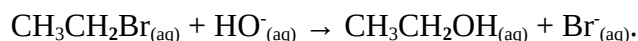


4 décembre – 18 décembre

## Préparation

Exercice 1

Soit la réaction totale des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  sur le bromo-éthane  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ , noté A, en solution aqueuse à  $25^\circ\text{C}$  :



Cette réaction admet un ordre.

On notera  $k$  la constante de vitesse et  $n$  l'ordre global ( $n = p_1 + p_2$  avec  $p_1$  et  $p_2$  les ordres partiels par rapport aux réactifs).

On réalise plusieurs expériences.

Pour chaque expérience, on évalue le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  en fonction de la concentration initiale  $[\text{A}]_0$ .

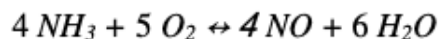
**Les réactifs sont toujours introduits en quantité égale.**

$[\text{A}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	10	25	50	75	100
$t_{1/2}$ (min)	1110	440	220	150	110

- 1) Donner l'expression de la loi de vitesse en fonction de  $k$ ,  $[\text{A}]$  et  $n$ .
- 2) A l'aide des données, déterminer l'ordre global de la réaction.
- 3) déterminer  $k$ .
- 4) Proposer une expérience permettant de déterminer les ordres partiels ( $p_1$  et  $p_2$ ).

Exercice 2

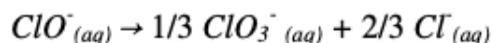
L'ammoniac peut s'oxyder ; l'équation stœchiométrique de la réaction peut s'écrire :



- 1) Exprimer la vitesse de cette réaction en fonction de  $[\text{NH}_3]$  ou  $[\text{O}_2]$  ou  $[\text{NO}]$  ou  $[\text{H}_2\text{O}]$ .
- 2) Si à un moment donné, l'ammoniac disparaît à la vitesse de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ,
  - à quelle vitesse le dioxygène disparaît-il ?
  - à quelle vitesse l'eau se forme-t-elle ?
  - quelle est, à ce moment là, la vitesse de réaction ?

### Exercice 3

Au cours du temps, l'eau de Javel perd son pouvoir nettoyant à cause de la diminution de sa concentration en ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ . Ces ions, à l'origine des propriétés oxydantes de l'eau de Javel, subissent une dismutation lente. La cinétique de cette réaction de dismutation (équation ci-dessous) est étudiée en solution aqueuse à 343 K.



L'ordre global de la réaction considérée est égal à 2.

La concentration initiale de  $\text{ClO}^-$  est égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Donner l'expression de la loi de vitesse de la réaction considérée.

2) Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration de  $\text{ClO}^-$ , celle de  $\text{ClO}_3^-$  puis celle de  $\text{Cl}^-$ .

3) Déterminer l'expression de la concentration en  $\text{ClO}^-$  en fonction du temps.

3) A 343 K, la constante de vitesse de la réaction considérée est égale à  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$ .

Calculer le temps de demi-réaction de la réaction considérée à 343 K.

4) L'énergie d'activation de la réaction considérée est égale à  $47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Calculer la constante de vitesse de la réaction considérée à 363 K.

Calculer le temps  $t_1$  nécessaire pour consommer 30 % de la quantité initiale de  $\text{ClO}^-$  à 363 K.

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

### Exercice 4

En solution dans l'éthanol, la potasse  $\text{KOH}$  est totalement dissociée. On étudie à  $20^\circ\text{C}$  sa réaction avec le 1-bromo-2-méthylpropane (noté  $\text{RBr}$ ) qui conduit au 2-méthylpropan-1-ol (noté  $\text{ROH}$ ) par substitution.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :  $\text{RBr} + \text{HO}^- = \text{ROH} + \text{Br}^-$ .

2) Définir le temps de demi-réaction. Dans le cas d'une réaction d'ordre  $n$ , puis 1 et 2, exprimer  $t_{1/2}$ .

3) Une première expérience a pour conditions initiales :  $[\text{RBr}]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et  $[\text{HO}^-]_0 = 1,00 \text{ mol/L}$ .

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30	40
$[\text{RBr}] \text{ (} 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{)}$	1,00	0,50	0,25	0,12	0,06

a) Pourquoi utiliser des concentrations si différentes en réactifs ?

b) Démontrer que l'ordre de la réaction dans ce cas, est de 1 et déterminer la constante de réaction apparente :  $k_{1\text{app}}$ .