

Exercice 1 : Cinétique de décomposition du dibrome

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium ( $\text{NaBrO}_3$ ) et du bromure de sodium ( $\text{NaBr}$ ). L'équation de la réaction est la suivante :



1- Comment s'appelle ce type de réaction d'oxydo-réduction ?

L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement  $a$ ,  $b$  et  $c$  les ordres partiels des espèces  $\text{BrO}_3^- (\text{aq})$ ,  $\text{Br}^- (\text{aq})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et  $k$  la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

2- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à  $0^\circ\text{C}$  à partir des concentrations initiales suivantes :  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

L'évolution de la concentration en ions  $\text{BrO}_3^-$  (que l'on notera  $C$  par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.

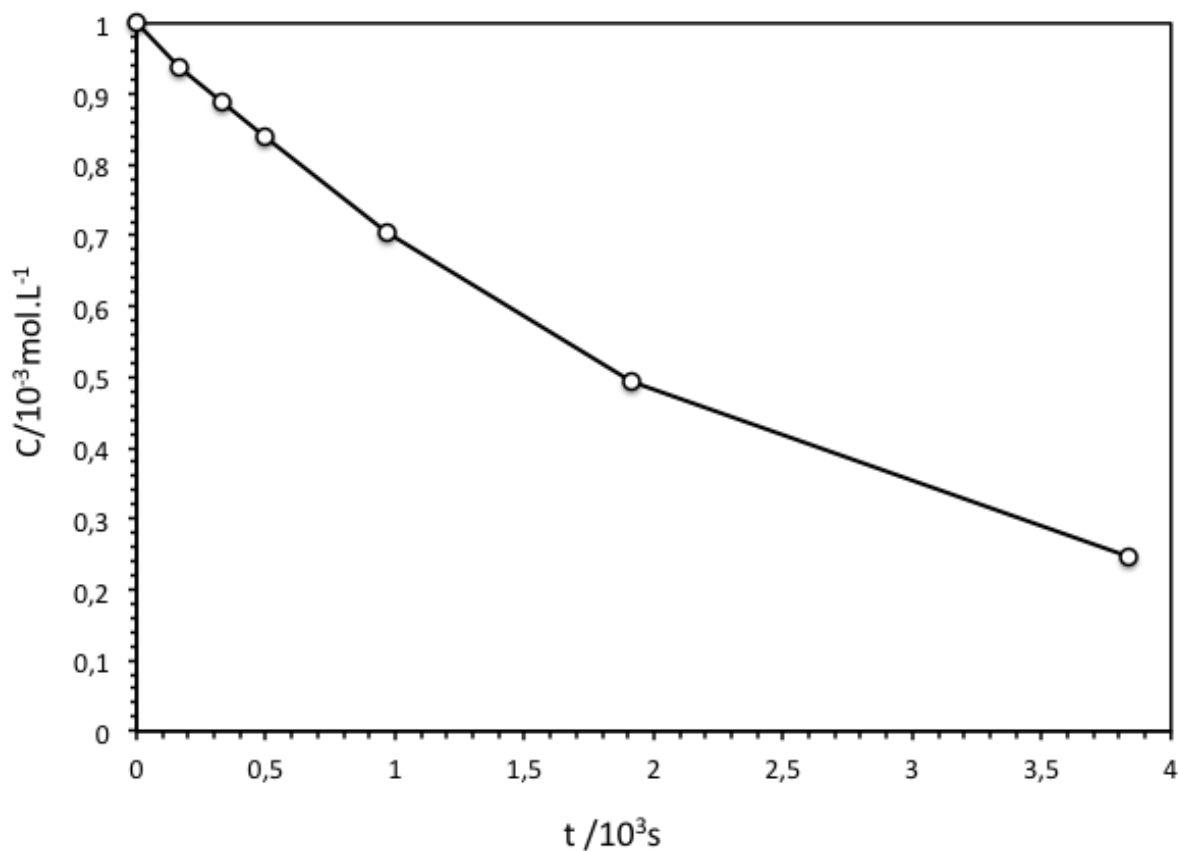


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions bromate ( $\text{mmol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps ( $10^3 \text{ s}$ )

- 3- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?
- 4- Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.
- 5- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.
- 6- En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

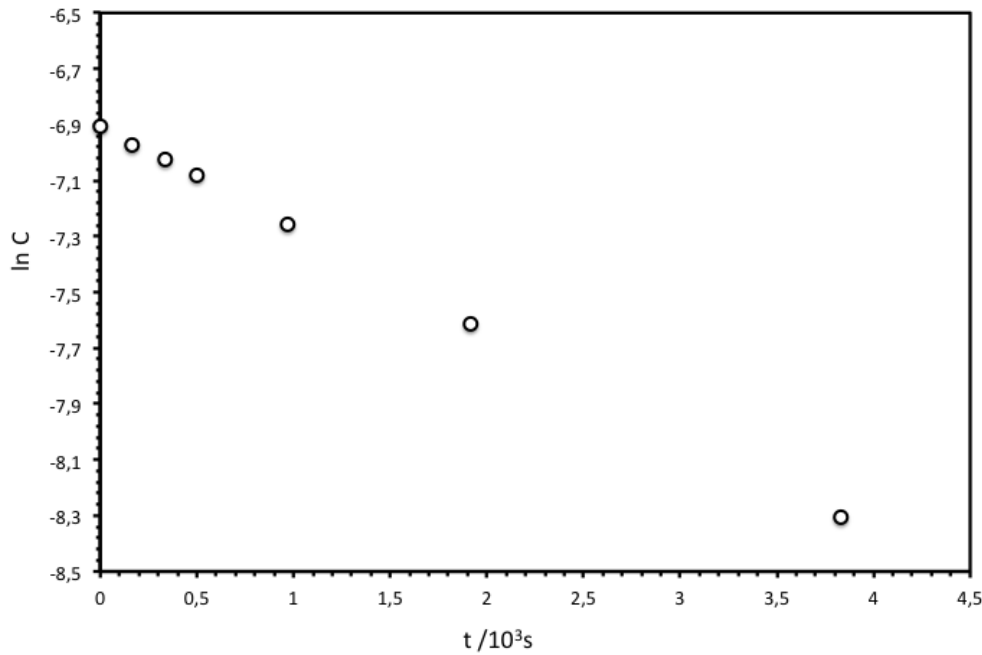


Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps ( $10^3$  s).

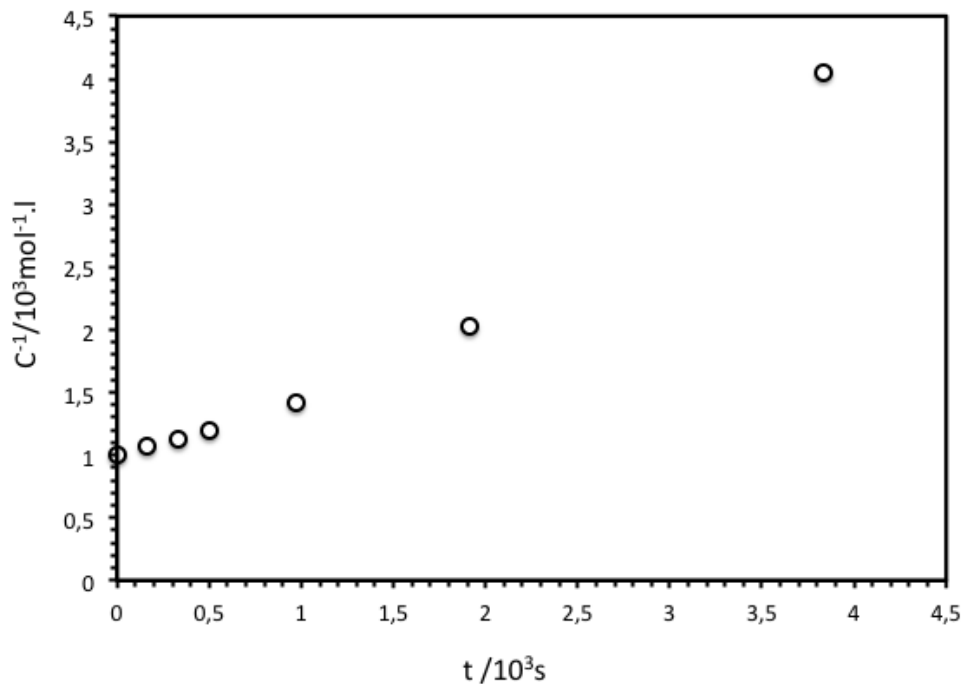


Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps ( $10^3$  s).

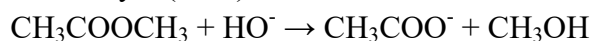
Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate  $[BrO_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[Br^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[H_3O^+]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Vitesse initiale $\text{(mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$
N°1	0,10	0,10	$4,1 \cdot 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \cdot 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \cdot 10^{-5}$

- 7- Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions  $H_3O^+$ .
- 8- Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

### Exercice 2 : Cinétique de saponification suivie par conductimétrie

La saponification de l'éthanoate de méthyle (ester) est une réaction totale :



- 1) Exprimer la conductivité  $\sigma(t)$  à une date t quelconque en fonction des conductivités molaires nécessaires, de  $C_0$ , l'avancement  $x(t)$  et du volume total V. Faire de même pour la conductivité initiale  $\sigma_0$  et la conductivité finale  $\sigma_f$ . On précise que la solution comporte des ions spectateurs  $Na^+$  à hauteur d'une concentration  $C_0$ .
- 2) En déduire que  $[CH_3COOCH_3](t) = C_0 \cdot \left( \frac{\sigma_0 - \sigma_f}{\sigma(t) - \sigma_f} \right)$

C'est une réaction d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. On note k sa constante de vitesse. On se place dans le cas où  $[CH_3COOCH_3]_0 = [HO^-]_0 = C_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

- 3) Donner la loi de vitesse de cette réaction. Comment peut-on la simplifier ici ?
- 4) Déterminer et résoudre l'équation différentielle non linéaire satisfaite par  $[CH_3COOCH_3](t)$ .

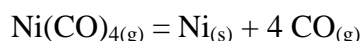
On obtient comme valeurs calculées à 25°C :

t (s)	10	30	60	90	120
$[CH_3COOCH_3] \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	46,3	40,3	33,8	29,1	25,5

- 5) En déduire par modélisation linéaire d'une courbe dont on précisera les caractéristiques (abscisse et ordonnée), la valeur (et l'unité) de la constante cinétique k.
- 6) Après combien de temps ne reste-t-il que 1% de l'ester initial ?

### Exercice 3 : Suivi cinétique de décomposition

On étudie la réaction lente et quantitative de dissociation du nickel carbonyle gazeux :



Cette réaction obéit à une cinétique d'ordre 1 par rapport à  $NiCO_{4(g)}$ , avec une constante de vitesse k.

Dans une enceinte initialement vide, on introduit (à l'instant  $t_0 = 0 \text{ s}$ )  $n_0$  mol de  $NiCO_{4(g)}$ . La pression est alors  $P_0 = 1 \text{ bar}$ . L'enceinte est isochore et isotherme (volume  $V_0$ , température  $T_0$ ).

Dans la suite, par souci de concision, l'espèce  $Ni(CO)_{4(g)}$  sera notée A. La concentration molaire d'un gaz X est définie dans cette situation par  $[X] = \frac{n_X}{V_0}$

- 1 ) A l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer la vitesse volumique de réaction  $v$  en fonction de  $\frac{d[A]}{dt}$
- 2 ) En utilisant la loi de vitesse fournie, exprimer  $v$  en fonction de la concentration molaire  $[A]$  et de la constante de vitesse  $k$ .
- 3 ) Exprimer la concentration molaire  $[A]$  en fonction de la pression partielle  $P_A$ , de la température  $T_0$  et de la constante  $R$  des gaz parfaits.
- 4 ) Montrer que la pression partielle  $P_A$  obéit à l'équation différentielle ; résoudre cette équation en tenant compte des conditions initiales (on exprimera  $P_A$  en fonction de  $P_0$ ,  $k$  et  $t$ ).
- 5 ) Montrer que la pression totale  $P$  vérifie la relation suivante (qui pourra être admise pour traiter la suite) :
$$P = 4 P_0 - 3 P_A$$
- 6 ) En déduire l'expression de la pression totale  $P$  en fonction de  $P_0$ ,  $k$  et  $t$ . Quelle sera la valeur finale de  $P$  ?
- 7 ) On mesure  $P = 2,5$  bar à  $t = 8$  min. Calculer la valeur numérique de la constante de vitesse  $k$ .