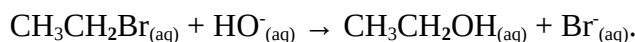


2 décembre – 13 décembre
Préparation

Exercice 1

Soit la réaction totale des ions hydroxyde HO^- sur le bromo-éthane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, noté A, en solution aqueuse à 25°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 $[\text{A}]_0$.

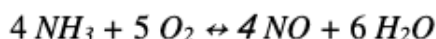
Les réactifs sont toujours introduits en quantité égale, on peut en déduire que $[\text{A}] = [\text{B}]$.

$[\text{A}]_0$ (mol.L ⁻¹)	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 tour à tour, les ordres partiels (p_1 et p_2).

Exercice 2

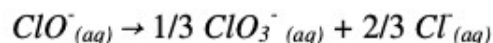
L'ammoniac peut s'oxyder ; l'équation stœchiométrique de la réaction peut s'écrire :



- 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 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 ClO^- est égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- 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 ClO^- , celle de ClO_3^- puis celle de Cl^- .
- 3) Déterminer l'expression de la concentration en ClO^- en fonction du temps.
- 4) 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.

- 5) L'énergie d'activation de la réaction considérée est égale à 47 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 ClO^- à 363 K.

Exercice 4

En solution dans l'éthanol, la potasse KOH est totalement dissociée. On étudie à 20°C sa réaction avec le 1-bromo-2-méthylpropane (noté RBrRBr) qui conduit au 2-méthylpropan-1-ol (noté 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 0, puis 1 et 2, exprimer $t_{1/2}$.
- 3) Une première expérience a pour conditions initiales : $[\text{RBrRBr}]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

$t \text{ (min)}$	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_{app} .