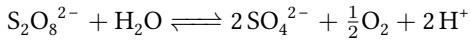


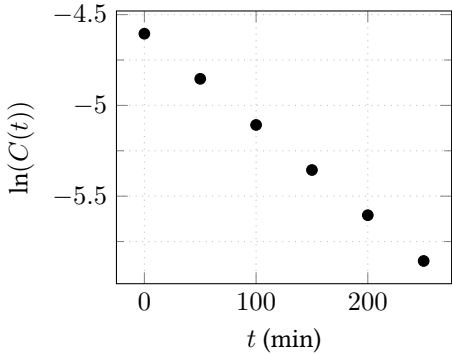
TD10 – Cinétique chimique – corrigé

Exercice 1 : DÉCOMPOSITION DE L’ANION PEROXODISULFATE

1. L’équation de la réaction s’écrit :



2. On trace ou on effectue une régression linéaire de  $\ln(C(t))$  en fonction de  $t$ . Les points sont alignés le long d’une droite de pente  $-5,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
3. Dans la cas d’une réaction d’ordre 1, la pente est directement égale à  $\alpha k$  où  $\alpha$  est le coefficient stœchiométrique affecté à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , soit 1. On obtient directement  $k = 5,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  pour  $\theta = 80^\circ\text{C}$ .



Exercice 2 : DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE

1. D’après l’équation d’état des gaz parfaits, on a :  $P_B = \frac{n_B}{V}RT = C_B RT$ . On en déduit la concentration initiale  $C_{B0} = 30,8 \text{ mol m}^{-3}$ .

2. Pour une réaction d’ordre 2, on doit avoir :

$$\frac{1}{[B](t)} = \frac{1}{[B]_0} + 2 \cdot k \cdot t.$$

Sur la figure ci-contre, on représente  $\frac{1}{[B](t)}$  en fonction de  $t$ . On obtient une droite dont le coefficient directeur vaut  $-4,64 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{m}^3\text{min}^{-1}$ .

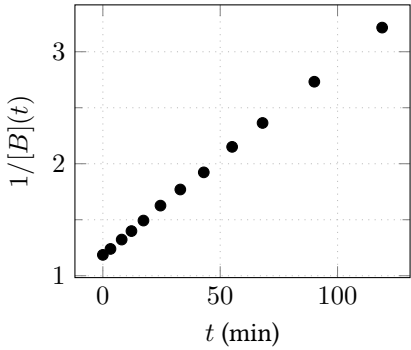
3. La pente étant reliée directement à la constante de vitesse, on a :

$$k = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{m}^3\text{min}^{-1} = 0,232 \text{ mol}^{-1} \ell \text{ min}^{-1}$$

4. Pour une réaction d’ordre 2, on a :  $\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k [B]_0} = 70,0 \text{ min}$ .

5. On souhaite connaître  $\tau_{99}$  temps au bout duquel 99% du réactif a été consommé. Cela implique  $[B](\tau_{99}) = 0,01[B]_0$ , soit  $\frac{100}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0} =$

$$2 \cdot k \cdot \tau_{99} \Leftarrow \tau_{99} = \frac{99}{2k \cdot [B]_0} = 99\tau_{1/2}$$



Exercice 3 : SUBSTITUTION SUR LE BROMOÉTHANE

1. On cherche à montrer que la réaction est d’ordre 1 par rapport à chacun de ses réactifs. Comme les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, on a  $v = kC(t)^2$  avec  $C(t)$  étant la concentration en bronoéthane ou en ion hydroxyde qui restent les mêmes tout au long de la réaction. Cette réaction a donc un ordre apparent de 2 et :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t \text{ et } \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \text{ ce qui nous donne : } \tau_{1/2}C_0 = \frac{1}{k} = \text{constante.}$$

Le produit  $\tau_{1/2}C_0$  est constant. Les données véfient bien cette condition, elles sont donc compatibles avec un ordre partiel de 1 par rapport à chacun des réactifs.

*Mais ça ne démontre pas que les ordres partiels sont effectivement de 1. On montre seulement que l’ordre global est de 2.*

2. À partir des données expérimentales, on trouve  $k = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mmol}^{-1}\ell\text{min}^{-1} = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\ell\text{min}^{-1}$

Exercice 4 : DISSOCIATION EN MILIEU ACIDE

1. Dans le cas d’une réaction d’ordre 1, on sait que la concentration  $C(t)$  vérifie :  $\ln(C(t)) = \ln(C_0) - \alpha kt$ . (voir cours)
2. Ici  $\alpha = 1$  et  $C = A/\varepsilon$ . On obtient donc bien  $\ln(A(t)) = \ln(A_0) - kt$ .
3. On trace donc  $\ln(A)$  en fonction du temps et on trouve une pente d’environ  $-4,45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . D’où  $k \simeq 4,45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Exercice 5 : CHLORURE D’HYDROGÈNE ET CYCLOHEXÈNE

1. La vitesse initiale  $v_0$  de la réaction est donnée par  $v_0 = k[A]_0^p[B]_0^q$ .
2. Entre les expériences 3 et 4, la concentration  $[B]_0$  reste inchangée et la concentration  $[A]_0$  a été multipliée par  $\frac{0,313}{0,470} \simeq 0,67$ . La vitesse  $v_0$  est, elle, multipliée par  $\frac{38,0}{57,0} \simeq 0,67$ . Or comme  $[B]_0$  est identique dans les deux cas, on s’attent à ce que la vitesse soit proportionnelle à  $[A]_0^p$ . On en conclut que  $p = 1$ .
3. Considérons les expériences 1 et 3. La concentration en A est constante et donc on a  $v_0 = \beta[B]_0^q$ . Entre 1 et 3,  $[B]_0$  est multipliée par  $\frac{0,448}{0,235} \simeq 1,9$  alors que  $v_0$  est multipliée par  $\frac{0,448}{0,235} \simeq 3,6 \simeq 1,9^2$ . On en conclut que  $q = 2$ .  
L’ordre global de la réaction est  $\alpha = p + q = 3$ .

4. On peut utilisier par exemple l’expérience 1. On a  $v_0 = k[A][B]^2$ , ce qui donne  $k = \frac{v_0}{[A][B]^2} \simeq 6 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-2}\ell^3\text{s}^{-1}$

5. Dans le cas d’un mélange stoechiométrique, on a à tout instant  $[A] = [B]$  et la loi de vitesse de la réaction est :  $v = k[A]^3$ .  
Comme  $v = -\frac{d[A]}{dt}$ , on obtient l’équation différentielle :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} + k[A]^3 = 0 \tag{1}$$

Exercice 6 : RÉDUCTION DU MERCURE

1. La vitesse de réaction est donnée par :  $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$ .
2. L’expérience 1 est faite avec les réactifs en proportions stœchiométriques, l’ordre apparent de la réaction est donc l’ordre global. On remarque que lorsque l’on trace  $\frac{1}{\alpha}$  en fonction de  $t$  on obtient une droite de pente 1. La réaction a donc un ordre global égal à 2.
3. Dans l’expérience 2, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont donc en fort excès. On a donc une dégénérescence de l’ordre de la réaction par rapport aux ions  $\text{Fe}^{2+}$ . L’ordre apparent de la réaction lors de l’expérience 2 est donc  $q$ .  
On remarque que lorsque l’on trace  $\ln(\alpha(t))$  en fonction de  $t$  on obtient une droite de pente  $\simeq -1$ . On en conclut que  $q = 1$ .  
Comme  $p + q = 2$  on en déduit que  $p = 1$ .
4. La constante de vitesse de la réaction est donnée par le coefficient directeur de la droite trouvée à la question 1. On trouve  $k = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}\text{L}^2\text{s}^{-1}$ .

Exercice 7 : DISMUTATION DE L’EAU OXYGÉNÉE

La courbe représentant  $\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$  en fonction du temps est une droite. On en conclut que la réaction est d’ordre 1. La constante de vitesse (pour la vitesse volumique) est donnée par l’opposé du coefficient directeur de la droite. On trouve graphiquement  $k = 0,46 \text{ h}^{-1} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$