

Exercice 1 : Cinétique de décomposition du dibrome

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (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 H_3O^+ , 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°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 BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.

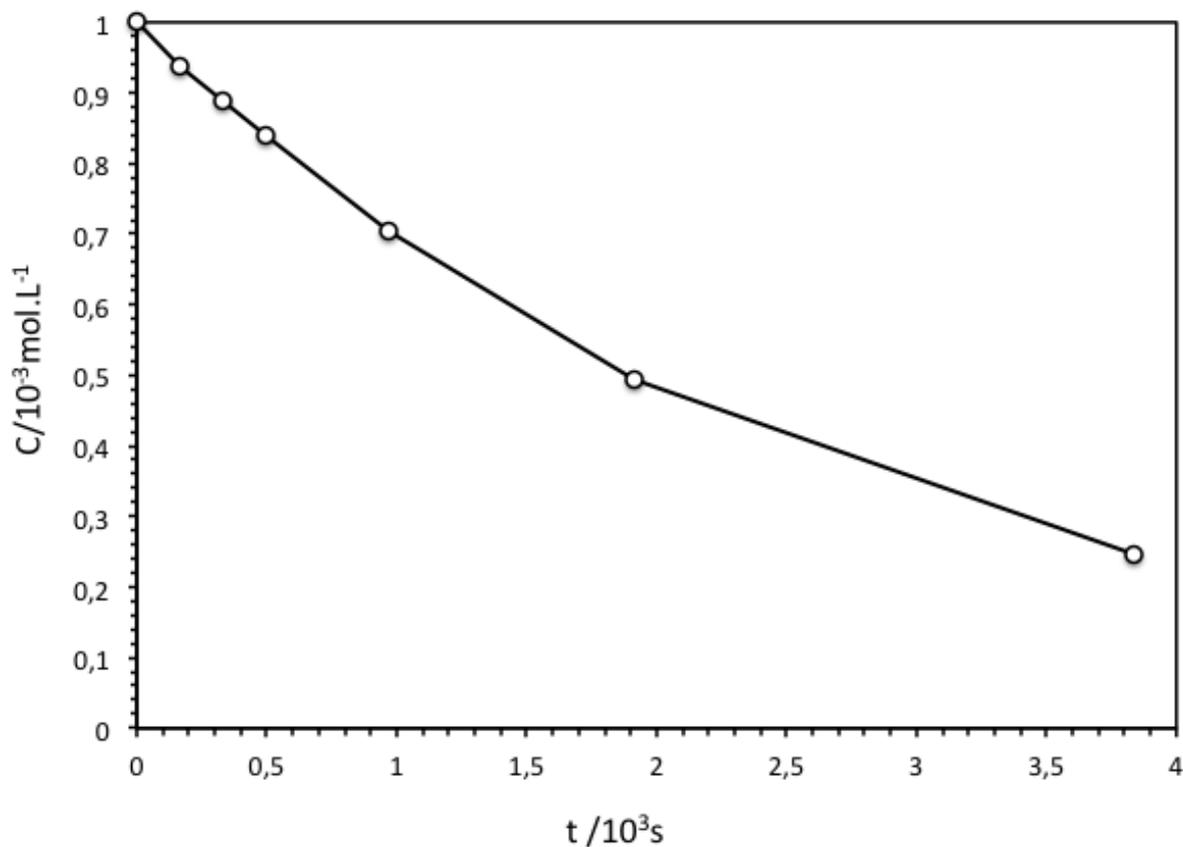


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3 s)

- 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.

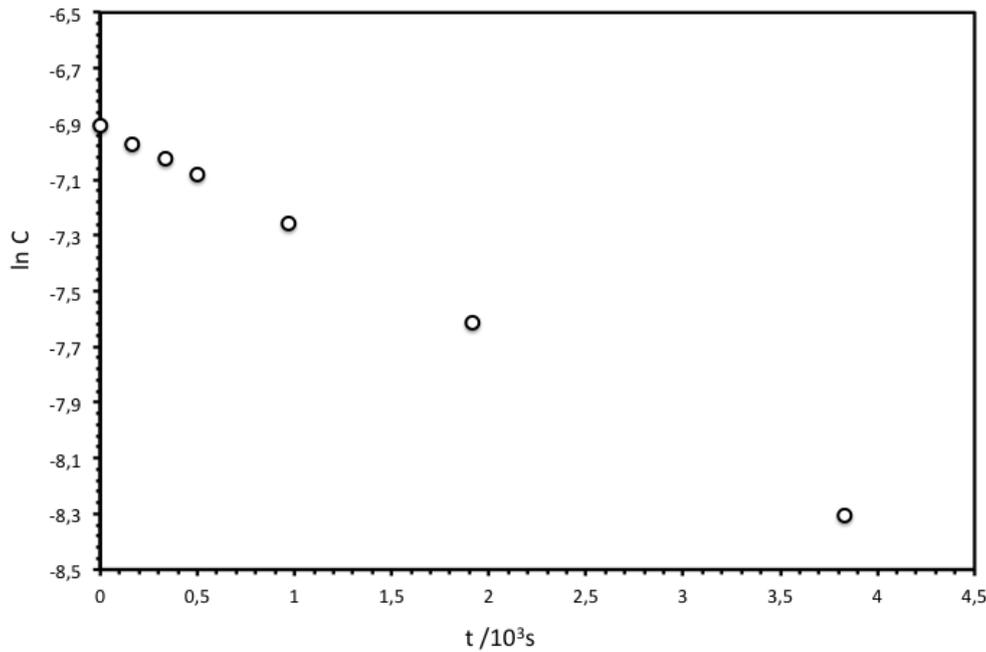


Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

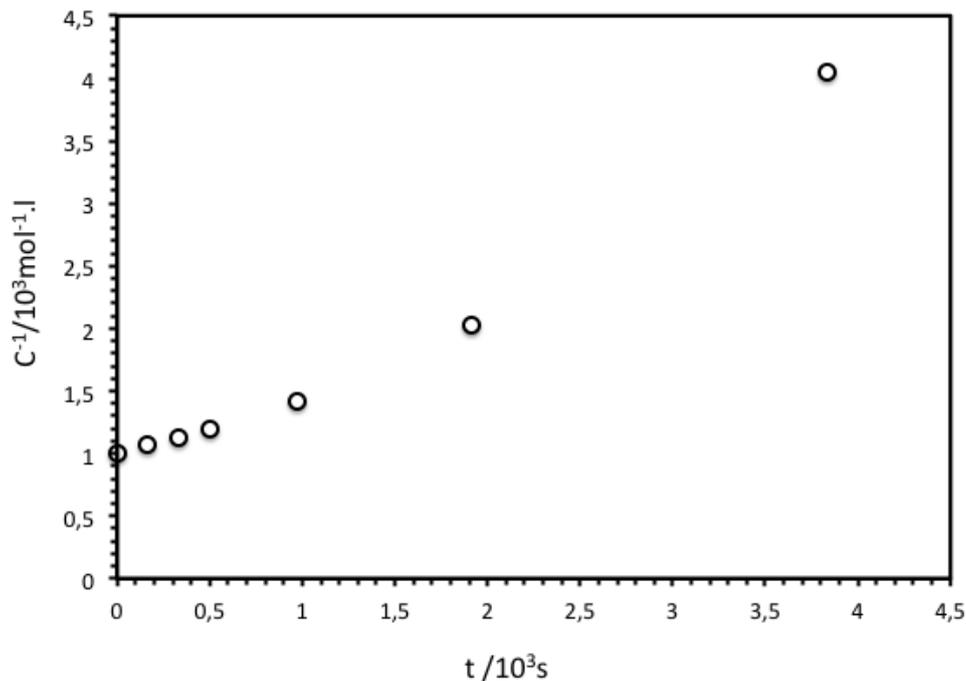


Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

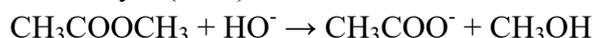
Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[BrO_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont 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 σ_0 et la conductivité finale σ_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 $[CH_3COOCH_3](t)$.

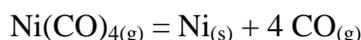
On obtient comme valeurs calculées à 25°C :

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| 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 .