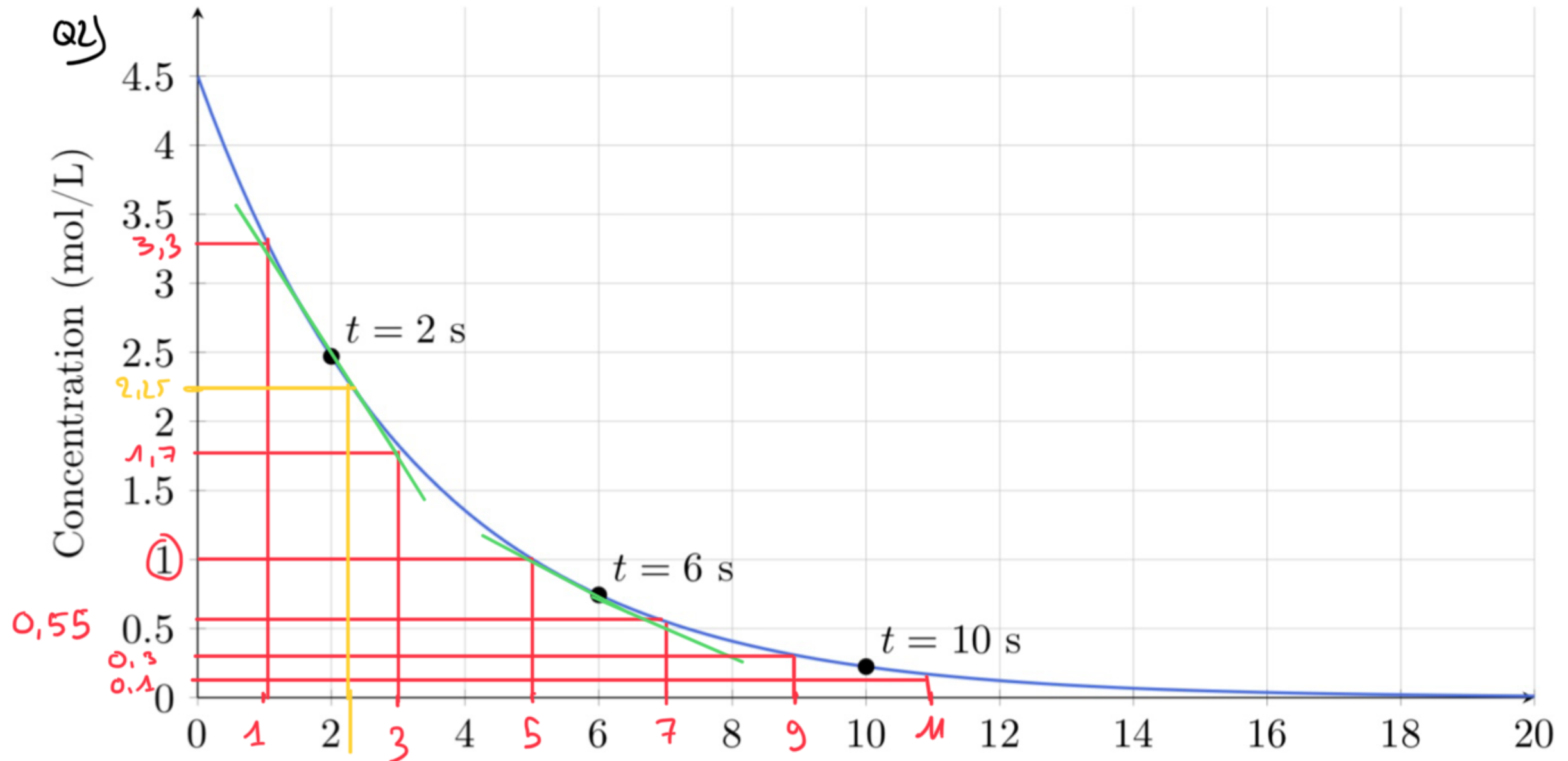


Cinétique

Exercice 1: Analyse cinétique d'une réaction

Q1) Il s'agit de l'évolution de la concentration d'un réactif car sa concentration diminue au cours du temps.



$t_{1/2}$

Temps t (s)

Pour $t = 2s$:

$$a_2 = \frac{1,7 - 3,3}{3 - 1} = -\frac{1,6}{2} = -0,8$$

Donc $v_2(t = 2s) = -0,8 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Pour $t = 6s$:

$$a_6 = \frac{0,55 - 1}{7 - 5} = \frac{-0,45}{2} = -0,225$$

Donc $v_6(t = 6s) = -0,225 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Pour $t = 10s$:

$$a_{10} = \frac{0,1 - 0,3}{11 - 9} = \frac{-0,2}{2} = -0,1$$

Donc $v_{10}(t = 10s) = -0,1 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Q3) Pour $t \rightarrow \infty$, $[A] \rightarrow 0$
donc $t_{1/2}$ se trouve pour $[A] = \frac{[A]_0}{2} = \frac{4,5}{2} = 2,25 \text{ mol/L}$

$$t_{1/2} = 2,3 \text{ s}$$

Exercice 2: Calcul de vitesse de réaction

Q1)

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$
$$= \frac{1}{2} v_{\text{disp}}(\text{NOBr}) = \frac{1}{2} v_{\text{app}}(\text{NO}) = v_{\text{app}}(\text{Br}_2)$$

d'où

$$v = \frac{1}{2} \times 3 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Q2)

$$v_{\text{disp}}(\text{NOBr}) = 2 \times v = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\left\{ v_{\text{app}}(\text{Br}_2) = v = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right.$$

Exercice 3: réaction avec un ordre

Q1) $v_e = k [\text{H}_2]^1 [\text{I}_2]^1$

Les ordres partiels valent 1.

Q2) L'ordre global vaut: $1+1=2$.

Q3) $[v_e] \equiv \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $[\text{H}_2] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \equiv [\text{I}_2]$

Or: $[k] \equiv \frac{[v_e]}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \equiv \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}} \equiv \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$

Exercice 4: Autre réaction

Q1) $\left. \begin{array}{l} \text{ordre global} = 2. \\ \text{ordre partiel de A} = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{ordre partiel de B} = 2 - 1 = 1 \\ \text{mol} \cdot \text{mol} \cdot \text{mol} \cdot \text{L} \end{array}$

Q2)
$$\left. \begin{aligned} n_A &= 4,54 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ n_B &= 8,02 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ V &= 0,750 \text{ L} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [A]_0 &= \frac{n_A}{V} = 0,06 \text{ mol/L} \\ [B]_0 &= \frac{n_B}{V} = 0,11 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$v_0 = k [A]_0^1 [B]_0^1 = 3,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Q3)
$$v_{\text{disp}}(A) = - \frac{d[A]}{dt} = v_0 \approx 3,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Q4)
$$v_{\text{disp}}(B) = - \frac{d[B]}{dt} = 3 \times v_0 \approx 1,01 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

con:
$$v = - \frac{1}{1} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[P]}{dt}$$

Q5)
$$v_{\text{app}}(P) = \frac{d[P]}{dt} = 2 \times v_0 \approx 6,76 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 5 : Probleme ouvert

Q1) Loi d'Arrhenius: $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

↳ Si $T \uparrow$ alors $-\frac{E_a}{RT} \rightarrow$ alors $e^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow$ donc $k \uparrow$

La loi est respectée.

Q2)
$$\begin{cases} k_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT_1}} & (1) \\ k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}} & (2) \end{cases}$$

$$\frac{(1)}{(2)} \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{\cancel{A} e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}{\cancel{A} e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}$$

Or: $\frac{e^a}{e^b} = e^{a-b}$

Donc $\frac{k_1}{k_2} = e^{\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right) - \left(-\frac{E_A}{RT_2}\right)} = e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$

Or: $\ln(e^a) = a$

Donc $\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

d'où $E_A = \frac{-R \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$

AN: $E_A = \frac{-8,314 \times \ln\left(\frac{3,1}{8,9}\right)}{\left(\frac{1}{(20+273)} - \frac{1}{(50+273)}\right)} = 27,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 6: Décomposition de l'éthanal

Q1) Cherchons le rapport: $\frac{k(T=716)}{k(T=700)}$

$$\left. \begin{array}{l} k(T=716) = A e^{-E_A/RT_1} \\ k(T=700) = A e^{-E_A/RT_2} \end{array} \right\} \frac{k(T=716)}{k(T=700)} = e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{716} - \frac{1}{700}\right)}$$

$$= e^{-\frac{186 \times 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{716} - \frac{1}{700}\right)}$$

AN: $E_A = 184 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$$\frac{k(T=716)}{k(T=700)} = e^{0,514} \approx 2,03$$

d'où

$$k(T=716) = 2,03 \times k(T=700)$$

Q2) On veut:

$$\frac{k(T=?)}{k(T=298)} = 10$$

d'où

$$e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)} = 10$$

$$-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \ln(10)$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{298} = -\frac{R}{E_a} \ln(10)$$

$$\frac{1}{T} = -\frac{R}{E_a} \ln(10) + \frac{1}{298}$$

d'où $T = \left(-\frac{R}{E_a} \ln(10) + \frac{1}{298} \right)^{-1}$

AN:

$$T = \left(-\frac{8,314}{184 \times 10^3} \ln(10) + \frac{1}{298} \right)^{-1} \approx 308 \text{ K}$$

Démonstration: Réaction ordre 0.

$$\left. \begin{array}{l} v_e = k \\ v_{th} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \end{array} \right\} \text{Or: } \begin{array}{l} v_e = v_{th} \\ k = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \end{array}$$

$$\text{d'où} \quad -a k dt = d[A]$$

$$-a k \int_{t=0}^t dt = \int_{[A]_0}^{[A]} d[A]$$

$$\text{d'où} \quad [-akt]_0^t = [[A]]_{[A]_0}^{[A]}$$

$$-akt = [A] - [A_0]$$

$$\text{Soit } [A] = [A_0] - akt$$

Démonstration: Réaction d'ordre 1.

$$\left. \begin{array}{l} v_e = k[A] \\ v_{th} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \end{array} \right\} \underline{\text{Or:}} \quad v_e = v_{th}$$
$$k[A] = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\text{d'où} \quad -a k dt = \frac{d[A]}{[A]} \quad \underline{\text{Or:}} \quad \frac{d \ln(u)}{du} = \frac{u'}{u}$$

$$-a k \int_{t=0}^t dt = \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]}$$

$$\left[-a k t \right]_{t=0}^t = \left[\ln(A) \right]_{[A]}^{[A]}.$$

$$-a k t = \ln([A]) - \ln([A]_0)$$

$\ln([A])$

$$\ln([A]_0) - a k t = \ln([A])$$

Démonstration : Réaction d'ordre 2

$$\left. \begin{array}{l} v_e = k[A]^2 \\ v_{th} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \end{array} \right\} \underline{\text{Or:}} \quad v_e = v_{th}$$

$$k[A]^2 = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\text{d'où} \quad -a k dt = \frac{d[A]}{[A]^2} \quad \underline{\text{Or:}} \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \right) = -\frac{1}{x^2}$$

$$-a k \int_{t=0}^t dt = \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2}$$

$$-a k t = \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]}$$

$$-akt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$$

d'où

$$\frac{1}{[A]_0} - akt = \frac{1}{[A]}$$

Donne vie ordre 0:

$$t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Or: $[A] = [A]_0 - akt$

donc: $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - akt_{1/2}$

$$d'o\grave{u} \quad a k t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

donc

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 a k}$$

Dernie r\^e ordre 1:

$$t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\text{Or: } \ln([A]) = \ln([A]_0) - a k t$$

$$\ln([A]) - \ln([A]_0) = -a k t$$

$$\text{Or: } \ln(a) - \ln(b) = \ln\left(\frac{a}{b}\right)$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -a k t$$

$$n \quad \left(\cancel{[A]_0} / 2 \right) = a k t_{1/2}$$

$$\ln \left(\frac{1}{[A]_0} \right) =$$

$$\ln \left(\frac{1}{2} \right) = -\ln(2) = -ak t_{1/2}$$

Donc

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$$

Donc n^o ordre 2:

$$t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Or:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} - ak t$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} - ak t_{1/2}$$

$$\frac{[A]_0}{2}$$

$$[A]_0$$

$$-\frac{1}{[A]_0} = -a k t_{1/2} \quad \text{donc}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$$

Exercice 7: Azométhane

Q1) Ordre 1 car $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale.

Q2) Pour l'ordre 1:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{a \cdot k}$$

or: $a = 1$

donc $k = \frac{\ln(2)}{1} = \frac{\ln(2)}{16,4}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}$$

$$t_{1/2} = 4,23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Q3) On veut $[A] = 0,8 [A]_0$

Ordre 1: $\ln([A]) = \ln([A]_0) - k t$

$$\ln(0,8 \times [A]_0) = \ln([A]_0) - k t$$

$$\ln\left(\frac{0,8 \times [A]_0}{[A]_0}\right) = -k t$$

$$\frac{\ln(0,8)}{-k} = t$$

AN:

$$t = \frac{\ln(0,8)}{-4,23 \times 10^{-2}} = 5,28 \text{ min}$$

Exercice 8: Soudes et esther

Q1) Ordre 2:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} - \cancel{\alpha} kt$$

ici $\alpha = 1$

; pour

$$\begin{cases} t_2 = 2h \\ [A] = \frac{1}{4} [A]_0 = 0,00 \\ [A]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{1} \text{ mol/l} \end{cases}$$