

Sujet 1

I Cinétique avec la calculatrice

On considère une réaction chimique qui possède un unique réactif de coefficient stœchiométrique 3. On admet que cette réaction possède un ordre. On mesure la concentration du réactif au cours du temps. On peut alors facilement calculer son logarithme ainsi que son inverse. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Table 9.1: Concentration du réactif au cours du temps

| | | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (s) | 0 | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 |
| c (mol · L ⁻¹) | 0,560 | 0,356 | 0,261 | 0,206 | 0,170 | 0,145 |

1. Tracer la fonction $c(t)$ avec votre calculatrice et reproduire l'allure de la courbe obtenue.
2. Quel semble être l'ordre de la réaction ? Justifier.
3. Vérifier cette hypothèse à l'aide des courbes de $1/c(t)$ et de $\ln(c(t))$. Quelle est l'ordre de la réaction ?
4. À l'aide d'une régression linéaire, donner la valeur de la constante de vitesse de la réaction k . On justifiera et on fera attention à l'unité de k .

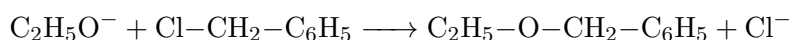
Sujet 2

I Suivi cinétique

Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $1/9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont conservées à basse température. À chacune d'elles on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1,0 mL d'une solution alcoolique fraîche de chlorure de benzyle de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On scelle alors l'ampoule et on la porte très rapidement dans un thermostat, où on admet que sa température monte instantanément à la température d'équilibre.

Les ampoules sont alors retirées du thermostat après des durées variables, rapidement brisées dans un mélange d'acide sulfurique et d'éther qui bloque instantanément la réaction. La réaction qui s'est produite dans l'ampoule a l'équation suivante :



On dose alors les ions chlorure Cl^- présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats suivants :

| t(min) | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 | 120 | 240 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $n_{\text{Cl}^-} (\times 10^{-4} \text{ mol})$ | 1,7 | 2,8 | 3,7 | 4,4 | 5,5 | 6,4 | 7,0 | 8,3 |

1. La méthode utilisée ici pour suivre la cinétique de la réaction est-elle une méthode chimique ou une méthode physique ? En quoi les contraintes liées à ce type de méthode sont-elles respectées ?
2. Pour chaque valeur de t , déterminer la valeur approchée de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité).
3. Dédurre de la question précédente une estimation de l'ordre global de la réaction et de la constante de vitesse.
4. Vérification par la méthode intégrale :
déterminer quelle expression de la concentration en $[\text{Cl}^-]$ on doit porter en fonction de t pour obtenir une représentation linéaire permettant de vérifier l'ordre estimé précédemment.
5. Tracer alors le graphe, confirmer l'ordre de la réaction et déterminer avec précision la constante de vitesse k .
6. Proposer une adaptation de la méthode permettant de déterminer les ordres partiels.

Sujet 3

I Étude cinétique d'une réaction par les vitesses initiales

La réaction se produit entre les couples suivants : I_2/I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

Réaction chimique. Le persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est un oxydant puissant qui peut être réduit en sulfate SO_4^{2-} .

1. Écrire la réaction qui se produit entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- .

Cinétique. Cette réaction est une réaction lente dont on veut étudier la cinétique. Par une méthode qu'on n'exposera pas ici, il est possible de mesurer la vitesse initiale V_0 de cette réaction. On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- . Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit :

| n° de l'expérience | $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mol.L ⁻¹) | $[\text{I}^-]_0$ (mol.L ⁻¹) | V_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) |
|--------------------|--|---|---|
| 1 | 0,100 | 0,100 | $5,00.10^{-4}$ |
| 2 | 0,100 | 0,050 | $2,45.10^{-4}$ |
| 3 | 0,100 | 0,025 | $1,26.10^{-4}$ |
| 4 | 0,050 | 0,100 | $2,50.10^{-4}$ |
| 5 | 0,025 | 0,100 | $1,24.10^{-4}$ |

2. Déterminer l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et l'ordre partiel par rapport à I^- .
3. Calculer la constante de vitesse k de cette réaction.
4. On part des concentrations initiales de l'expérience 4. Déterminer l'évolution de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours du temps.
5. Que vaut le temps de demi-réaction ?

Sujet 4

I Intérêt de la dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :



On suit deux expériences à 80 °C par spectrophotométrie. On définit $\alpha = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$.

Expérience 1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

| | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| $t(10^5 \text{ s})$ | 0,0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | ∞ |
| $\alpha(t)$ | 1,000 | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,000 |

Expérience 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

| | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| $t(10^5 \text{ s})$ | 0,0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | ∞ |
| $\alpha(t)$ | 1,000 | 0,585 | 0,348 | 0,205 | 0,122 | 0,000 |

1. On considère que la réaction est d'ordre partiel p par rapport à Fe^{2+} et q par rapport à Hg^{2+} . Écrire l'expression de la vitesse de réaction.
2. Déterminer l'ordre global de la réaction à l'aide de l'expérience 1.
3. Déterminer q à l'aide de l'expérience 2. En déduire p .
4. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.