147°C :

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t en minutes** | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 |
| ***P* en hectopascals** | 250 | 272 | 293 | 332 | 368 | 431 |

Montrer que ces résultats vérifient une cinétique du premier ordre et calculer la constante de vitesse.

**Exercice 9 : Un peu de pression**

Dans un réacteur de volume constant V, on introduit de l'éthanal pur qui se décompose en phase gazeuse selon la réaction totale suivante : H3CCHO(g) → CH4(g) + CO(g). Deux expériences sont réalisées :

*Première expérience :*

On se place à 518°C. Pour différentes valeurs de P0, la pression initiale en éthanal, on mesure le temps de demi-réaction correspondant. On obtient les résultats suivants :

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **P0 (hPa)** | 133 | 215 | 272 | 387 | 533 | 612 |
| **t½ (s)** | 1400 | 860 | 675 | 492 | 355 | 308 |

1. A l'aide de ces résultats, déterminer l'ordre de la réaction, ainsi que la valeur moyenne de la constante de vitesse.
2. On définit le temps de ¾ de réaction comme le temps au bout duquel 75 % du réactif initial a disparu. Donner son expression en fonction de P0, R, T et k puis en fonction de t½ uniquement.

*Deuxième expérience :*

La pression totale P du mélange gazeux, maintenu à T = 477°C, est mesurée au cours du temps.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t (min)** | 0 | 4 | 9 | 14 | 20 | 26,5 | 34 | 42,5 | 53 |
| **P (hPa)** | 283 | 297 | 312 | 326 | 340 | 354 | 368 | 382 | 397 |

1. Donner l'expression de la concentration C en éthanal en fonction de P, P0 , R et T.
2. Confirmer par la méthode intégrale la valeur de l'ordre obtenu par rapport à l'éthanal lors de la première expérience. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k. Comparer à celle trouvée pour la première expérience.
3. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

**Exercice 10 : Suivi cinétique par titrages**

En présence de perchlorure de fer jouant le rôle de catalyseur, l'eau oxygénée H2O2 en solution aqueuse se décompose suivant la réaction totale :

H2O2(aq) → H2O(l) +1/2 O2(aq).

On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction à une température T fixée.

Pour cela, on effectue sur le mélange réactionnel des prélèvements échelonnés dans le temps et on dose immédiatement H2O2(aq) restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium(K+ ; MnO4-). On opère en milieu acide (pH voisin de zéro) : MnO4- est réduit en Mn2+ par H2O2 suivant la réaction totale :

2 MnO4- + 6 H3O+ + 5 H2O2 → 5 O2 + 2 Mn2+ + 14 H2O.

À chaque essai, on opère sur VP = 10 cm3 de prélèvement et on utilise V cm3 de la solution de permanganate pour doser l'eau oxygénée restante. On désigne par C0 la concentration initiale en H2O2 et par C1 la concentration de la solution de permanganate. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de V obtenues à différents instants t :

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (s) | 0 | 180 | 360 | 540 | 720 | 900 |
| V (cm3) | 12,3 | 9,4 | 6,1 | 4,1 | 2,9 | 2,0 |

1. Montrer que la concentration molaire volumique C en H2O2 dans le mélange réactionnel est proportionnelle au volume V de solution de permanganate versé à l'équivalence.
2. On postule un ordre 1 par rapport à H2O2 ; établir la relation existant entre le volume V à t, le volume V0 à t = 0, la constante de vitesse k et le temps t.
3. Vérifier l'ordre de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.
4. En déduire la valeur de la constante de vitesse k, à la température T et le temps de demi-réaction.

**Exercice 11 : Suivi cinétique d'une isomérisation par spectrophotométrie**

On dispose du complexe de chlorure de dichlorobiséthylènediaminecobalt (III) de formule [Co(en)2Cl2]Cl. Ce complexe existe sous forme de deux isomères notés *trans* et *cis.* On étudie ici l'isomérisation dans le méthanol du complexe *cis* en complexe *trans : cis-*[Co(en)2Cl2]Cl → *trans*-[Co(en)2Cl2]Cl

Cette réaction est supposée totale.

Pour suivre la réaction, on mesure l'absorbance de la solution à 539 nm, longueur d'onde où les deux stéréoisomères absorbent. A cette longueur d'onde, on note ecis le coefficient d'absorption molaire du stéréoisomère *cis* et etrans le coefficient d'absorption molaire du stéréoisomère *trans*.

1. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe *cis*, donner la loi horaire de la concentration en complexe *cis*.
2. Donner l'expression de l'absorbance A de la solution à n'importe quel instant, en fonction de la concentration en complexe *cis*, notée [cis], en complexe *trans*, notée [trans], des coefficients d'absorption molaire et de la longueur *l* de la cuve. Donner l'expression de A∞ de cette absorbance au bout d'un temps infini.
3. En utilisant les lois de conservation de la matière, montrer que l'on a : ln[cis] = ln(A-A∞) + Cte

Donner alors la loi horaire en fonction uniquement de la grandeur physique mesurée.

1. Une série de mesure est la suivante :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t (s)** | 300 | 810 | 1240 | 1700 | 2120 | 3110 | 3680 | ∞ |
| **A** | 0,153 | 0,143 | 0,134 | 0,126 | 0,119 | 0,105 | 0,101 | 0,027 |

Montrer par une régression linéaire bien choisie que la réaction est effectivement d'ordre 1 et calculer la constante de vitesse de la réaction.

**Exercice 12 : Cinétique de l'oxydation des ions iodure**

On réalise l'étude cinétique de l'oxydation des ions iodure I- par les ions peroxodisulfate S2O82- (oxydant puissant) en milieu aqueux. On associe à cette réaction d'oxydoréduction supposée totale, l'équation suivante : S2O82-(aq) + 2I-(aq) → 2SO42-(aq) + I2(aq)

1. **Suivi par spectrophotométrie**

Seul l'espèce I2 est colorée, elle donne à la solution une couleur jaune foncée. L'évolution de la réaction est suivie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps.

1. Énoncer la loi de Beer-Lambert pour une solution aqueuse diluée de diiode, en précisant les grandeurs introduites et leurs unités.
2. Si l'on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on en général la longueur d'onde de mesure ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?

Pour une longueur d'onde de 454 nm, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode, de concentrations connues. On obtient la courbe suivante :

1. Faire le lien entre la longueur d'onde et la couleur du diiode.
2. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifer brièvement. Calculer la pente m de la droite.

On suppose que la réaction admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodure et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxodisulfate. A l'instant initial t = 0, on mélange 25 mL d'une solution d'iodure de potassium à 0,25 mol.L-1 et 15 mL d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 6,25.10-3 mol.L-1.

1. Calculer les concentrations initales en réactifs dans le mélange, avant que ne débute la réaction.
2. Montrer que les conditions initiales permettent de déterminer l'ordre partiel n. Donner l'expression de la constante apparente de vitesse kapp.
3. Exprimer la concentration en ions peroxodisulfate à un instant t en fonction de la concentration en diiode puis en fonction de l'absorbance A de la solution.

On donne les résultats suivants :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t (min)** | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 |
| **A** | 0 | 0,35 | 0,67 | 0,94 | 1,18 |

1. Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfates (n=1) et déterminer la valeur de kapp.
2. **Méthode des vitesses initiales**

On utilise à présent la méthode des vitesses initiales pour déterminer p, l'ordre par rapport aux ions iodure. Par une méthode que l'on n'exposera pas, il est possible de mesurer la vitesse initiale v0 de cette réaction. On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en I- et S2O82-. Les résultats sont les suivants :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **N°** | **[S2O82-]0 (mol.L-1)** | **[I-]0 (mol.L-1)** | **v0 (mol.L-1.s-1)** |
| 1 | 0,100 | 0,025 | 1,26.10-4 |
| 2 | 0,100 | 0,100 | 5,00.10-4 |
| 3 | 0,025 | 0,100 | 1,24.10-4 |

1. Déterminer p l'ordre partiel par rapport à I-.
2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction en exploitant l'ensemble des expériences afin de diminuer l'incertitude expérimentale.

**Exercice 13 : Inversion du saccharose (ENSTIM 2008)**

Le saccharose est constitué d’une molécule de glucose et d’une molécule de fructose reliées entre elles. En présence d’eau et d’acide, la liaison se rompt. L’équation de la réaction est schématisée ci-après :

C12H22O11 (saccharose) + H2O = glucose (C6H12O6) + fructose (C6H12O6).

Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont notés [a]G, [a]F et [a]S, respectivement pour le glucose, le fructose et le saccharose, d’unités °.dm-1.g-1.L. Le volume de la solution est constant.

On rappelle la loi de Biot : . Les concentrations *Ci* sont données en g.L-1, la longueur de la cuve en dm et l’angle  en degré.

1. Établir l’expression du pouvoir rotatoire total de la solution de saccharose noté  en fonction des pouvoirs rotatoires spécifiques des espèces mises en jeu dans cette réaction, de leurs concentrations et de la longueur de la cuve notée .
2. On suppose que la réaction admet un ordre 1 par rapport au saccharose. On appelle *x* l’avancement volumique de la réaction exprimé en mol.L-1, *co* la concentration initiale en saccharose exprimée en mol.L-1 et *k* la constante cinétique. Établir une équation différentielle en *x*.
3. On appelle *MS* la masse molaire du saccharose et *MFG* la masse molaire du fructose ou du glucose (elles sont égales). Donner les relations entre les concentrations *ci* exprimées en mol.L-1 et les *Ci* en g.L-1.
4. On appelle : a0 le pouvoir rotatoire initial de la solution, at, sa valeur à l’instant *t* et a∞, au bout d’un temps infini en considérant la réaction comme totale. Monter que la résolution de l’équation différentielle précédente permet d’obtenir la relation suivante : 

**Exercice 14 : Étude cinétique de la mutarotation du D-glucose (Centrale-Supélec 2007)**

Le glucose naturel (ou D-glucose) existe sous deux formes différentes : le a-D-glucose et b-D-glucose, toutes deux optiquement actives. Ces deux formes s'isomérisent en solution aqueuse selon l''équilibre :

k1

k-1

b-D-glucose

a-D-glucose

On veut étudier la cinétique de cette réaction en solution aqueuse diluée. Pour cela, on réalise une solution de D-glucose de concentration *c*. On suppose qu'initialement, le D-glucose est entièrement sous la forme d’a-D-glucose. On note x l’avancement volumique de la réaction et on définit le taux d'avancement t par t = x/*c*.

1. Par un traitement hors de votre programme, on peut montrer que le taux d'avancement t est régi par l'équation différentielle suivante : dt/dt +(k1+k-1)t = k1. Montrer que t = t∞(1 – exp(-(k1+k-1)t) est solution de cette équation différentielle. Donner l'expression de t∞. Justifier la notation t∞.

La cinétique est suivie expérimentalement en mesurant au cours du temps l’évolution du pouvoir rotatoire q de la solution.

1. Rappeler la loi de Biot en précisant la signification et l'unité de chaque terme.
2. On note respectivement q, q0 et q∞ les valeurs du pouvoir rotatoire de la solution à un instant t, à l’instant initial et quand le mélange n’évolue plus.

Exprimer le rapport (q∞– q)/( q∞– q0) en fonction de t∞ et de t.

En déduire une méthode d’étude de la cinétique de la réaction à partir des mesures de l’évolution de q au cours du temps.

On fait les mesures suivantes :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t(s) | 0 | 120 | 240 | 300 | 370 | 520 | 650 | 850 | 1020 | ∞ |
| q (° ) | 40,6 | 34,5 | 30,6 | 28,9 | 27,4 | 24,6 | 23,3 | 21,4 | 20,5 | 19 |

1. Montrer que ces résultats sont en accord avec l'expression de t proposée à la question 1.
2. En déduire une valeur approchée de la somme k1 + k–1.

**Éléments de réponse**

**Exercice 1**

1) vF(Fe2+) = d[Fe2+]/dt = v = dx/dt ; vF(I2) = (1/2) v = (1/2) dx/dt

2) Graphiquement, on utilise les valeurs des accroissements pour calculer les dérivés :

v (t=0s) = dx/dt (t=0s) ≈ (x(99s) – x(0s)) / (99-0) = 2,2.10-6 mol.L-1.s-1

v (t=400s) = dx/dt (t=400s) ≈ (x(471s) – x(321s)) / (471-321) = 1,7.10-6 mol.L-1.s-1

**Exercice 2**

1. La réaction est d’ordre 1 car la constante cinétique k s’exprime en s–1.
2. Pour determiner A et EA, il faut utiliser le point méthode n°1 du II.2 :

* Prendre le logarithme de chaque membre de la loi d’Arrhénius.
* Tracer la courbe lnk = f(1/T).

La courbe lnk = f(1/T) est une droite d’equation y = –6005,9x + 18,394.

* Déterminer les valeurs de A et de EA grâce aux valeurs du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine.

- EA / R = - 6005,9 et ln A = 18,394 => Ea = 50 kJ.mol–1 et A = 9,7.107 s–1

Remarques :

* T est exprimée en °C → convertir T en Kelvins lorsqu’on trace la droite ln(k) = f(1/T).
* Veiller à exprimer le résultat avec un nombre de chiffres significatifs cohérents avec les données (2 chiffres significatifs dans ce cas).
* La droite ln(k) = f(1/T) est tracée directement sur la calculatrice qui affiche l’équation en effectuant une régression linéaire (voir cours).

**Exercice 4**

1) 12h 2) v = k[(CH3)3CBr]p (eau : solvant), régression linéaire de ln(C) = f(t) : R² = 0,99995 ; ordre p = 1 vérifié ; k(25°C) = 5,5.10-2 h-1 = 9,2.10-4 min-1 3) k(50°C) = 7,4.10-1 h-1 = 1,2.10-2 min-1 4) EA = 82 kJ.mol-1

**Exercice 5**

1) proportions stœchiométriques -> on étudie l’ordre global. Régression linéaire de t½ = f(1/C0) -> droite (R² = 0,99999) de pente 1/k = 11,1 -> ordre 2 vérifié et k(25°C) = 9,0.10-2 L.mol-1.min-1

2) k(60°C) = 4,0 L.mol-1.min-1; t½ = 5,0 min.

**Exercice 8**

1) P0 = C0RT ; soit x l'avancement volumique de la réaction : P = (C0 + 2x)RT et [peroxyde] = C0 – x ; après calculs, on obtient : [peroxyde] = (3P0-P)/2RT

2) il suffit d’écrire que la relation à vérifier est : ln ([peroxyde]/C0) = -kt (voir cours) puis remplacer

3) par régression linéaire, on obtient : R² = 0.999997 -> ordre 1 vérifié ; k = 9,0.10-3 min-1.

**Exercice 10**

1) écriture de la relation à l’équivalence → C(t) = 5C1V(t) /(2Vp) 2) ln(C/C0) = ln(V/V0) = -kt

3) On trace ln(V) = f(t), on obtient : R² = 0,9975 > 0,99 → ordre 1 vérifié 4) k = 2,1.10-3 s-1 ;

t1/2 = 3,4.102 s.

**Exercice 12**

1) voir cours 2)On se place à la longueur d’onde 0 du maximum d’absorption.Il faut tracer le spectre d’absorption pour déterminer 0. 3) Les radiations observées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée. 4) Si la loi de Beer-Lambert est vérifiée, l’absorbance A est proportionnelle à la concentration de diiode. Cela est confirmé expérimentalement : droite passant par l'origine.

5) [I-]0 = (25\*0,250)/(25+15) = 0,156 mol.L-1 ; [S2O82-]0 = (15\*6,25.10-3)/(25+15) = 2,34.10-3 mol.L-1.

6) La concentration des ions iodures est nettement supérieure à la concentration des ions peroxodisulfates ; il y a dégénérescence de l’ordre par rapport aux ions iodures. On a : v = kapp.[S2O82-]n avec kapp = k.[I-]0p

7) [S2O82-](t) = [S2O82-]0 – x = [S2O82-]0 – [I2]t = [S2O82-]0 - A/m avec m = 1250 mol-1.L (cf question 4)

8) On intègre l’équa diff :On obtient : Ln[S2O82-]t = Ln[S2O82-]0 – kapp.t

En traçant Ln[S2O82-]t = f(t), on doit obtenir une droite.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Temps (min) | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 |
| [S2O82-]t.103 | 2,34 | 2,06 | 1,80 | 1,59 | 1,40 |
| ln[S2O82-]t | -6,06 | -6,19 | -6,32 | -6,44 | -6,57 |

Par rég lin, on obtient une droite : ordre 1 vérifié. L’opposé de la pente de la droite vaut kapp = 3,18.10-2 min-1

9) calcul du quotient des v0 pour les exp 1 et 2 → ordre 1 par rapport à I- (p = 1)

10) on trace v0 = f([I-]0.[S2O82-]0). Par régression linéaire, on obtient : R2 = 1 et k = 5,0.10-2 ± 0,04.10-2 L.mol-1.s-1

**Exercice 14**

1) On montre que t est solution en remplaçant dans l’équation différentielle, on obtient une condition : t∞= k1/(k1+k-1) ; t∞est la limite de tquand t tend vers +infini (valeur de tà l’équilibre)

2) voir cours

3) Il faut calculer chaque pouvoir rotatoire séparément puis calculer le rapport des différences. On obtient : (q∞– q)/( q∞– q0) = (t∞- t)/t∞ = exp(-(k1+k-1)t)

Le tracé de ln((q∞– q)/( q∞– q0)) = f(t) permettra donc de valider le modèle cinétique proposé si l’on obtient une droite. Dans ce cas, la pente vaut : -(k1+k-1)

4) R² = 0,9987 >0,99 → modèle cinétique validé 5) (k1+k-1) = 2,58.10-3 s-1