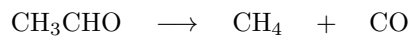




## MP\* Révisions de cinétique chimique de MPSI

### Exercice 1 Énergie d'activation

On étudie la réaction modélisée par l'équation suivante :



On mesure la vitesse initiale  $v_0$  pour différentes températures avec

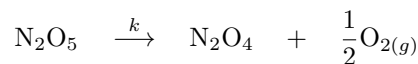
$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_0 = a = 5,8 \text{ mmol/L}$$

$\theta(^{\circ}\text{C})$	502	527	547	567
$v_0(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	6,50	18	38	78

1. En supposant que la réaction admet un ordre  $q$  quelconque, donner l'expression de la vitesse initiale  $v_0$  en fonction de la température.
2. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction dans le domaine de température étudié.
3. Dans le cas où  $q = 1$ , calculer le facteur pré-exponentiel.

### Exercice 2 Intégration d'une loi de vitesse d'ordre 1

On étudie la réaction modélisée par l'équation suivante :



Cette réaction est supposée d'ordre 1 à température fixée.

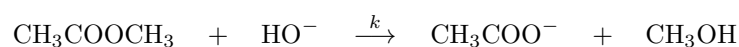
Les deux oxydes d'azote sont solubles dans le tétrachlorométhane qui est ici le solvant de la réaction. On recueille le dioxygène sous certaines conditions  $(T, P)$ .

A  $t = t_1 = 40 \text{ min}$ ,  $V_1 = 19,0 \text{ mL}$  et à  $t = t_{\infty}$ ,  $V_{\infty} = 35,0 \text{ mL}$ .

1. Établir la loi cinétique reliant  $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ ,  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ , la constante de vitesse  $k$  et le temps  $t$ .
2. Calculer le rapport  $\rho_1 = \frac{\xi_1}{n_0}$  où  $\xi_1$  est l'avancement de réaction à l'instant  $t_1$  et  $n_0$  la quantité initiale de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .
3. En déduire la constante de vitesse.

### Exercice 3 Intégration d'une loi de vitesse d'ordre 2

On étudie la réaction supposée d'ordre 2 à  $\theta = 27^{\circ}\text{C}$  et modélisée par l'équation :



On réalise cette saponification en introduisant, dans 1 L d'eau solvant,  $n_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'hydroxyde de sodium et  $n_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'ester.

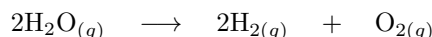
On suppose le milieu aqueux homogène. A  $t = t_1 = 2,00 \text{ h}$ , il ne reste plus que 25% d'ester.



1. Quelle est la forme de la loi de vitesse si les ordres partiels sont égaux à 1 ?
2. En déduire la constante de vitesse.

### Exercice 4 Détermination d'une loi de vitesse par méthode intégrale

Dans un réacteur isochore, on réalise la réaction de décomposition de la vapeur d'eau modélisée par l'équation :



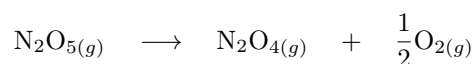
Un capteur de pression placé à l'intérieur de l'enceinte permet de déterminer la pression partielle  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  à différents instants. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

$t$ (s)	0	2	4	10	20	30
$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)	20,00	18,76	17,61	14,55	10,58	7,70

Déterminer l'ordre de la réaction et calculer la constante de vitesse.

### Exercice 5 Détermination d'une loi de vitesse par méthode différentielle

On considère la réaction modélisée par l'équation suivante :



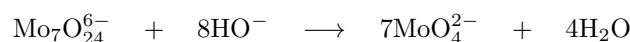
Par un dispositif expérimental, on effectue le suivi cinétique de cette réaction et on obtient les résultats suivants :

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ ( $1 \times 10^{-4}$ mol/L)	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$v_R$ ( $1 \times 10^{-8}$ mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

1. Proposer une méthode pour suivre la cinétique de cette réaction et connaître  $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ .
2. À l'aide d'un logiciel tableur - grapheur, on trace  $[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$ . Comment fait-on pour obtenir  $v_R(t)$  ?
3. On suppose que la réaction admet un ordre  $q$ . Déterminer la valeur de  $q$ .

### Exercice 6 Dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :



On introduit les ions polymolybdenate en large excès par rapport aux ions hydroxyde et on mesure le  $pH$  du mélange au cours du temps :

$t$ (ms)	0	5	11	18	25
$pH$	11,7	11,5	11,3	11,05	10,8

1. Rappeler le principe de la dégénérescence de l'ordre.
2. Déterminer l'ordre par rapport à  $\text{HO}^-$ .
3. En déduire la constante de vitesse apparente.

**Exercice 7** Utilisation de  $t_{1/2}$ .

On suppose que la décomposition du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , modélisée par l'équation  $\text{NO}_{2(g)} \xrightarrow{k} \text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$  admet un ordre  $\alpha$ .

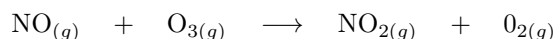
1. Écrire la loi de vitesse.
2. Plusieurs expériences, menées à  $300^\circ\text{C}$ , ont permis d'obtenir les résultats suivants :

$[\text{NO}_2]_0$ ( $1 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,0	5,0	8,0	12	15
$t_{1/2}$ (s)	480	190	120	81	64

Déterminer l'ordre de la réaction.

**Exercice 8** Étude des vitesses initiales

Dans la haute atmosphère, la diminution de la couche d'ozone est provoquée par la réaction modélisée par l'équation :



La cinétique de cette réaction a été étudiée à  $25^\circ\text{C}$  au laboratoire par la méthode des vitesses initiales.

N°Expérience	$[\text{NO}]$ ( $10 \times 10^6$ mol/L)	$[\text{O}_3]$ ( $10 \times 10^6$ mol/L)	$v_0$ ( $1 \times 10^4$ mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
1	1	3	0,66
2	1	6	1,32
3	1	9	1,98
4	2	9	3,96
5	3	9	5,94

1. Déterminer la loi cinétique
2. En déduire la valeur de la constante de vitesse à cette température.

**Exercice 9** Absorption et élimination de l'alcool

L'absorption de l'éthanol à travers la muqueuse digestive se fait par diffusion passive. On considère que la quantité de matière (en mol) d'éthanol absorbée par unité de temps est proportionnelle à chaque instant à la quantité de matière d'éthanol non encore absorbée. Soit  $k_1$  la constante de proportionnalité.

On définit  $A$  l'alcoolémie dans le sang comme la masse d'éthanol exprimée en gramme par litre de sang. Le degré alcoolique du vin  $d^\circ$  est le volume d'éthanol en mL contenu dans 100 mL de vin.

Données :

- masse volumique de l'éthanol :  $\rho = 0,79$  kg/L
- masse molaire de l'éthanol :  $M = 46$  g/mol

Un homme de 90 kg boit un verre de vin de volume  $V = 120$  mL de degré alcoolique  $d^\circ = 12^\circ$ .

Le tableau ci-dessous représente l'évolution au cours du temps, exprimé en minutes, de la quantité de matière d'éthanol absorbée (en mmol).

$x$ en mmol	71	122	202	228	235
$t$ en min	2	4	10	15	18

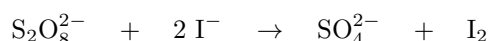
1. Calculer la quantité de matière  $a$  d'éthanol ingéré, en fonction de  $d^\circ$ ,  $\rho$ ,  $V$ ,  $M$ .
2. Établir la loi  $x(t)$  d'après le modèle proposé.
3. Calculer  $k_1$ .

On considère que la répartition d'alcool dans l'ensemble des compartiments hydriques et de l'appareil circulatoire d'un volume  $V_1 = 55$  L, est assez rapidement homogène. Intervient alors l'élimination de l'alcool par oxydation dans les hépatocytes. La cinétique de l'élimination est en principe d'ordre zéro de constante  $k_2 = 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

4. Exprimer, en fonction de  $M$  et de  $k_2$  la variation par unité de temps de l'alcoolémie dans le sang, due à l'élimination par oxydation.
5. On suppose que l'élimination ne modifie pas la loi d'absorption. Exprimer la variation par unité de temps de l'alcoolémie dans le sang en fonction de  $M$ ,  $V$  et  $\frac{dx}{dt}$ .
6. En déduire  $\frac{dA}{dt}$  en fonction de  $a$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $M$ ,  $V_1$ ,  $t$ .
7. Au bout de combien de temps l'alcoolémie est-elle maximale ? Combien vaut-elle ?

### Exercice 10 Cinétique suivi par spectrophotométrie

On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en solution aqueuse.



1. Dans cette réaction seule la solution aqueuse de diiode est colorée. Préciser cette couleur.

La réaction étudiée sera suivi en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps

2. Rappeler la loi de Beer Lambert.
3. Lorsqu'on souhaite vérifier cette loi, comment choisit on habituellement la longueur d'onde de travail ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer cette longueur d'onde ?
4. Dans le cas qui nous intéresse, quel lien y a-t-il entre la longueur d'onde de travail et la couleur de la solution de diiode ?

À la longueur d'onde de 454 nm, on mesure l'absorbance  $A$  de différentes solutions de diiode, préparées à partir d'une solution mère de diiode à  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . On obtient la courbe de la figure 1.

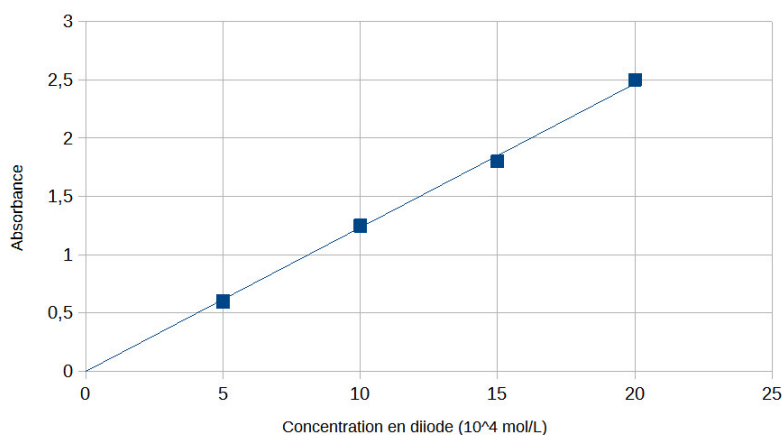


FIGURE 1 – Absorbance en fonction de la concentration en diiode



- Expliquer comment préparer 20 mL d'une solution de diiode à  $5 \times 10^{-4}$  mol/L à partir de la solution mère.
- la solution mère est-elle vérifiée ?

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel  $p$  par rapport aux ions iodure et un ordre partiel  $n$  par rapport aux ions peroxydisulfate.

À l'instant  $t = 0$ , on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à 0,250 mol/L et 15 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à  $6,25 \times 10^{-3}$  mol/L.

- Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. Justifier que ces conditions initiales permettent de déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate et exprimer la constante apparente de vitesse.
- Exprimer la concentration en ions peroxydisulfate à l'instant  $t$  en fonction de la concentration en diiode au même instant.
- On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate. Quelle courbe expérimentale faut-il tracer pour vérifier cette hypothèse.

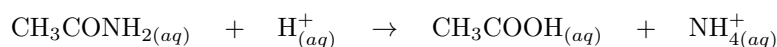
Les résultats expérimentaux du suivi cinétique par spectrophotométrie sont rassemblés dans le tableau :

$t$ en min	0	4	8	12	16
$A$	0	0,349	0,670	0,940	1,178

- Les résultats sont-ils en accord avec l'hypothèse précédente ?
- Déterminer la constante apparente de vitesse.

### Exercice 11 Suivi cinétique par conductimétrie

On peut étudier par des mesures de conductivité la cinétique de la réaction suivante :



Sur un mélange équimoléculaire d'acétamide et d'acide chlorhydrique à 63 °C on a mesuré la conductivité de la solution en fonction du temps. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

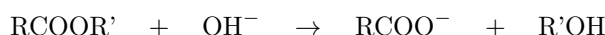
$t$ en min	0	13	34	52
$\sigma$ en S/cm	0,409	0,374	0,333	0,310

Les conductivités molaires ioniques ( $\lambda^\circ$ ) à 63 °C pour  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NH}_4^+$  sont respectivement : 515, 133 et 137 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>.

Déterminer l'ordre de la réaction et calculer sa constante de vitesse.

### Exercice 12 Saponification d'un ester

On dissout dans 1 L d'eau à 300 K,  $2 \times 10^{-2}$  mol de soude et  $1 \times 10^{-2}$  mol d'un ester. Se produit alors une réaction lente et totale de saponification modélisée par l'équation de réaction :



La réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs et la constante de vitesse vaut  $k = 1,07 \times 10^{-2}$  L · mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>.

- Exprimer la vitesse de réaction en fonction l'avancement volumique  $x$ , de la concentration en ester  $C_{e0}$  et de la concentration en soude  $C_{b0}$  à l'instant  $t = 0$  s
- Mettre en œuvre une méthode numérique pour obtenir la valeur de l'avancement de la réaction à chaque seconde durant 10h.



La figure 2 représente l'évolution de l'avancement volumique au cours du temps.

3. Déterminer le temps de demi réaction.

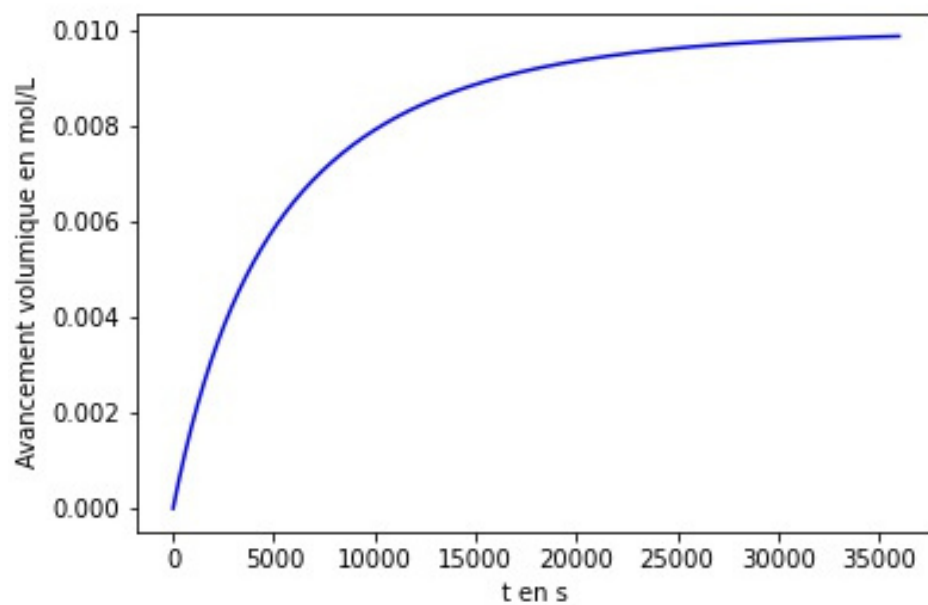


FIGURE 2 – Évolution de l'avancement volumique en fonction du temps