

1/ Formation du phosgène:

On pense que la formation du phosgène COCl_2 à partir du monoxyde de carbone et du chlore a lieu selon le mécanisme suivant:



Écrire la loi de vitesse correspondant à ce mécanisme.

2/ Réaction d'ordre 1:

Pour la réaction d'ordre 1: $\text{A} \rightarrow 3 \text{B} + \text{C}$
si $[\text{A}]_0 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration de B atteint $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ en 3 minutes.

a/ Quelle est la constante de vitesse de la réaction ?

b/ Combien de temps faut-il pour que la concentration en B atteigne $0,040 \text{ mol.L}^{-1}$?

3/ Étude de la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure en milieu acide par le peroxyde d'hydrogène:

Soit la réaction chimique d'équation :



pour laquelle la loi de vitesse est de la forme :

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]^p \cdot [\text{H}^+_{\text{aq}}]$$

On recherche l'ordre partiel p par rapport à l'ion I^- .

1/ On réalise les expériences suivantes :

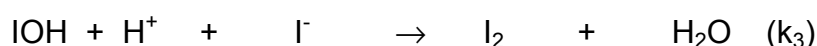
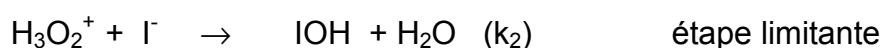
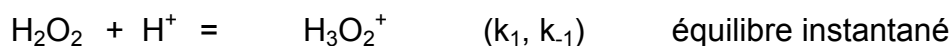
Dans un erlenmeyer, on introduit à 20°C , un volume $V_1 = 10,00 \text{ cm}^3$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V_2 = 10,00 \text{ cm}^3$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration égale à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 80 cm^3 d'une solution tampon qui maintiendra le pH constant égal à 1,4.

On dose le diiode formé en fonction du temps t par une solution de thiosulfate de sodium de concentration égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, après avoir détruit le peroxyde d'hydrogène restant, et l'on trouve les résultats suivants :

t(s)	60	120	240	480
v($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) versé (mL)	1,0	2,0	3,9	7,1

- a/ Exprimer $[I_2]$ au temps t en fonction de v , volume de thiosulfate versé.
- b/ Trouver l'expression donnant $[H_2O_2]$ en fonction du temps en supposant que $p = 1$.
- c/ Montrer que le résultat obtenu concorde avec les données expérimentales.
- d/ En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente $k' = k \cdot [H^+_{aq}]$

2/ La réaction fait intervenir les étapes suivantes :



Montrer que l'on retrouve la loi de vitesse précédemment établie.

Données : $E^\circ (I_2 / I^-) = 0,54 \text{ V}$ $E^\circ (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

4/ Conversion cyclopropane en propène:

Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données suivantes:

T(K)	750	800	850	900
k (s ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26

Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500 °C ?

5/ Décomposition de la chlorhydrique:

La chlorhydrique (A) se décompose en milieu basique tamponné en époxyde (B) suivant la réaction simple:



L'évolution de la réaction est suivie par dosage des ions chlorures. Pour une concentration initiale en chlorhydrique $c_0 = 8,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on a obtenu à 20 °C, les résultats suivants:

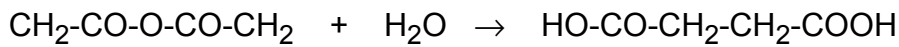
t (heures)	3	6	8	15	21	24
Cl ⁻ (mmol.L ⁻¹)	1,38	2,52	3,24	4,84	5,86	6,26

Au bout de combien de temps la chlorhydrique sera décomposée à 99,9 % ?

donnée: $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

6/ Hydrolyse de l'anhydride succinique:

A 25°C l'hydrolyse de l'anhydride succinique en solution aqueuse est une réaction du premier ordre par rapport à l'anhydride succinique .



1) Sachant que le temps de demi-réaction est 4,45 min, calculer la constante de vitesse.

2) Quelle est la fraction d'anhydride disparue au bout de 12 min?

3) Quelle est la vitesse initiale de l'hydrolyse d'une solution contenant 0,118 mol d'anhydride succinique par litre ?

7/ Saponification:

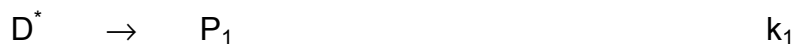
On met $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol de soude et 10^{-2} mol d'acétate d'éthyle dans un litre d'eau.

Au bout de 10 min on constate que 25 % de l'ester est saponifié.

Sachant que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à la soude et d'ordre 1 par rapport à l'ester, calculer la constante de vitesse de cette réaction.

8/ Isomérisation:

Sous l'action de la chaleur le diméthyl-1,1 cyclopropane (D) subit une isomérisation donnant 50 % de méthyl-3 butène-1 (P₁) et 50 % de méthyl-2 butène-2 (P₂). On suppose le mécanisme suivant:



où D* représente une molécule D dans un état excité.

1/ Quelle relation existe-t-il entre les constantes de vitesse k_1 et k_2 ?

2/ En utilisant le principe de l'état stationnaire appliqué à D*, exprimer la vitesse de la réaction d'isomérisation V en fonction des constantes de vitesse k_0, k_0', k_1, k_2 et de la concentration [D].

3/ Montrer que cette expression de V peut être assimilée à une loi du premier ordre si [D] est suffisamment grand par rapport à une grandeur x que l'on déterminera. Quelle sera alors l'expression de la constante de vitesse soit k_∞ ?

9/ Substitution sur le bromoéthane:

La constante de vitesse de la réaction d'ordre 2 entre le bromoéthane et l'ion hydroxyde a été mesurée à plusieurs températures.



On a obtenu les résultats suivants:

T en °C	25	30	35	40	45	50
k en L/(mol.s)	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

10/ Décomposition NO₂:

On étudie la réaction:



1) Dans une expérience isochore, on part d'une pression initiale de 100 mm Hg de NO₂ pur.

Quelle est la pression finale?

2) Après 10 s, la pression atteint 101 mm Hg. Quelle est la fraction de NO₂ dissociée ?

11/ Réaction suivie par polarimétrie:

On étudie l'échange d'un ion iodure I⁻ entre une molécule d-RI lévogyre et une molécule l-RI dextrogyre selon la réaction:



Les deux réactions sont d'ordre 1 par rapport à RI et d'ordre 1 par rapport à l'ion iodure. Elles ont même constante de vitesse.

On pose :

$$[\text{d-RI}] = x ; [\text{l-RI}] = y ; [\text{d-RI}]_0 = a ; [\text{l-RI}]_0 = b ; [\text{I}^-]_0 = c$$

1) Calculer dx/dt et établir la relation qui existe entre k, c, t, x, a et b.

2) On désigne par $[\alpha]$ la rotation que subit le plan de polarisation d'une lumière polarisée plane traversant une épaisseur l de solution contenant 1 mol/L d'iodure dextrogyre d-RI.

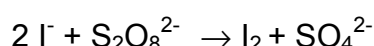
Quelle est la valeur de l'angle de rotation α qui sera observée en utilisant une solution contenant, par litre, x moles de d-RI et y moles de l-RI ?

3) La réaction d'inversion est effectuée dans un tube polarimétrique de longueur l.

Etablir la relation qui existe entre k, c, t, α et α_0 ; α_0 désignant l'angle de rotation mesuré pour t = 0.

12/ Catalyse homogène rédox:

Soit l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$:



1/ Placer sur une échelle de potentiel rédox les couples $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ ($E^\circ_1 = 1,70$ V) et I_2 / I^- ($E^\circ_2 = 0,52$ V).

Justifier que les ions ferreux Fe^{2+} jouent le rôle de catalyseur: couple Fe^{3+} / Fe^{2+} ($E^\circ_3 = 0,77$ V). Écrire le mécanisme de la catalyse.

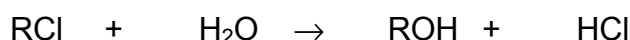
2/ A t=0, on mélange 0,5 L de I^- ($0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) et 0,5 L de $S_2O_8^{2-}$ ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), auquel on ajoute quelques gouttes de sulfate ferreux. On obtient par dosage de I_2 formé:

t en min	0	2,5	5	10	15	20	30
$[I_2] \text{ mol.L}^{-1}$	0	0,015	0,027	0,0465	0,061	0,0727	0,0912

Déterminer le temps de demi-réaction

13/ Décomposition du chlorure de tertio-butyle:

Le chlorure de tertio-butyle représenté par la formule RCl est lentement décomposé par l'eau selon la réaction:



On étudie expérimentalement la cinétique. On réalise une solution de concentration c_0 en RCl dans un mélange eau – alcool et on place la solution dans un bain thermostaté à la température de 25 °C. On effectue à divers instants t des prises d'essai de 5 cm³ et on dose l'acide chlorhydrique formé par de la soude de concentration $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.

Les résultats suivants sont obtenus à 25 °C pour $c_0 = 0,076 \text{ mol.L}^{-1}$.

T(heure)	4,0	12,0	29,5	48,5
V(cm ³)	3,75	10,00	18,90	24,25

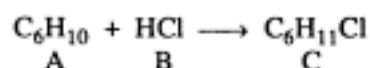
1/ Pourquoi y a-t-il dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau ?

2/ Montrer que la vitesse de cette réaction est d'ordre 1 par rapport à RCl et en déduire la constante cinétique k_{25} .

3/ Une autre expérience à 8 °C a montré que $k_8 = 8,64 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Sachant que $k_{25} = 9,15 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, déterminer l'énergie d'activation de la réaction ($R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

14/ Formation de chlorocyclohexane:

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales $[A]_0$ en cyclohexène et $[B]_0$ en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont

dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Expérience	1	2	3	4
$[A]_0 \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	0,470	0,470	0,470	0,313
$[B]_0 \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	0,235	0,328	0,448	0,448
$V_0 \text{ (mol}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$15,7 \cdot 10^{-9}$	$30,6 \cdot 10^{-9}$	$57,1 \cdot 10^{-9}$	$38,0 \cdot 10^{-9}$

1/ On désigne respectivement par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q .

2/ Déterminer p

3/ Déterminer q , puis l'ordre global de la réaction.

4/ Calculer la constante de vitesse de la réaction.

5/ On réalise dans les conditions précédentes (volume réactionnel constant de 1 litre) un mélange contenant $0,470 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cyclohexène et $0,470 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure d'hydrogène.

Si l'ordre global de la réaction est égal à 3, établir la loi de vitesse de la réaction en fonction de la concentration molaire $[A]$ en cyclohexène à la date t , et l'intégrer.

En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (calcul littéral puis application numérique).

Les résultats sont :

t (min)	0	15	20	25	30	35	40	∞
A	0,033	0,100	0,120	0,140	0,160	0,175	0,190	0,620

- 1/ Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction d'une constante k et des concentrations molaires : [EDTA] et [Cr³⁺].
- 2/ Calculer les concentrations molaires initiales [EDTA]₀ et [Cr³⁺]₀ ; les comparer et en déduire une approximation qui simplifie la loi de vitesse.
- 3/ En déduire la loi cinétique intégrée, c'est à dire une relation entre [Cr³⁺]₀, [Cr³⁺], k_{obs} et t, en posant k_{obs} = k [EDTA]₀
- 4/ Exprimer A₀, A_t et A_∞ (respectivement absorbance à t = 0, absorbance à la date t et absorbance au bout d'un temps infini) en utilisant la loi de Beer-Lambert : on notera l la longueur de la cuve utilisée pour les mesures d'absorbance.
- 5/ Exprimer A_∞ - A₀, puis A_∞ - A_t et montrer que $\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = k_{\text{obs}} t$.
- 6/ Vérifier que les résultats expérimentaux confirment l'ordre 1 par rapport à Cr³⁺. Déterminer la valeur de k_{obs}.

17/ Réaction d'oxydo – réduction:

Dans le domaine de pH où la réaction $2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 2 \text{I}^{-} (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{aq})$ est totale, on se propose de décrire sa cinétique.

Des résultats expérimentaux ont permis de proposer la décomposition en actes élémentaires (toutes les espèces sont en solution).



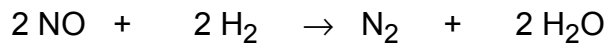
FeI²⁺ et I₂⁻ sont des intermédiaires très instables et très réactifs pour lesquels on pourra faire l'approximation de l'état stationnaire.

a/ A partir de ce mécanisme, établir les expressions de d[FeI²⁺] / dt et de d[I₂⁻] / dt.

b/ Établir l'expression de la vitesse globale de réaction. En supposant que l'on peut négliger k₂ devant k₃.[I⁻], simplifier l'expression obtenue précédemment. Conclure.

18/ Formation de diazote:

La réaction entre le monoxyde d'azote et l'hydrogène :



est étudiée en mesurant la vitesse initiale de la diminution de pression dans des mélanges connus de gaz.

A 700°C on obtient les résultats suivants:

Expérience diminution de pression	Pressions initiales en atm		Vitesse initiale de en atm.min ⁻¹
	P _{NO}	P _{H₂}	
1	0,5	0,2	4,8. 10 ⁻³
2	0,5	0,1	2,4. 10 ⁻³
3	0,25	0,2	1,2. 10 ⁻³

- 1) En déduire l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs.
- 2) Calculer la constante de vitesse de la réaction à 700°C et donner son unité.

19/ Hydrolyse de l'acétate de méthyle:

On étudie la réaction d'hydrolyse de l'acétate de méthyle à 25°C, en présence d'un excès d'eau.(On admettra que cette réaction est totale).

1) On appellera a la concentration molaire initiale en ester et x la concentration molaire de l'acide formé au cours du temps. Si la réaction est d'ordre 1, démontrer la relation existant entre a, x, et t.

2) A divers instants t, on prélève un même volume V du milieu réactionnel et on dose l'acide formé par une solution de soude. On obtient les résultats suivants:

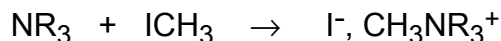
t (min)	t1	t1+20	t1+40	t1+80	t1+120	∞
Vsoude (mL)	20,35	21,7	22,8	25	26,8	38,3

On appelle V_∞ le volume nécessaire lorsque la réaction est complète

- a) Déduire la relation entre t, V_{soude} et V_∞.
- b) Tracer ln(V_∞ - V_{soude}) = f (t) . Que peut-on en conclure ?
- c) Calculer la constante cinétique k.
- d) Calculer t_{1/2}. A quel instant correspond t1 ?

20/ Action de l'iodure de méthyle:

On réalise la réaction suivante:



On détermine la concentration molaire en ICH_3 en fonction du temps :

t (s)	0	1110	2310	6040	9600	19100	33700
[ICH ₃] (mol/L)	1	0,91	0,83	0,65	0,54	0,37	0,25

A $t = 0$: $[\text{ICH}_3] = [\text{NR}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Trouver l'ordre global de la réaction sachant que l'ordre partiel par rapport à NR_3 est nul. Calculer la constante de vitesse k et $t_{1/2}$.

21/ Décomposition de l'éthylamine:

A température élevée, l'éthylamine se décompose par la réaction irréversible en éthylène et en ammoniac suivant la relation:



Cette réaction est suivie à 500°C par la mesure de la pression totale au sein d'un réacteur de volume constant. Les mesures ont donné les résultats suivants:

t (min)	0	2	4	8	20	30
P (bar)	0,0724	0,0842	0,0947	0,110	0,134	0,141

1) Donner l'expression de la loi d'évolution de la concentration molaire en éthylamine en fonction du temps, dans l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre.

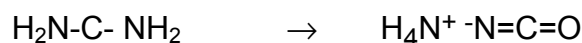
2) Vérifier que cette expression peut se transformer de la façon suivante en fonction des pressions initiale P_0 et totale P_t :

$$\ln ((2P_0 - P_t)/P_0) = -kt$$

3) A partir des mesures de pression, vérifier que la cinétique de cette réaction est du premier ordre et calculer la constante de vitesse k en min^{-1} .

22/ Décomposition de l'urée:

Quand on dissout de l'urée dans l'eau, elle se transforme de façon irréversible en isocyanate d'ammonium:



Les mesures de la concentration d'urée en fonction du temps donnent les résultats suivants:

à $T_1 = 334 \text{ K}$

t (min)	0	9600	18220	28600
[urée] mol/L	0,1	0,0854	0,0742	0,0625

à $T_2 = 344 \text{ K}$

t (min)	0	2818	4800	9096
[urée] mol/L	0,1	0,0836	0,0736	0,056

- 1) Montrer que ces résultats sont en accord avec une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à l'urée.
- 2) Calculer les constantes de vitesse k_1 et k_2 correspondant aux températures T_1 et T_2 .
- 3) Calculer le temps de demi-réaction à 334 K.
- 4) Calculer le temps nécessaire pour que les 3/4 de l'urée initiale se soient transformés à 334 K.
- 5) Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

23/ Substitution nucléophile:

La constante de vitesse de la réaction d'ordre 2 entre le bromoéthane et l'ion hydroxyde a été mesurée à plusieurs températures.



On a obtenu les résultats suivants:

T en °C	25	30	35	40	45	50
k en L/(mol.s)	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

24/ Méthode d'isolement d'Ostwald:

En solution alcaline, l'ion hypochlorite se dismute suivant la réaction:



On mesure la concentration de ClO^- en fonction du temps dans deux solutions différentes :

1ère solution: $[\text{ClO}^-]_0 = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{OH}^-]_0 = 0,26 \text{ mol/L}$

t (s)	1000	3000	10000	20000	40000	100000
[ClO⁻] mol/L	0,0122	0,0113	0,0089	0,0069	0,0047	0,0024

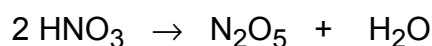
2ème solution: $[\text{ClO}^-]_0 = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{OH}^-]_0 = 0,495 \text{ mol/L}$

t(s)	2000	10000	20000	30000	50000	100000
[ClO⁻] mol/L	0,023	0,0143	0,0097	0,0074	0,005	0,0027

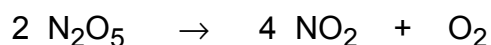
Quels sont les ordres de la réaction par rapport à l'ion hypochlorite et par rapport à l'ion hydroxyde?

25/ Décomposition de l'acide nitrique:

L'acide nitrique fumant se décompose en partie selon:



Cette réaction suggère d'utiliser le pentaoxyde de diazote pour préparer le dioxyde d'azote selon la réaction en phase gazeuse:



Dans l'intervalle de température utilisé, la réaction est du premier ordre par rapport au pentaoxyde N_2O_5 .

1) a) On part de pentaoxyde pur; exprimer $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en fonction du temps et de la concentration initiale $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$.

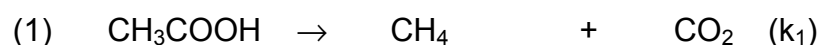
b) A 227°C , dans un volume constant de 1 litre, on constate qu'au bout de 0,03 s, 60% du pentaoxyde introduit a été décomposé; calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

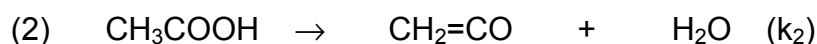
2) a) A 25°C , on recueille 250 cm^3 de N_2O_5 pur sous 1 atm; on le porte de façon quasi instantanée à 227°C . Calculer le nombre de moles de NO_2 obtenues au bout d'une seconde.

b) L'énergie d'activation de la réaction au sens d'Arrhénius est $103,25 \text{ kJ}$. Quel serait le nombre de moles de NO_2 obtenues au bout d'une seconde à 25°C ?

26/ Réactions compétitives:

On considère à 700°C les 2 réactions suivantes compétitives:





Ces deux réactions d'ordre 1 ont des constantes cinétiques suivantes:

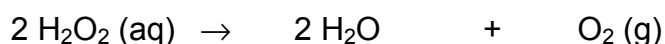
$$k_1 = 3,5 \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 4,5 \text{ s}^{-1}$$

a/ Combien de temps faut-il pour que 90 % d'acide soit décomposé (par l'une ou l'autre des réactions) ?

b/ Pour 100 g d'acide initialement, quelles sont les masses de méthane et de cétène obtenues en fin de réaction ?

27/ Décomposition de l'eau oxygénée:

L'eau oxygénée se décompose avec divers catalyseurs selon l'équation bilan:



On soumet à cette réaction une solution de H_2O_2 dans l'eau et on mesure en fonction du temps le volume de dioxygène dégagé (mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression).

Le résultat de ces mesures est rassemblé dans le tableau suivant:

t(min)	0	15	30	45	60	75	90
V O₂ (L)	0	7,8	13,0	16,3	18,3	19,5	20,5

Après un temps suffisamment long (t_∞) pour que le dégagement de dioxygène ait totalement cessé, on a recueilli un volume total V_∞ de 22,0 L.

a/ on pense que la réaction est d'ordre 1. Ces résultats permettent-ils de le confirmer ?

b/ Quelles sont les valeurs de la constante de vitesse et de $t_{1/2}$?

28/ Dismutation des ions hypochlorite:

A température suffisamment élevée, les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale:



La vitesse de disparition des ions ClO^- suit une loi cinétique de second ordre.

1/ Écrire l'équation de vitesse correspondant à la réaction. Exprimer l'évolution en fonction du temps de la concentration des ions hypochlorite dans une solution où l'on provoque cette réaction.

2/ On dispose à l'instant $t = 0$ d'une solution contenant des ions ClO^- à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a/ Cette solution est portée à la température de 343 K pour laquelle la constante de vitesse de réaction est $k = 0,0031 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Au bout de combien de temps aura-t-on obtenu la disparition de 30 % des ions ClO^- ?

b/ L'énergie d'activation de la réaction vaut 47 kJ.mol^{-1} . Quel serait à 363 K le temps nécessaire pour obtenir un même taux d'avancement (30 %) à partir de la même solution initiale ?

29/ Oxydation des ions Sn^{2+} :

1/ On étudie l'oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III). Écrire son équation-bilan.

2/ L'expérience montre que cette réaction est totale et que sa vitesse est de la forme:

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b$$

Pour déterminer a et b on effectue plusieurs expériences:

En présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+} , le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale $[\text{Sn}^{2+}]_0$. En revanche si on réalise des mélanges stœchiométriques, ce temps varie avec $[\text{Sn}^{2+}]_0$ selon le tableau suivant.

$[\text{Sn}^{2+}]_0$	C	1,5.C	2.C	3.C
$t_{1/2}$	t	0,44.t	0,25.t	0,11.t

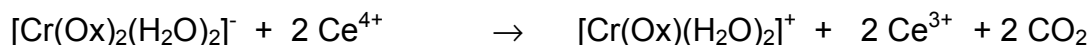
Déduire de ces renseignements les valeurs de a et b.

3/ Comment varie en fonction de la concentration initiale $[\text{Fe}^{3+}]_0$, le temps de demi-réaction dans des mélanges où les ions Sn^{2+} sont en grand excès.

données: $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$

30/ Action des ions cérium (IV):

Sous l'action des ions cérium (IV), le dioxalatodiaquochrome (III) se transforme selon la réaction d'équation-bilan:



La cinétique peut-être suivie par spectrophotométrie, les coefficients d'extinction molaire ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3 des ions Ce^{4+} , $[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ étant suffisamment différents à la longueur d'onde choisie. Le principe est de mesurer en fonction du temps t l'absorbance A_t d'une solution de composition initiale connue.

1/ Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés les résultats obtenus pour une solution ayant la composition initiale suivante:

$[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- = C_0 = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $\text{Ce}^{4+} = 2 C_0$.

t(min)	0	2,5	5	10	15	20	∞
A _t	0,632	0,600	0,573	0,525	0,480	0,446	0,110

En supposant la réaction du premier ordre par rapport à chaque réactif, établir la relation existant entre A_t, A₀, A_∞, C₀, t et la constante de vitesse k; on rappelle la loi de Beer Lambert: $A = \sum_i \epsilon_i \cdot l \cdot C_i$.

2/ Montrer que les résultats fournis s'accordent avec cette hypothèse. En déduire la valeur de k.

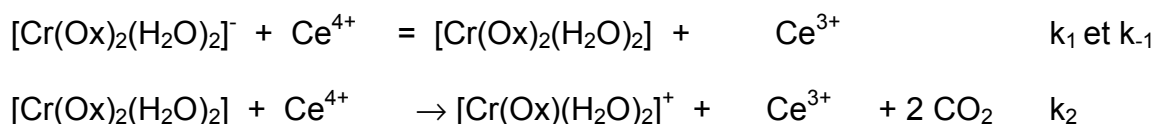
3/ Les résultats précédents ont été déterminés en milieu acide. En milieu moins acide, la vitesse de la réaction doit se mettre sous la forme

$$v = \frac{k' \cdot [\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2^-] \cdot [\text{Ce}^{4+}]^2}{k'' \cdot [\text{Ce}^{3+}] + k''' \cdot [\text{Ce}^{4+}]}$$

où k', k'' et k''' sont des constantes qui dépendent du pH.

- a/ Comment peut-on qualifier le rôle joué par Ce³⁺ dans la cinétique de la réaction ?
b/ A quelle condition peut-on appliquer l'A.E.Q.S. à une espèce ?

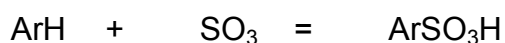
En utilisant cette hypothèse pour l'espèce [Cr(Ox)₂(H₂O)₂], montrer que cette loi de vitesse peut être interprétée par le mécanisme suivant:



Exprimer k', k'' et k''' en fonction de k₁, k₋₁ et k₂.

31/ Sulfonation d'aromatiques:

La sulfonation du benzène et du toluène par le trioxyde de soude, dans le tétrachlorure de carbone a lieu suivant la réaction:



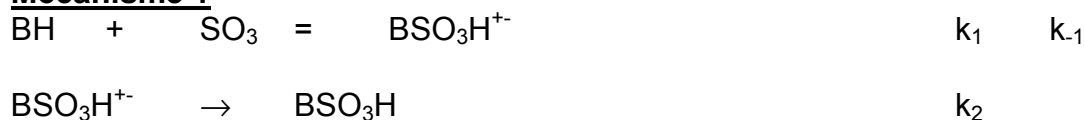
où ArH désigne le carbure aromatique et ArSO₃H l'acide sulfonique formé.

Une étude expérimentale sur la cinétique de sulfonation du benzène (symbolisé par BH) dans différents solvants a été réalisée.

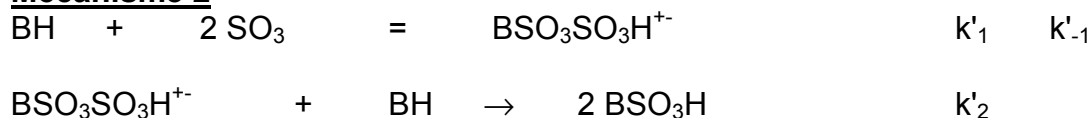
Les résultats essentiels peuvent être ainsi résumés: dans tous les solvants, la réaction est d'ordre 1 par rapport au benzène; en revanche, selon le solvant utilisé, on observe une réaction d'ordre 1, d'ordre 2 ou sans ordre par rapport au trioxyde de soufre.

On cherche à rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux à l'aide d'un mécanisme réactionnel indépendant du solvant, et on envisage de choisir parmi les trois mécanismes plausibles suivants, dans lesquels interviennent des complexes d'addition notés $\text{BSO}_3\text{H}^{+-}$ et $\text{BSO}_3\text{SO}_3\text{H}^{+-}$.

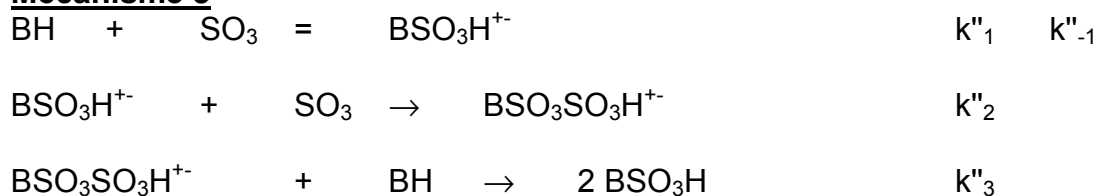
Mécanisme 1



Mécanisme 2



Mécanisme 3



Pour chacun de ces trois mécanismes on admet que les réactions inverses d'indices 2 et 3 sont assez lentes pour qu'on puisse considérer comme nulles leurs constantes de vitesse.

1/ Pour chaque mécanisme exprimer la vitesse $-\frac{d[\text{BH}]}{dt}$ de la réaction globale en fonction des concentrations des réactifs, des concentrations des intermédiaires et des constantes de vitesse convenables.

2/ L'analyse chromatographique prouve que les concentrations des deux complexes d'addition intermédiaires demeurent constamment très faibles (inférieurs au seuil de détection de cette technique). Dans de telles conditions pour chacun des trois mécanismes envisagés, exprimer la vitesse de réaction globale en fonction de $[\text{BH}]$, $[\text{SO}_3]$ et des constantes de vitesse convenables.

3/a/ Montrer que deux de ces mécanismes ne peuvent pas rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

b/ A quelle(s) condition(s) sur les ordres de grandeur de certaines constantes de vitesse, le troisième mécanisme peut-il rendre compte de l'ensemble de ces résultats expérimentaux ?

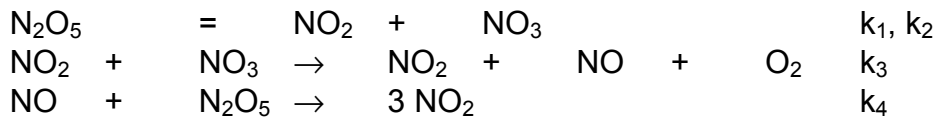
32/ Formation du pentaoxyde de diazote:

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 gazeux se transforme par chauffage dans un récipient de volume constant en dioxyde d'azote NO_2 et dioxygène O_2 .

1/ Montrer que les valeurs expérimentales suivantes exprimant la pression de N_2O_5 en fonction du temps à $45^\circ C$ sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 . Calculer numériquement la constante de vitesse k .

t(min)	0	10	20	40	60	80	100	120
p(mmHg)	348	247	185	105	58	33	18	10

2/ Le mécanisme de cette réaction semble correspondre aux étapes suivantes:



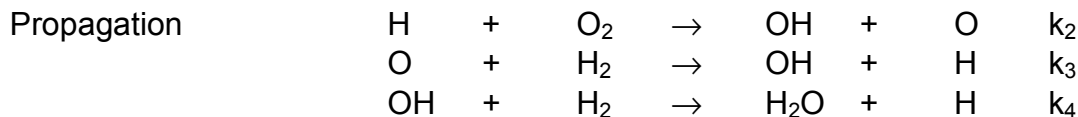
Montrer que ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse expérimentale et proposer une relation liant k à k_1 , k_2 et k_3 . On admet que les espèces NO et NO_3 sont des intermédiaires réactionnels.

3/ Un argument expérimental en faveur du mécanisme postulé ci-dessus a consisté à chauffer un mélange de N_2O_5 et de dioxyde d'azote marqué $^{15}NO_2$. Essayer de justifier cette technique.

33/ Synthèse de l'eau:

Le mélange stœchiométrique $H_2 + 1/2 O_2$ est un mélange tonnant dans un certain domaine de température et de pression.

Les conditions expérimentales suggèrent l'existence d'un processus radicalaire à chaînes divergentes; Hinshelwood a proposé le mécanisme suivant:



Terminaison: chocs sur paroi et éventuellement apparition d'eau



1/ Écrire la vitesse de synthèse de l'eau v selon la réaction (4).

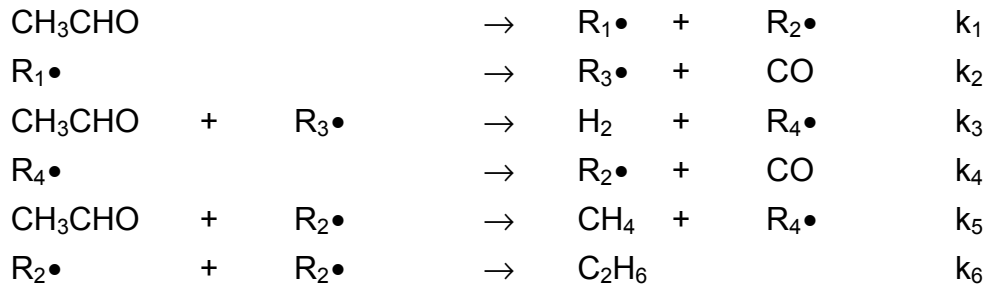
2/ Sachant que, pour chaque processus élémentaire, l'ordre s'identifie à la molécularité, et que après une phase d'induction très brève, le principe de l'état stationnaire est satisfait, montrer que v peut se mettre sous la forme:

$$v = \frac{\alpha [H_2]^2 \cdot [O_2]}{\beta + \gamma [H_2] - \gamma [H_2] \cdot [O_2]}$$

Identifier α , β , γ et δ en fonction des k_i .

34/ Pyrolyse de l'éthanal:

Le mécanisme de pyrolyse de l'éthanal a été déterminé; il comporte les actes élémentaires suivants où $R_i\bullet$ désigne un radical:



1/ Identifier les radicaux $R_1\bullet$, $R_2\bullet$, $R_3\bullet$ et $R_4\bullet$.

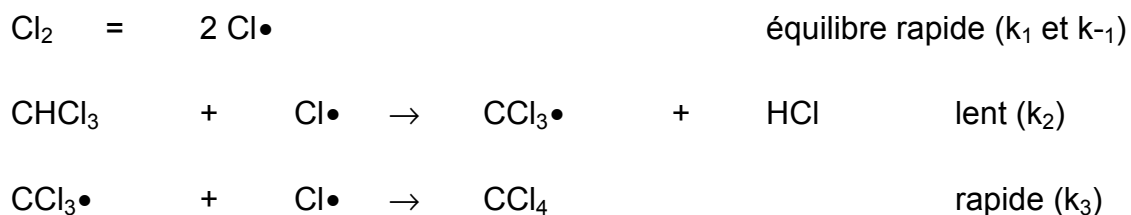
2/ Mettre en évidence dans ce mécanisme les phases caractéristiques d'une réaction en chaîne. Quel est son bilan ?

3/ Mettre en évidence les différentes phases du mécanisme réactionnel.

4/ En utilisant l'hypothèse habituelle pour les intermédiaires réactionnels, établir l'expression de la vitesse de disparition de l'éthanal. Cette réaction admet-elle un ordre ?

35/ Formation du tétrachlorure de carbone:

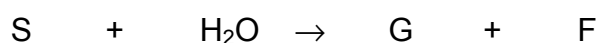
Soit le mécanisme suivant pour la réaction entre le dichlore et le chloroforme:



Indiquer l'équation bilan de la réaction ainsi que la loi de vitesse.

36/ Hydrolyse du saccharose:

En solution aqueuse acide, le saccharose S s'hydrolyse totalement en donnant du glucose G et du fructose F selon la réaction:



Cette réaction est catalysée par les ions H_3O^+ et sa vitesse est donnée par la relation:

$$v = k \cdot [\text{S}] \text{ avec } k = k_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^n$$

$[\text{S}]$ = concentration en saccharose k = constante de vitesse à un pH donné

1/ On suit la réaction d'hydrolyse à un pH donné et à température constante en mesurant à différentes dates t l'angle de rotation α_t du plan de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée traversant la solution. α_t est lié à la composition de la solution par la relation:

$$\alpha_t = [\alpha_{0S}] \cdot [\text{S}] \cdot l + [\alpha_{0G}] \cdot [\text{G}] \cdot l + [\alpha_{0F}] \cdot [\text{F}] \cdot l$$

$[\alpha_{0S}]$, $[\alpha_{0G}]$ et $[\alpha_{0F}]$ sont les pouvoirs rotatoires spécifiques respectifs du saccharose, du glucose et du fructose.

$[\text{S}]$, $[\text{G}]$ et $[\text{F}]$ sont les concentrations du saccharose, du glucose et du fructose à la date t .

l est la longueur du trajet parcouru par le faisceau de lumière polarisée dans la solution.

A la date $t = 0$ on a: $[\text{S}]_0 = a_0$ $[\text{F}] = [\text{G}] = 0$

Soit $[\text{S}] = a_0 - x$ la concentration en saccharose restant à la date t .

Établir la relation
$$\frac{x}{a_0} = \frac{\alpha_t - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_0}$$

avec α_0 = valeur de l'angle de rotation du plan de polarisation à la date $t = 0$
 α_{00} = valeur de l'angle de rotation du plan de polarisation lorsque la totalité du saccharose a réagi.

2/ Intégrer la loi de vitesse sur l'intervalle de temps $(0, t)$. En déduire la relation

$$\ln \left(\frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_t} \right) = k \cdot t$$

3/ La réaction d'hydrolyse étant effectuée à $\text{pH} = 3,75$ on a obtenu les résultats suivants:

$t(\text{s})$	0	400	1000	2000	4000
α_t (°)	22,74	18,10	12,51	5,72	-1,61

On a déterminé par ailleurs $\alpha_{00} = -7,20^\circ$

Déterminer par une méthode graphique la valeur de la constante de vitesse k à $\text{pH} = 3,75$.

4/ Établir la relation qui lie le temps de demi réaction de la réaction d'hydrolyse du saccharose à un pH donné et la constante de vitesse k à ce même pH .

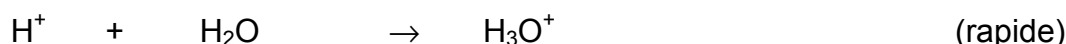
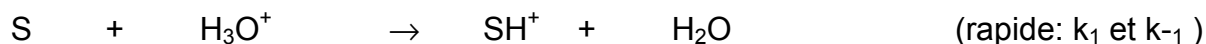
On a déterminé à une même température les temps de demi réaction à $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 4$. Les résultats obtenus sont les suivants:

pH	3	4
$t_{1/2}$ (s)	292	2924

Déduire de ces résultats:

- a/ la valeur de la constante de vitesse k à $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 4$.
 b/ la valeur de n et celle de k_0 .

5/ On propose pour la réaction d'hydrolyse du saccharose le mécanisme suivant:



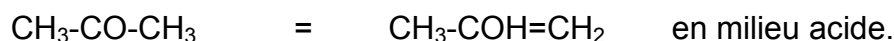
L'équilibre correspondant à la première étape est rapide et toujours atteint.

La deuxième étape est l'étape lente. Montrer que ce mécanisme est en accord avec la loi de vitesse expérimentale.

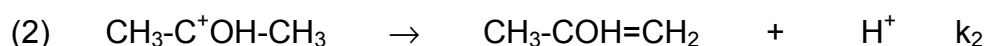
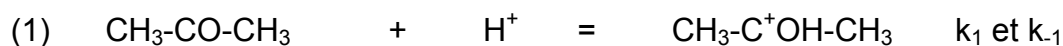
Donner l'expression de k_0 en fonction de k_1 , k_{-1} et k_2 .

37/ Tautomérie:

On étudie la cinétique de tautomérie cétone = énol:



Le mécanisme proposé est:

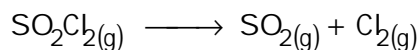


a/ Justifier que H^+ est un catalyseur et trouver la loi de vitesse dans le cas général puis dans le cas où (2) est très lente par rapport à (1) (équilibre rapide).

b/ Tracer le profil énergétique $E_p = f(\text{CR})$ dans ce second cas.

38/ Dissociation du chlorure de sulfuryle:

A 270 °C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 noté A se dissocie totalement selon l'équation bilan



Tous les constituants sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

1/ Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270 °C.

On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale P dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

t (min)	0	50	100	150	200	250
P (mm Hg)	306	330	351	371	390	407
P (Pa)	40 786	43 985	46 784	49 450	51 982	54 248

- En supposant une cinétique d'ordre 1, donner l'expression de la pression partielle P_A de chlorure de sulfuryle en fonction de la pression initiale notée P_0 de la constante de vitesse k et du temps t.
- Montrer que : $P_A = 2 P_0 - P$
- Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à une cinétique d'ordre 1. Calculer la constante de vitesse k.
- Calculer le temps de demi-réaction à 270 °C.

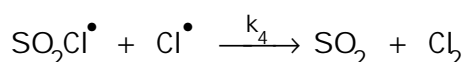
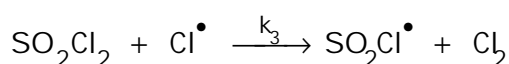
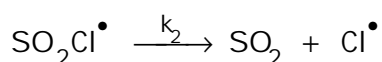
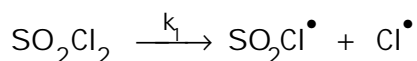
On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude

$$T_1 = 280 \text{ °C} \quad t_{1/2(1)} = 187,00 \text{ min.}$$

$$T_2 = 330 \text{ °C} \quad t_{1/2(2)} = 4,21 \text{ min}$$

- En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

2/ On admet l'intervention d'un mécanisme radicalaire :



k_1, \dots, k_4 sont les constantes de vitesse associées aux étapes élémentaires,

- a) Etablir en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$ et Cl^\bullet , l'expression des concentrations molaires de ces espèces en fonction des constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 , k_4 et, éventuellement, des concentrations molaires d'espèces chimiques intervenant dans l'équation bilan.
- b) En déduire la loi de vitesse de la réaction étudiée.
- c) Est-elle conforme aux résultats expérimentaux ?