

### Corrigé de la fiche TD 10 « la cinétique »

**Q1.** Parmi ces affirmations concernant les réactions du type  $A \longrightarrow B$ , d'ordre global 1, lesquelles sont correctes ?

- a) La représentation de  $[A] = f(t)$  est une droite.
- b) La représentation de  $\ln [A] = f(t)$  est une droite.
- c) La représentation de  $1/[A] = f(t)$  est une droite.
- d) Le temps de demi-réaction est indépendant de la constante de vitesse  $k$ .
- e) La vitesse volumique de la réaction est constante

**Q2.** Sélectionner les affirmations exactes :

- a) Dans la réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale
- b) Dans la réaction Ordre 1, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale
- c) Dans la réaction Ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale
- d) Dans la réaction Ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale
- e) Dans la réaction Ordre 2, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale

**Q 3.** Sélectionner l'affirmation exacte :

- a) L'unité de la constante de vitesse  $k$ , est la même pour tous les ordres réactionnels
- b)  $k$  ne dépend pas de la température
- c) Dans une réaction d'ordre 0 :  $k = v$ . Unité de  $k$  est moles par litre et par seconde
- d) Dans une réaction d'ordre 1 l'unité de  $k$  est mole par secondes
- e) Aucune réponse n'est juste

**Q4.** La réaction  $\text{NH}_3 \longrightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$  est d'ordre zéro par rapport à l'ammoniac. Parmi ces affirmations concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

- a) La vitesse volumique de réaction est constante.
- b) La vitesse volumique de réaction est une fonction linéaire du temps.
- c) La quantité de matière d'ammoniac est constante.
- d) La quantité de matière d'ammoniac est une fonction linéaire du temps.
- e) La constante de vitesse de la réaction s'exprime en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**Q5.** La constante de vitesse de la réaction  $3\text{BrO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrO}_3(\text{aq}) + 2\text{Br}(\text{aq})$  est égale à  $2.04 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Quel est l'ordre de cette réaction par rapport à l'ion hypobromite  $\text{BrO}^-$  ?

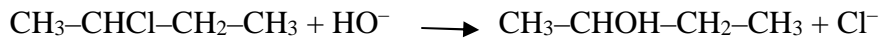
- a) 0
- b) 1

c) 2 (on peut déduire l'ordre à partir de l'unité de la constante de vitesse k)

d) 3

e) Aucune proposition n'est correcte.

**EXERCICE 1** : pour la réaction :



La vitesse peut s'écrire sous la forme suivante :  $v = k [\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$

On remarque bien que c'est une réaction de substitution nucléophile (SN), On a un substrat secondaire (RX de type II) et un nucléophile fort (OH<sup>-</sup>) donc c'est une SN<sub>2</sub> donc d'ordre 1 pour chacun des deux réactifs et ordre globale de la réaction égale à 2.

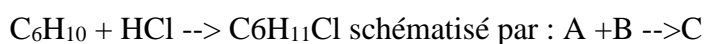
**Ou bien** on peut déterminer l'ordre de la réaction expérimentalement

On sait qu'on a une SN mais on ne sait pas est-ce que SN<sub>1</sub> ou SN<sub>2</sub> donc on suppose que la réaction est d'ordre 1 dans ce cas trace  $\ln C = f(t)$  si c'est une droite la réaction est ordre 1, si c'est une courbe on trace  $1/C = f(t)$  si c'est une droite alors la réaction est ordre 2

Dans notre cas si on trace  $1/C = f(t)$  on trouve une droite de pente (- k) donc **la réaction est d'ordre 2** et la constante de vitesse  **$k = 8.10^{-2} \text{ L. mol}^{-1}.\text{min}^{-1} = 1.34 .10^{-3} \text{ L. mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$**

## EXERCICE 2

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



Expérience	1	2	3
[A] <sub>0</sub> (10 <sup>-3</sup> mol/l)	1,0	1,0	2,0
[B] <sub>0</sub> (10 <sup>-3</sup> mol/l)	1,0	5,0	5,0
V <sub>0</sub> (10 <sup>-7</sup> mol/l.min)	0,90	4,5	9,0

La vitesse initiale s'écrit  $V_0 = k [A_0]^\alpha [B_0]^\beta$

Utilisons les résultats des différentes expériences :

Expérience 1 :  $V_{01} = k [A_{01}]^\alpha [B_{01}]^\beta$

Expérience 2 :  $V_{02} = k [A_{02}]^\alpha [B_{02}]^\beta$

Expérience 3:  $V_{03} = k [A_{03}]^\alpha [B_{03}]^\beta$

Dans les expériences 1 et 2 on a  $[A_{01}] = [A_{02}]$  donc :  $V_{02}/V_{01} = [B_{02}]^\beta / [B_{01}]^\beta$

$$V_{02}/V_{01} = ([B_{02}] / [B_{01}])^\beta$$

$$\text{A.N : } 4.5 \cdot 10^{-7} / 4.5 \cdot 10^{-7} = (5.0 \cdot 10^{-3} / 1.0 \cdot 10^{-3})^\beta \implies 5 = 5^\beta \implies \beta = 1$$

Dans les expériences 2 et 3 on a  $[B_{02}] = [B_{03}]$  donc :  $V_{03}/V_{02} = [A_{03}]^\alpha / [A_{02}]^\alpha$

$$V_{03}/V_{02} = ([A_{03}] / [A_{02}])^\alpha$$

$$\text{A.N : } 9 \cdot 10^{-7} / 0.9 \cdot 10^{-7} = (2.0 \cdot 10^{-3} / 1.0 \cdot 10^{-3})^\alpha \implies 2 = 2^\alpha \implies \alpha = 1$$

Nous avons donc établi la loi de la vitesse totale :  $V = k [A][B]$ , la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à A et d'ordre partiel 1 par rapport à B, elle est d'ordre globale égale à 2

### EXERCICE 3

La réaction  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$  est d'ordre 1 par rapport au dérivé bromé et d'ordre zéro par rapport aux ions  $\text{HO}^-$ .

Le temps de demi-réaction a été déterminé pour deux températures différentes dans des conditions identiques : à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{1/2} = 12,5$  heures, à  $T' = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t'_{1/2} = 56$  min. Calculer l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction.

La constante de réaction est liée à la température par la loi d'Arrhenius qui traduit l'augmentation de  $k$  avec  $T$ :  $k(T) = A e^{-E_a/RT}$  ou  $\ln k(T) = \ln A - E_a/RT$ .

- $T$  est la température en kelvin,
- $R$  la constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $A$  est le facteur pré-exponentiel (qui s'exprime dans la même unité que  $k$ ),
- $E_a$  est l'énergie d'activation en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , c'est la barrière d'énergie potentielle que le système doit fournir pour passer des réactifs aux produits.

En traçant  $\ln k(T) = f(1/T)$ , on obtient une droite de pente  $(-E_a/R)$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A$ .

La réaction est d'ordre global égal à 1 (SN1) donc  $t_{1/2} = \ln 2 / k$

T (K)	298.15	323.15
1/T (K <sup>-1</sup> )	0.00335	0.00309
k (min <sup>-1</sup> )	0.00092	0.0123
ln k	-6.991	-4.398

On a la pente =  $-4.398 - (-6.991) / 0.00309 - 0.00335 = 2.593 / 0.00026 = -9973.07$

La pente =  $-E_a/R$

- 9973.07 =  $-E_a/R$  donc  **$E_a = 82916.16 \text{ J. mol}^{-1} \approx 83 \text{ KJ. mol}^{-1}$**