

**EXERCICE 1:**

Soit la réaction générale :



$$V = k [A]^{\alpha} [2B]^{\beta} [3C]^{\gamma} \quad (1)$$

$$3V = k [A]^{\alpha} [2B]^{\beta} [9C]^{\gamma} \quad (2)$$

$$2V = k [2A]^{\alpha} [6B]^{\beta} [6C]^{\gamma} \quad (3)$$

$$V = k [A]^{\alpha} [4B]^{\beta} [3C]^{\gamma} \quad (4)$$

1/ les ordres partiels et global de la réaction

$$(1)/(4) \rightarrow 1 = (2)^{\beta} \rightarrow \beta = 1$$

$$(2)/(1) \rightarrow 3 = (3)^{\gamma} \rightarrow \gamma = 1$$

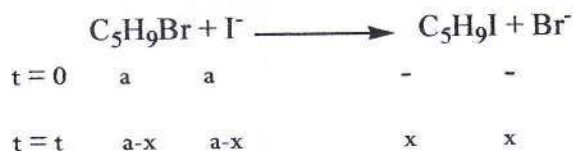
$$(3)/(2) \rightarrow 2/3 = (2)^{\alpha} / (3)^{\beta} \rightarrow \alpha = 1$$

$$n = \alpha + \beta + \gamma = 1 + 1 + 1 = 3$$

2/ -Déduire de ces données l'expression de la vitesse de cette réaction

$$V = k [A] [2B] [3C]$$

**EXERCICE 2:**



1/ Déduire de ces données l'ordre de la réaction.

Si on suppose que la réaction est l'ordre 2

La loi de vitesse s'écrit :

$$1/(a-x) - 1/a = k t$$

$$k = 1/t (1/(a-x) - 1/a)$$

$$k = 1/t (1/(a-x) - 1/a)$$

$$k_1 = 1/30 (1/0.2 - 0.12) - 1/0.2 = 0,25 \text{ mol/l.min}$$

$$k_2 = 1/22.1 (1/0.25 - 0.145) - 1/0.25 = 0,2499 \text{ mol/l.min}$$

$$k_3 = 1/10.6 (1/0.45 - 0.245) - 1/0.45 = 0,250 \text{ mol/l.min}$$

$$k_4 = 1/6.4 (1/0.7 - 0.37) - 1/0.7 = 0,250 \text{ mol/l.min}$$

Nous remarquons que la valeur de constant de vitesse est proche ( $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4$ ) donc l'ordre est 2

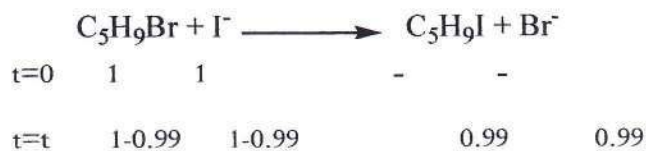
2/ la constante de vitesse k.

$$k = k_{\text{moy}} = \sum k_i / 4 = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) / 4 = 0,25019 \text{ mol/l.min}$$

3/ la demi-vie de cette réaction.

$$t_{1/2} = 1/k [A_0] = 1/0.25019 = 3,99 \text{ min}$$

4/ Au bout de combien de temps aura-t-on transformé 99% des réactifs dans le cas où les concentrations initiales sont égales à 1M.



$$t = 1/k (1/(a-x) - 1/a) = 1/0.25019 (1/0.01 - 1/1) = 395,699 \text{ min}$$

### EXERCICE 3 :

la réaction du premier ordre:  $\text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$

$$(t_{1/2})_1 = 2.49 \text{ min à } 65^\circ\text{C} = 65 + 273 = 338\text{K} \rightarrow k_1$$

$$(t_{1/2})_2 = 10.9 \text{ jours} = 10.9 * 24 * 60 = 15696 \text{ min à } 0^\circ\text{C} = 273\text{K} \rightarrow k_2$$

$$1^{\text{ère}} \quad t_{1/2} = \ln 2 / k \rightarrow$$

$$k_1 = \ln 2 / (t_{1/2})_1 \dots\dots\dots(1)$$

$$k_2 = \ln 2 / (t_{1/2})_2 \dots\dots\dots(2)$$

$$(1)/(2) \iff k_1/k_2 = (t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2$$

$$k_1/k_2 = (t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$k_1 = A e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(3)$$

$$k_2 = A e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(4)$$

$$(3)/(4) \implies k_1/k_2 = e^{-E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)}$$

$$(3)/(4) \implies \ln k_1/k_2 = -E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$(3)/(4) \implies \ln(t_{1/2})_1/(t_{1/2})_2 = -E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$(3)/(4) \implies \ln(t_{1/2})_2/(t_{1/2})_1 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$(3)/(4) \implies E_a = R \ln(t_{1/2})_2/(t_{1/2})_1 (T_1 T_2 / T_1 - T_2)$$

$$A.N \implies E_a = 8.314 \ln(15696/2.49) (338\ 273/338-273) = 103259.1141 \text{ j.mol}^{-1}$$

$$= 103.3 \text{ kj.mol}^{-1}$$

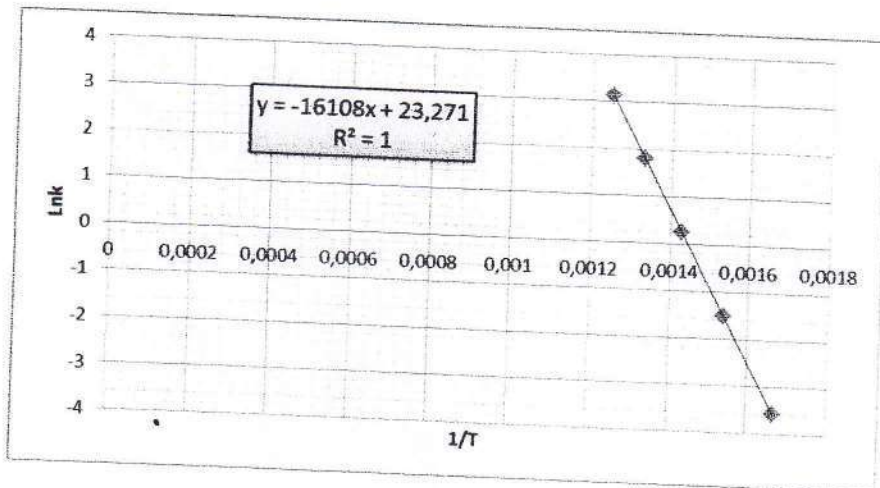
$$A = k_1 / e^{-E_a/RT_1}$$

$$A_1 = k_1 e^{E_a/RT_1} = \ln 2 / (t_{1/2})_1 e^{E_a/RT_1} = \ln 2 / (2.49) e^{103.3/8.314 \cdot 338} = 2.5286 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$$

$$A_2 = k_2 e^{E_a/RT_2} = \ln 2 / (t_{1/2})_2 e^{E_a/RT_2} = \ln 2 / (15696) e^{103.3/8.314 \cdot 273} = 2.5287 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$$

$$A_{MOY} = A_1 + A_2 = 2.5286 \cdot 10^{15} + 2.5287 \cdot 10^{15} = 2.52865 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$$

**Exercice 4**



Evaluer graphiquement l'énergie d'activation et déterminer le facteur preexponentiel.

loi d'Arrhenius :  $k = A \exp(-E_a/RT)$

forme linéaire :  $\ln k = \ln A - E_a/RT$ : on trace  $\ln(k) = f(1/T)$ , le coefficient directeur donnera accès à  $E_a$  et l'ordonnée à l'origine à  $A$  :

$$\ln(k) = 23,271 - 16108/T$$

$$E_a/R = 16108 \rightarrow E_a = 16108 \times 8,314 = 133,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\ln A = 23,272 \rightarrow A = \exp(23,271) = 0,128 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\ln(k) = 23,271 - 16108/T \rightarrow \ln(k) = 23,271 - 16108/685$$

$$\rightarrow \ln(K) = -0,244$$

$$\rightarrow K = 0,783 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Exercice 5

1/ - les ordres partiels  $\alpha$ ,  $\beta$ , ? , et l'ordre global de la réaction ?

La vitesse initiale s'écrit  $v_0 = k.[C_2H_5I]_0^\alpha.[OH^-]_0^\beta$ .

Expérience	1	2	3
$[C_2H_5I]_0$ ( $10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ )	1,0	1,0	2,0
$[OH^-]_0$ ( $10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ )	1,0	5,0	5,0
$v$ ( $10^{-7}$ mol.L $^{-1}$ .min $^{-1}$ )	0,90	4,5	9,0

$$\text{exp N}^\circ 1: V_0 = 0,90 = k [1,0]^\alpha [1,0]^\beta \quad (1)$$

$$\text{exp N}^\circ 2: V_0 = 4,5 = k [1,0]^\alpha [5,0]^\beta \quad (2)$$

$$(2)/(1) \quad 5 = [5]^\beta \rightarrow \beta = 1$$

$$\text{exp N}^\circ 3 V_0 = 9,0 = k [2,0]^\alpha [5,0]^\beta \quad (3)$$

$$(3)/(2) \quad 9/4,5 = [2]^\alpha \rightarrow 2 = [2]^\alpha \rightarrow \alpha = 1$$

$$n = \alpha + \beta = 1 + 1 = 2$$

$$v_0 = k.[C_2H_5I]_0.[OH^-]_0.$$

2/ - la constante de vitesse

$$v_0 = k.[C_2H_5I]_0.[OH^-]_0.$$

$$k_1 = 0,9/[1][1] \quad k_1 = 1,1111 \text{ mol}^{-1}.\text{mL}.\text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 4,5/[1][5] \quad k_1 = 1,1111 \text{ mol}^{-1}.\text{mL}.\text{min}^{-1}$$

$$k_3 = 9/[2][5] \quad k_1 = 1,1111 \text{ mol}^{-1}.\text{mL}.\text{min}^{-1}$$

$$K_{MOY} = 1,1111 \text{ mol}^{-1}.\text{mL}.\text{min}^{-1}$$