

# C5 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

---

## Exercice 1 : Questions de cours

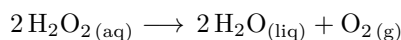
Sur une réaction générale :



1. Définir la vitesse de disparition de B.
2. Définir la vitesse de formation de D.
3. Définir la vitesse de réaction.
4. Donner la vitesse de réaction si l'ordre de la réaction est de 1 par rapport à A.
5. Donner la vitesse de réaction si l'ordre de la réaction est de 2 par rapport à B et que l'ordre global est de 3.

## Exercice 2 : Décomposition de l'eau oxygénée

On s'intéresse à la décomposition de l'eau oxygénée :



Cette réaction totale est lente et sa loi de vitesse est d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une étude expérimentale permet de déterminer sa constante cinétique à  $25^\circ\text{C}$  :  $k = 2,01 \times 10^{-3} \text{ SI}$ . On note  $C(t)$  la concentration  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  en eau oxygénée à l'instant  $t$ . À l'instant  $t = 0$ , la concentration en eau oxygénée est  $C_0 = C(t = 0) = 1,00 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

1. Exprimer la vitesse de réaction en fonction de  $k$  et de  $C(t)$ . En déduire, par une analyse dimensionnelle, l'unité SI de  $k$ .
2. Déterminer l'équation différentielle à laquelle obéit la concentration  $C(t)$ .
3. En déduire la loi horaire  $C(t)$  donnant l'évolution de la concentration en fonction du temps.
4. Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de cette réaction. L'exprimer littéralement et faire l'application numérique.
5. Dans certaines notices, on lit qu'une eau oxygénée, en flacon jamais ouvert, est stable pendant douze mois. Commenter cette information.

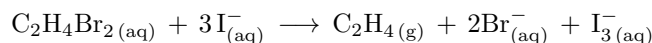
## Exercice 3 : Dismutation des ions hypobromite

On étudie la dismutation des ions hypobromite  $\text{BrO}_{(\text{aq})}^-$  en bromate  $\text{BrO}_{3(\text{aq})}^-$  et bromure  $\text{Br}_{(\text{aq})}^-$ . La réaction a une constante de vitesse de  $5,6 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Elle est totale.

1. Équilibrer la réaction.
2. En s'appuyant sur l'unité de la constante de réaction, donner l'ordre de la réaction.
3. Déterminer l'évolution de  $C(t) = [\text{BrO}^-](t)$ .
4. On part d'une solution de concentration en ion  $\text{BrO}_{(\text{aq})}^-$  de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer le temps de demi-réaction.
5. Déterminer la composition du mélange au bout de 3 min.
6. A quelle date 75% des ions  $\text{BrO}_{(\text{aq})}^-$  auront-ils été consommés ?

## Exercice 4 : Réaction d'élimination sur le dibromoéthane

On s'intéresse à la cinétique de la réaction (totale) suivante à  $60^\circ\text{C}$  :



1. On suppose que la réaction admet un ordre, et on note  $a$  et  $b$  les ordres partiels respectifs de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  et de  $\text{I}^-$ . Écrire la forme de la loi de vitesse, en notant  $k$  la constante de vitesse.
2. On réalise une première expérience avec des concentrations initiales  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2]_0 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{I}^-]_0 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On mesure la concentration de l'ion iodure au cours du temps.

|                                  |      |        |         |         |         |
|----------------------------------|------|--------|---------|---------|---------|
| $t$ (min)                        | 0    | 15     | 30      | 45      | 60      |
| $[I^-]$ (mol · L <sup>-1</sup> ) | 0,02 | 0,0127 | 0,00813 | 0,00518 | 0,00331 |

On souhaite déterminer  $b$ .

- Simplifier la loi de vitesse dans le cadre de l'expérience réalisée. On posera une constante de vitesse apparente  $k_{app}$ .
  - On suppose  $b = 1$ . Déterminer l'expression de  $[I^-]$  en fonction de  $[I^-]_0$ ,  $k_{app}$  et  $t$ .
  - Vérifier que les données expérimentales sont compatibles avec l'hypothèse  $b = 1$ . En déduire la valeur de  $k_{app}$ .
3. On réalise une seconde expérience avec des concentrations initiales  $[C_2H_4Br_2]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[I^-]_0 = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On mesure toujours la concentration de l'ion iodure au cours du temps.

|                                  |   |      |      |      |      |
|----------------------------------|---|------|------|------|------|
| $t$ (min)                        | 0 | 15   | 30   | 45   | 60   |
| $[I^-]$ (mol · L <sup>-1</sup> ) | 3 | 2,45 | 2,07 | 1,79 | 1,58 |

On souhaite déterminer  $a$ .

- Exprimer la loi de vitesse en fonction de  $[I^-]$  et  $k$  dans le cadre de l'expérience réalisée.
- On suppose  $a = 1$ . Déterminer l'expression de  $[I^-]$  en fonction de  $[I^-]_0$ ,  $k$  et  $t$ .
- Vérifier que les données expérimentales sont compatibles avec l'hypothèse  $a = 1$ . En déduire la valeur de la constante de vitesse.

## Exercice 5 : Synthèse de Williamson

On s'intéresse à la transformation chimique d'équation-bilan :



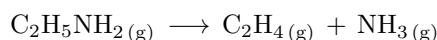
L'ordre global de cette réaction vaut 2. On a mesuré la constante cinétique à différentes températures :

|                                                |                       |                       |                       |                       |                      |                      |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| $\theta$ (°C)                                  | 0                     | 6                     | 12                    | 18                    | 24                   | 30                   |
| $k$ (mol <sup>-1</sup> · L · s <sup>-1</sup> ) | $5,60 \times 10^{-5}$ | $11,8 \times 10^{-5}$ | $24,5 \times 10^{-5}$ | $48,8 \times 10^{-5}$ | $100 \times 10^{-5}$ | $208 \times 10^{-5}$ |

Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction. On donne  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## Exercice 6 : Dissociation de l'éthylamine

On souhaite s'assurer que la réaction de dissociation de l'éthylamine en éthène et ammoniac est d'ordre 1 par rapport au seul réactif. L'équation de la réaction est :



Pour suivre l'avancement de la réaction, on utilise un manomètre mesurant la pression totale des gaz, enfermés dans un réacteur fermé isotherme ( $T$  constante) et isochore ( $V$  constant). On fait l'hypothèse que le milieu peut être considéré comme un mélange de gaz parfaits.

Initialement, le réacteur contient une quantité  $n_0$  d'éthylamine sous la pression initiale  $P_0$  et l'expérience donne :

|                |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temps (en min) | 0                     | 2,0                   | 4,0                   | 8,0                   | 20                    | 30                    |
| $P$ (en bar)   | $7,24 \times 10^{-2}$ | $8,42 \times 10^{-2}$ | $9,47 \times 10^{-2}$ | $1,10 \times 10^{-1}$ | $1,34 \times 10^{-1}$ | $1,41 \times 10^{-1}$ |

- Exprimer l'avancement de la réaction en fonction de  $n_0$ ,  $P$  et  $P_0$ , en déduire les pressions partielles des constituants en fonction de  $P$  et  $P_0$ .
- On admet que  $v = k [C_2H_5NH_2]$ . Exprimer  $[C_2H_5NH_2]$  en fonction de  $P$ ,  $P_0$  et  $T$ . Déterminer alors l'équation différentielle vérifiée par  $P$  et l'intégrer.
- Déduire la constante de vitesse  $k$  du résultat précédent et du tableau de valeurs.