Exercices de Cinétique chimique avec solutions

Pr. Malika TRIDANE

Exercices

Exercice n°1

Lorsqu'on étudie, à 48 °C, la réaction de décomposition du chlorure de benzène diazonium :
$C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + H_2$

On trouve que le réactif est à moitié décomposé au bout de 16,4 min, quelle que soit sa concentration initiale.

a) Ordre de la réaction – Expliquer ?

b) Constante de vitesse k –Unité

. c) Au bout de combien de temps le réactif est-il décomposé à 80 % ?

Exercice n° 2

Le gaz azométhane se décompose suivant une réaction d'ordre 1 :

$H_3C\text{-}N{=}N\text{-}CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$

A 287 °C, on mesure la pression initiale P0 = 160 mm Hg, et la pression totale au bout de t = 100 secondes P = 161,6 mm Hg.

Calculer les pressions partielles des produits obtenus ?

Exercice n° 3

On introduit 0,01 mole de soude et 0,01 mole d'un ester soluble, l'acétate de méthyle dans un litre d'eau à 27 0C. Sachant que la réaction :

$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$

est d'un ordre égal à 2 et qu'au bout de 2 heures, les ¾ de l'ester sont saponifiés, calculer la constante de vitesse et le temps de demi- réaction ;

La vitesse de la réaction est multipliée par 4 lorsqu'on passe de 27 °C à 127 °C. Calculer le temps de demi-réaction à 127 0C ainsi que l'énergie d'activation ?

Exercice n ° 4

La réaction A → B, a la constante de vitesse k = 0,01 $l.mol^{-1}$ .s-1 à 100 0C et k = 2x(0,01) l.mole-1 .s-1 à 200 °C.

a) Quel est l'ordre de cette réaction ?

b) Etablir la relation liant le temps aux concentrations

c) Etablir la relation donnant le temps de demi-réaction ?

d) Calculer l'énergie d'activation ?

Exercice n° 5

Montrer que pour une réaction réversible d'ordre 1, le temps t s'exprime par la relation suivante :

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \text{Ln} \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

Exprimer la constante d'équilibre de la réaction A $\rightleftarrows$ B en fonction de a, x et x_∞ .

Exercice n° 6

Soit la réaction suivante : $C_6H_5NH_2 \rightarrow C_2H_4 + NH_3$

A T = 500 °C et P° = 55 mm Hg, on relève à différentes périodes les variations de pression ΔP (mm Hg) :

t (min)	1	2	4	8	10	20	30	40
ΔP	5	9	17	29	34	47	52	23,5

Déterminer l'ordre de la réaction ?

Exercice n° 7

Soit la réaction de décomposition : $NO_2NH_2 \xrightarrow{\boxed{H^+}} N_2O + H_2O$

On mesure à T = 298 0 k, P = 1 atm, V $_{N2O}$ dégagé. On dissout donc 0,0503 gr de nitramide dans 1litre de solution, on obtient :

t (min)	0	100	150	200	300	400	640	1350	1484
V_{N_2O} ml	0	1,64	2,37	3,15	4,59	6,40	8,32	13,42	17,77

a) A quel volume de N_2O correspondrait la décomposition totale de NO_2NH_2.

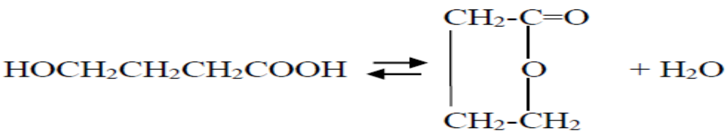
b) Tracer la courbe V = f (t) et indiquer les volumes aux temps : t1/2, t1/3, t1/4.

c) Déterminer l'ordre de la réaction.

d) Donner la constante de vitesse k – Unités.

Exercice n° 8

L’acide ɤ-hydroxybutyrique se transforme en salactone (L) :



On relève :

t (s)	1260	3000	6000	7200	9600	13200	∞
(L)	2.41	4.96	8.11	8.90	10.35	11.55	13.28

Calculer $k_1 + k_{-1}$?

Exercice n° 9

A partir des données expérimentales, déterminer l’ordre de la réaction de décomposition de l’amidure d’argent en solution en amoniac et nitrure d’argent :

$$3AgNH2 \rightarrow Ag3N + 2NH3$$

On donne :

$[\text{Amidure}]_0$	1	0,66	0,50
$t_{1/2}$ (jour)	0,62	1,38	2,33

Exercice n° 10

Le chlorure de tertiobutyle est lentement hydrolysé par l’eau. La réaction globale s’écrit :

$$(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HCl$$

On réalise une solution du dérivé chloré de 0,0821 mole/l dans un mélange eau/alcool. On place la solution dans un bain thermostaté à la température de 25 0C. On effectue à différente instants t des prélèvements de 5 ml et on dose l’HCl formé. On obtient les résultats suivants :

t (H)	0	4	12	28	48
$(A)_{restant}$	0,0821	0,0719	0,0553	0,0324	0,0618

Exercice n° 11

Un acide A est décomposé par l'eau en un acide B et un acide C. Des dosages successifs fournissent les valeurs de fractions d'acide A transformé en fonction du temps :

t (min)	36	72	108
Fractions de A	0,66	0,89	0 ,96

a) Quel est l'ordre de la réaction ?
b) Déterminer la constante de vitesse ?
c) Le temps de demi-réaction ?

Exercice n° 12

L'étude de la réaction de décomposition à haute température, de l'amoniac en ses éléments conduit aux résultats suivants :

$$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$$

P_0 (mm Hg)	$t_{1/2}$ (T_1 = 1267 K)	$t_{1/2}$ (T_2 = 1220 K)
50	44	88
130	44	88

a) Déduire l'ordre de la réaction ?
b) Calculer k à 1267 K et à 1220 K ?
c) Déterminer l'énergie d'activation (Ea) ?

Exercice n° 13

Soit deux réactions successives $A \xrightarrow{\boxed{K_1}} B \xrightarrow{\boxed{K_2}} C$, qui présentent les constantes de vitesse suivantes :
k1 = 0,1 min-1 et k2 = 0,05 min-1
a) Tracer les courbes (A), (B) et (C) en fonction du temps. On prendre (A)0 = 1 mole/l ?
b) Calculer (B)max. Pour quelle valeur de t obtient-on cette valeur maximum ?

Exercice n° 14

Une certaine réaction a la forme générale suivante : $aA \longrightarrow Bb$

A Une température particulière et en partant d'une concentration initiale $[A]_0 = 2.10^{-2}$ M On a collecté les données sur la variation de la concentration avec le temps, et en traçant Ln [A] en fonction du temps, on a obtenu une droite dont la pente est égale à $-2.97.10^{-2}$ min^{-1} .

a) Déterminer la Loi de vitesse sous forme différentielle et intégrale. En déduire La constante de vitesse pour cette réaction.

b) Calculer le temps de demi – réaction.

c) Quel est le temps nécessaire pour que la Concentration de A devient égale à

$2,5.10^{-3}$ M

Exercice n° 15

On étudie La réaction : $2C_4H_6\ (g) \longrightarrow C_8H_{12}$

Les mesures de la concentration en C_2H_6 en fonction du temps donnent les résultats suivants :

T(s)	$10^{-4}\ [C_4H_6]$ (mol .L^{-1})
0	100
1000	62 ,5
1800	47 ,6
2800	37
3600	31,3
4400	27
5200	24.1
6200	20,8

A partir des données numériques ci – dessus, déterminer l'ordre de cette réaction. Calculer La constante de vitesse ainsi que le temps de demi- réaction.

Exercice n° 16

On consiste une réaction $A \longrightarrow B + C$; dont l'ordre est égal à 0 et la Constante de vitesse est égale 5.10^{-2} $mol^{-1}\ L^{-1}S^{-1}$ à 25°C.

a) Ecrire La loi de vitesse sous forme intégrée.

b) Calculer le temps de demi-réaction

c) Calculer La constante en B après 5.10^{-3} s de réaction.

Solutions des exercices

Exercice n°1

$[A]_0$: concentration initiale

$[A]$: concentration finale

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \Longrightarrow t_{1/2} = 16{,}4 \text{ min} \Longrightarrow \text{ordre } 1$$

Ordre 1 : $t_{1/2} = \frac{Ln2}{k} \Longrightarrow k = \frac{Ln2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}69}{16{,}4} = 0{,}062 \text{ min}^{-1}$

Ordre 2 : $t_{1/2} = \frac{1}{k\, a} = \frac{1}{k\,[A]_0}$

t = ?

Reste : $\frac{100}{100} - \frac{80}{100} = \frac{20}{100}$

$[A] = \frac{20}{100}[A]_0 \Longrightarrow x = \frac{80}{100}[A]_0,$

$$Ln\frac{[A]_0}{[A]} = k\,t \Longrightarrow t = \frac{1}{k}Ln\frac{[A]_0}{[A]} \Longrightarrow t = \frac{1}{0{,}042}Ln\frac{\frac{100}{100}}{\frac{20}{100}} = \frac{1}{0{,}04}Ln5 = 40 \text{ min}$$

Exercice n°2

	$H_3C\text{-}N{=}N\text{-}CH_3$ $\longrightarrow$	C_2H_6 +	N_2	Total
t =0	P_0	0	0	P_0
t =100 s	P_0-x	x	x	P_0+x

P_0 =160 mm Hg

P_T = 161,6 mm Hg à t =100 s

$P(C_2H_6) = P(N_2) = x$

$P_0 + x = 161{,}6$ mm Hg $\Longrightarrow x = P(C_2H_6) = P(N_2) = 161{,}6 - 160 = 1{,}6$ mm Hg

Ordre 1: $Ln\frac{[A]_0}{[A]} = k\,t$

$PV = nRT \Longrightarrow p = \frac{n}{V}RT = [\,]RT \Longrightarrow [A]_0 = \frac{P_0}{RT}$ et $[A] = \frac{P}{RT} \Longrightarrow Ln\frac{P_0}{P} = RT$

P_0 = 160 mmHg

$P = P_0 - x = 160 - 1{,}6 = 158{,}4$ mm Hg à t= 100 s

$Ln\frac{160}{158{,}4} = k\,100 \Longrightarrow k = \frac{1}{100}Ln\frac{160}{158{,}4} \Longrightarrow k \sim 10^{-4}s^{-1}$

$$t_{1/2} = \frac{Ln2}{k} = \frac{0{,}69}{10^{-4}} = 0{,}69\ \ 10^{+4} \text{ s}$$

Exercice n°3

$$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

t= 0	a	0	0
t= 27 ^{0}C	a-x	x	x

C'est une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$[A]_0 = a = \frac{4}{4}[A]_0 \text{ , } [A] = a - x \Longrightarrow x = \frac{3}{4}[A]_0$$

$$[A] = \frac{4}{4}[A]_0 - \frac{3}{4}[A]_0 = \frac{1}{4}[A]_0$$

$$\frac{4}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Longrightarrow \frac{3}{[A]_0} = kt \Longrightarrow k = \frac{3}{[A]_0 2} = \frac{3}{10^{-2}\ 2} = 150\frac{mol}{l}/H$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} = \frac{a}{2}$$

$$\frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = kt_{1/2} \Longrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k\ a} = \frac{1}{150\ 10^{-1}} = \frac{100}{150} = \frac{2}{3}H$$

à 27 ^{0}C $\Longrightarrow$ k= 150 mole/l/H

à 127 ^{0}C$\Longrightarrow$ k= 4x150 mole/l/H

$$\Longrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k\ a} = \frac{1}{600\ 10^{-2}} = \frac{1}{6} = 10 \text{ min}$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$$\Longrightarrow \begin{cases} Lnk_1 = LnA - \frac{E_a}{RT_1} \\ \\ Lnk_2 = LnA - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

$$\Longrightarrow Lnk_2 - Lnk_1 = LnA - LnA + \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \Longrightarrow Ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Longrightarrow E_a = R\frac{Ln\frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 2\frac{Ln4}{\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{400}\right)} = 3312\ Cal$$

Exercice n°4

$k_1 = 0{,}01\ l.mole^{-1}.s^{-1}$ à $T_1 = 100\ ^0C + 273 = 373\ ^0K$.

$k_2 = 2x(0{,}01)\ l.mole^{-1}.s^{-1}$ à $T_2 = 200\ ^0C + 273 = 473\ ^0K$.

a) Ordre n= ? (n= 2)

b) $A \rightarrow B$

t= 0	a	0
Eq	a-x	x

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 \Longrightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \text{ ou } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

c) $[A] = \frac{[A]_0}{2} \Longrightarrow k\, t_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0}$

$$k_1 = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{k\,a}$$

Avec a= $[A]_0$

d) Ea= ?

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$$\Longrightarrow \begin{cases} Lnk_1 = LnA - \frac{E_a}{RT_1} \\ Lnk_2 = LnA - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

$$\Longrightarrow Lnk_2 - Lnk_1 = LnA - LnA + \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \Longrightarrow Ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Longrightarrow E_a = R\frac{Ln\frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 2\frac{Ln\frac{2\ 10^{-2}}{10^{-2}}}{\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{473}\right)}\ \text{Cal}$$

Exercice n°5

$$A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} B$$

t= 0	a	0
t≠ 0	a-x	x
Eq	$a-x_\infty$	x_∞

$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x$ (1)

$0 = k_1(a-x_\infty) - k_2x_\infty$ (2)

(1) - (2) $\Longrightarrow \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x - k_1(a-x_\infty) + k_2x_\infty$

$\Longrightarrow \frac{dx}{dt} = k_1a - k_1x - k_2x - k_1a + k_1x_\infty + k_2x_\infty$

$$\Longrightarrow \frac{dx}{dt} = -x\,(k_1+k_2) + x_\infty(k_1+k_2) = (k_1+k_2)(x_\infty - x)$$

$$\Longrightarrow \frac{dx}{(x_\infty - x)} = (k_1+k_2)\,dt$$

On pose : $u = x_\infty - x \Longrightarrow du = -\,dx$

$$\Longrightarrow \int -\frac{du}{u} = \int (k_1+k_2)\,dt \Longrightarrow -Ln(x_\infty - x) = (k_1+k_2)t + C^{ste}$$

Si t= 0 $\Longrightarrow$ x= 0 $\Longrightarrow C^{ste} = -Lnx_\infty \Longrightarrow Lnx_\infty - Ln(x_\infty - x) = (k_1+k_2)t$

A l'équilibre : $V_1 = V_2$,

$\frac{dx}{dt} = 0 \Longrightarrow k_1(x - x_\infty) = k_2x_\infty$

$$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{a-x_\infty}{x_\infty} \Longrightarrow k = \frac{x_\infty}{a-x_\infty}$$

Exercice n°6

$$C_6H_5NH_2 \rightarrow C_2H_4 + NH_3$$

t= 0	P_0	0	0
t eq	P	x	x

T= 500 ^{0}C, P_0= 55 mmHg et $\Delta P = P_0 - P$

Supposons n= 1

$$v = -\frac{dP}{dt} = K\,P^n \Longrightarrow -\frac{dP}{P} = K\,dt \Longrightarrow -\int \frac{dP}{P} = K\,dt \Longrightarrow -\int \frac{dP}{P} = K\,t + C^{ste}$$

à t= 0 $\Longrightarrow$ P = $P_0 \Longrightarrow C^{ste} = -LnP_0$

$\Longrightarrow -LnP + LnP_0 = Kt$

$\Longrightarrow Ln\frac{P_0}{P} = Kt$, $P = P_0 - \Delta P$

$$\Longrightarrow Ln\frac{P_0}{P_0 - \Delta P} = Kt$$

On trace le graphe : $Ln\frac{P_0}{P_0 - \Delta P} = f(t)$, on obtient une droite y = ax $\Longrightarrow$ ordre 1 (n = 1)

Avec :

$$k = \frac{3{,}73-0{,}55}{40-6} = 0{,}093\ min^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{Ln2}{k} = \frac{0{,}69}{0{,}093} = 7{,}41$$

ΔP = ?

Sinon :

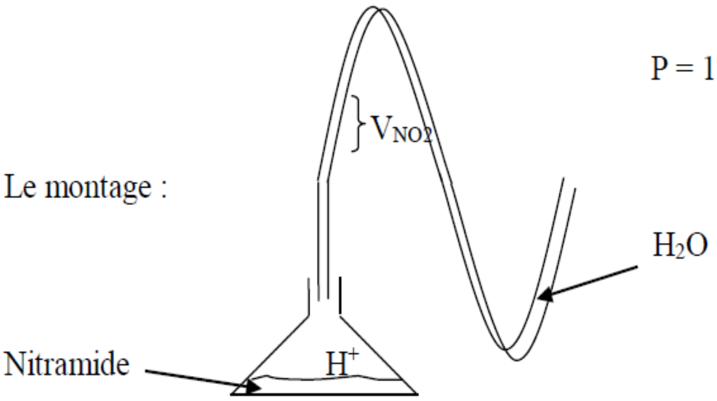
$$-\frac{dP}{P^2} = k\,dt \Longrightarrow -\int \frac{dP}{P^2} = k\,t + C^{ste} \Longrightarrow \frac{1}{P} = k\,t + C^{ste} \Longrightarrow \frac{1}{P} - \frac{1}{P^2} = k\,t$$

$$\Longrightarrow \frac{P_0 - P}{P_0 P} = k\,t \Longrightarrow \frac{\Delta P}{P_0(P_0 - P)} = k\,t \Longrightarrow \frac{\Delta P}{P_0(P_0 - P)} = f(t) \Longrightarrow C^{ste}$$

Exercice n°7

Le montage :

$P = 1 atm$, $T = 298\ ^0C$, $V_0 = 22,4\ l$



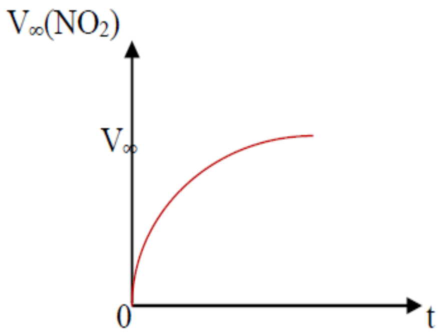
à $P = C^{ste}$ $\Rightarrow V = k\, t$

$$\left\{ \frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} \Rightarrow V = V_0\ \frac{T}{T_0} = 22,4 \times \frac{298}{273} = 24,45\ l \right.$$

m= 0,0503 g de NO_2NH_2 (M= 62 g/mol) $\Rightarrow$ n (NO_2NH_2) = $\frac{m}{M} = \frac{0,0503}{62} = 0,081.10^{-2}$mole

$V = 0,081.10^{-2} \times 24,45 = 19,83.10^{-3}\ l \Rightarrow V_\infty(NO_2) = 19,83\ ml$

V =f(t)



à $t_{1/2} \Longrightarrow V_{1/2} = \frac{19,83}{2} = 9,95$ ml $\Longrightarrow t_{1/2} = 786$ min

à $t_{1/3} \Longrightarrow V_{1/3} = \frac{19,83}{3} = 6,61$ ml $\Longrightarrow t_{1/3} = 490$ min

à $t_{1/4} \Longrightarrow V_{1/4} = \frac{19,83}{4} = 4,95$ ml $\Longrightarrow t_{1/4} = 320$ min $\Longrightarrow$ ordre 1 (n = 1)

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = \frac{786}{490} = 1,60\ (1,71)$$

$$\frac{t_{1/3}}{t_{1/4}} = \frac{490}{320} = 1,53\ (1,41)$$

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = \frac{786}{320} = 2,45\ (2,41)$$

$n = 1 \Longrightarrow kt = Ln\frac{x_\infty}{x_\infty - 1} \Longrightarrow kt = \ln\frac{V_\infty}{V_\infty - 1} \Longrightarrow \ln\frac{V_\infty}{V_\infty - 1} = f(t)$

t (min)	$\frac{V_\infty}{V_\infty - 1}$	$(\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - 1})$ x10
0	1	0
100	1,09	0,86
150	1,14	1,3
200	1,18	1,65
300	1,37	3,14
400	1,47	3,85
640	1,72	5,42
1350	3,09	11,82
1424	9,62	22,6

Exercice n°8

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x \quad (1)$$

$$0 = k_1(a - x_\infty) - k_{-1}x_\infty \ (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x - a + x_\infty) - k_{-1}(x - x_\infty)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(x_\infty - x) - k_{-1}(x - x_\infty)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1x_\infty - k_1x - k_{-1}x + k_{-1}x_\infty$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})((x_\infty - x)) \Rightarrow \frac{dx}{x_\infty - x} = (k_1 + k_{-1})\,dt \Rightarrow \mathrm{Ln}\frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_{-1})\,t$$

On trace le graphe: $\mathrm{Ln}\frac{x_\infty}{x_\infty - x} = f(t)$

Exercice n°9

- $n \neq 1$

$$\Longrightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

- $n = 2$

$$\Longrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

1- Première méthode :

$$\Longrightarrow k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}[A]_0}$$

$$\Longrightarrow k_1 = \frac{1}{0{,}62 \text{ x } 1} = 1{,}61$$

$$\Longrightarrow k_2 = \frac{1}{1{,}38 \text{ x } 0{,}66} = 1{,}515$$

$$\Longrightarrow k_3 = \frac{1}{2{,}33 \text{ x } 0{,}50} = 0{,}86$$

- $n = 3$

$$\Longrightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0{}^2} \Longrightarrow k = \frac{3}{2t_{1/2}[A]_0{}^2}$$

$$\Longrightarrow k_1 = \frac{3}{2 \text{ x } 0{,}62(1)^2} = 2{,}41$$

$$\Longrightarrow k_2 = \frac{3}{2 \text{ x } 1{,}38(0{,}66)^2} = 2{,}49$$

$$\Longrightarrow k_3 = \frac{3}{2 \text{ x } 2{,}33(0{,}5)^2} = 2{,}49 \text{ J}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{l}^{-2}$$

$$\Longrightarrow k_{moyenne} = 2{,}57$$

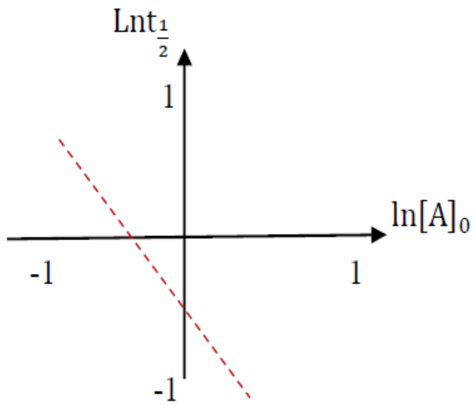
2- Deuxième méthode :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k}\frac{1}{[A]_0{}^2} \Longrightarrow \text{Ln}t_{1/2} = \frac{\text{Ln}3}{2k} + \ln\frac{1}{[A]_0{}^2}$$

$$\text{Ln}t_{\frac{1}{2}} = \ln k - 2\ln[A]_0 \quad \text{avec } K = \frac{3}{2k} \Longrightarrow \text{Ln}t_{\frac{1}{2}} = f(\ln[A]_0)$$

$Lnt_{\frac{1}{2}}$	-0,47	0,32	0,84
$\ln[A]_0$	0	-0,41	-0,69

$tg\alpha = -2$



$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}} \Rightarrow t_{1/2} = k\,\frac{1}{[A]_0^{n-1}} \Rightarrow Lnt_{\frac{1}{2}} = Lnk - (n-1)\ln[A]_0$$

D'où : +2 = + (n-1) $\Rightarrow n = 3$

Exercice n°10

$$(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HCl$$

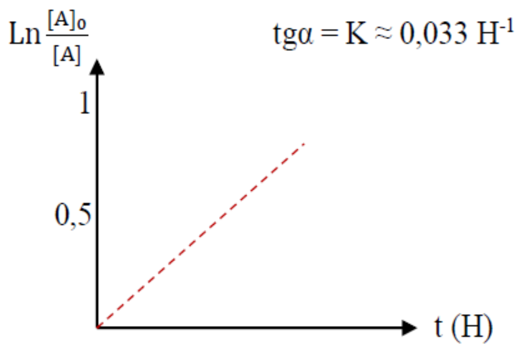
$t = 0$	a	0	0
t eq	(a-x)	x	x

$[A] = [A]_0 - x$

Supposons que n = 1 :

$\Longrightarrow kt = \mathrm{Ln}\frac{[A]_0}{[A]}$

$[A]_0/[A]$	1	1,14	1,48	2,53
$\mathrm{Ln}\frac{[A]_0}{[A]}$	0	0,131	0,398	0,929

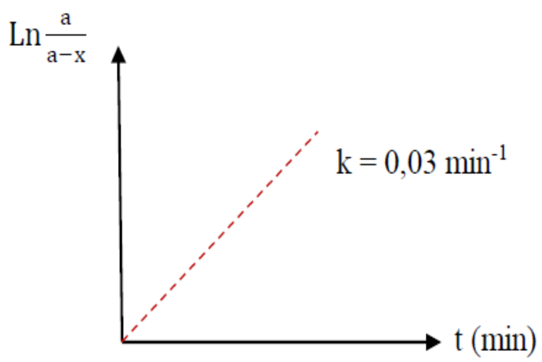


Exercice n°11

$$A + H_2O \rightarrow B + C$$

t (min)	36	72	108
x	0,66	0,89	0,96
a-x	0,34	0,11	0,04
$Ln\frac{a}{a-x}$	1,07	2,2	3,1

Si $n = 1 \Longrightarrow Ln\frac{a}{a-x} = f(t)$:



Exercice n°12

$t_{1/2}$ est indépendant de la pression initiale P_0 :

$$-\frac{dP}{P} = k\,dt \Rightarrow Ln\frac{P_0}{p} = k\,t$$

$$t_{1/2} \Rightarrow P = \frac{P_0}{2} \Rightarrow \ln 2 = k\,t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow n = 1$$

$$k_1 = \frac{\ln 2}{44} = \frac{0{,}69}{44} = 1{,}57\,.\,10^{-2}\ S^{-1} \quad (T_1 = 1267\ K)$$

$$k_2 = \frac{\ln 2}{2x44} = \frac{0{,}69}{2x44} = \frac{1}{2}k_1 = 0{,}78\,.\,10^{-2}\ S^{-1} \quad (T_2 = 1220\ K)$$

$E_a = ?$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow Lnk = Lnk_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\left.\begin{array}{l} Lnk_1 = Lnk_0 - \dfrac{E_a}{RT_1} \\[2ex] Lnk_2 = Lnk_0 - \dfrac{E_a}{RT_2} \end{array}\right\}$$

$$\Rightarrow Ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow Ln2 = \frac{E_a}{2}\left(\frac{1}{1220} - \frac{1}{1267}\right) \Rightarrow E_a = \frac{2\,Ln2}{\frac{1}{1220} - \frac{1}{1267}} = \frac{2\,.\,0{,}69\,.\,1220\,.\,1267}{1267 - 1220}$$

$$\Rightarrow E_a = 4{,}6\,.\,10^4\ Cal$$

Exercice n°13

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[C] = z = [A]_0 \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right]$$

$$[A] = e^{-k_1 t} = e^{-0,1t}$$

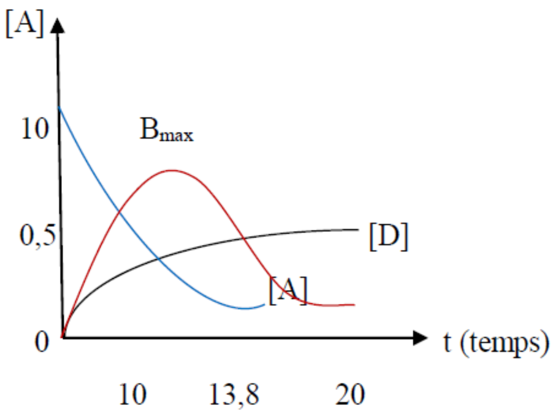
t	0	6,9	13,8
[A]	1	0,5	0,25

$$0,5 = e^{-0,1t} = Ln\frac{1}{2} = -0,1t \Rightarrow t = 6,9min$$

$$Ln\frac{1}{4} = -0,1t \Rightarrow t = 13,8\ min$$

$$Ln10^{-1} = -0,1t \Rightarrow t = 23\ min$$

Le graphe [A] = f(t) :



$$\Rightarrow [B] = y = \frac{0,1}{0,1 - 0,05}(e^{-0,05t} - e^{-0,1t}) \Rightarrow y = 2(e^{-0,05t} - e^{-0,1t})$$

$$\Rightarrow e^{-0,1t} = 2(e^{-0,05t} - e^{-0,1t}) \Rightarrow t = 8,10$$

On a :

$$e^{-0,1(8,1)} = 0,44$$

$$\frac{dy}{dt} = 0 = -0,05\ e^{-0,05t} + 0,1e^{-0,1t} + 0,05\ e^{-0,05t} = 0,1e^{-0,1t}$$

$$\Rightarrow \frac{e^{-0,05t}}{e^{-0,1t}} = \frac{0,1}{0,05} = 2 \Rightarrow t = 13,8$$

$$z = 1 + \frac{0,05\ e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05} \Rightarrow z = \frac{0,05 + 0,05\ e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05}$$

$$\Rightarrow\ e^{-0,1t} = \frac{0,05 + 0,05\ e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05} \Rightarrow 0,1e^{-0,05t} = 0,05 \Rightarrow e^{-0,05t} = \frac{0,05}{0,10,1} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow -0,05t = -\mathrm{Ln}2 \Rightarrow t = \frac{\mathrm{Ln}2}{0,05} = 13,8\ \mathrm{min}$$

$$\Rightarrow\ e^{-0,1x13,8} = 0,25$$

y = ? et z = ?

$$y = 2(e^{-0,05t} -\ e^{-0,1t})$$

$$z = \frac{0,05 + 0,05\ e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05}$$

$$\Rightarrow 0,1e^{-0,05t} - 0,1e^{-0,1t} - 0,05\ e^{-0,1t} + 0,1e^{-0,05t} = 0,05$$

$$\Rightarrow 0,2e^{-0,05t} - 0,15\ e^{-0,1t} = 0,05 \Rightarrow 20e^{-0,05t} - 15\ e^{-0,1t} = 5$$

$$\Rightarrow 4e^{-0,05t} - 3e^{(-0,05t)^2} = 1$$

Exercice n°14

$$aA \longrightarrow bB$$

1 – Le fait qu'on trace ln [A] $_0$ et on obtient une droite

$\Longrightarrow$ L'ordre de la réaction est 1

$V = \frac{-d\,[A]}{dt} = k[A]^{-1}$

$\Longrightarrow \frac{d\,[A]}{[A]} = -\,kdt$ (Forme différentielle)

Ti = 0 $\longrightarrow$ $[A]_0 = 2.10^{-2}$ mol / l

T $\longrightarrow$ [A]

$\frac{\ln[A]}{[A]_0} = -kt$ $\ln[A] = -\,kt + Cte$ (Équilibre vitesse ou bien équilibre intégrale)

	$aA \longrightarrow$	bB
t = 0	$[A]_0$	0
t	$[A] = [A]0 - X$	X = [A]

Dont La pente = - K = -2,97.1O^{-2} mol .L-^{1} $\Longrightarrow$ k = 2,97.10^{-2} min^{-1}

2- $t_{1/2}$ $\longrightarrow$ $[A] = \frac{[A]0}{2}$

$$\frac{\ln[A]}{[A]_0} = Ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt1/2$$

t1/2 = Ln(2) /K = ln(2) / 2,97 .10^{-2} = 23,34 min

3- t = ? $\longrightarrow$ $[A] = 2,5\,.10-2$

$$\frac{\ln[A]}{[A]_0} = Ln\left(\frac{2,5\,.10-2}{2.10-2}\right) = -kt1/2$$

$$T = \frac{-1}{2,97.10-2} \ln \frac{2,5.10-3}{2.10-2}$$

Exercice n°15

$2C_4H_6$ (g) $\longrightarrow$ C_8H_{12}

On va essayer les deux lois cinétiques :

1 er Ordre $\longrightarrow$ Ln [A] = f (t)

2 éme Ordre $\longrightarrow$ $\frac{1}{[A]}$ = f (t)

t(s)	Ln [A]	$1/[A]_0$
0	4,605	100
1000	5,075	160
1800	5,348	210,1
2800	5,599	270,3
3600	5,767	319,5
4400	5,315	370,6
5200	6,095	414,9
6200	6,0175	430,8

On Trace Ln [A] = f (t) pas de droite donc la réaction n'est pas du 1 er ordre.

On Trace $\frac{1}{[A]}$ = f (t) On'a trouver que La courbe est au droite

$\Longrightarrow$ La réaction est de L'ordre

$$V = \frac{-d\,[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{-d\,[A]}{dt} = kdt$$

t = 0 $\longrightarrow$ [A]0 = 0 ,01 mol / L

t $\longrightarrow$ [A]

$$\frac{1}{[A]} = Kt + \frac{1}{[A]0}$$ Equation Cinétique d'ordre 2

Droite de pente = R Pente = 0,0614 $(mol /L)^{-1}$ S^{-1}

$t_{1/2}$ $\longrightarrow$ $[A] = \frac{[A]0}{2}$

$$\frac{2}{[A]0} - \frac{1}{[A]0} = Kt1/2 \Longrightarrow \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{[A]0}} = kt1/2 \Longrightarrow t1/2 = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{K[A]0}}$$

Exercice n°16

$\boxed{t1/2 = 128\ s}$

$A \longrightarrow B + C$

$[A]0 = 10^{-3}$ M et $K = 5.1O^{-2}$ mol L^{-1} S^{-1}

Réaction d'ordre 0 $\Longrightarrow$ $V = \frac{-d\,[A]}{dt} = -k[A]^0 = -K$

$[A]^0 = -Kt + [A]0$ $\quad t1/2 \longrightarrow [A] = [A]0 / 2$

$\frac{[A]0}{2} - [A]0 = Kt1/2$

$t1/2 = \frac{[A]0}{2k} \Longrightarrow t1/2 = \frac{10-3}{2*5.10-2} = 10^{-2}$ s

$t = 5.10^{-3}$ s $\longrightarrow [A]$

À $t = 5.10^{-3}$ s

$[A] = -kt + [A]0 = 5.10-2*5.10-3+10-3$

$[A]réste = 7{,}5.10-4\frac{mol}{L}$ qui reste de A

$-[A]reste + [A]0 = [A]réagi = 10^{-3} - 7{,}5.10^{-4} = 2{,}5.10^{-4}$ M

A cet Instant (5.10^{-3} S) La Quantité de reagir est égale à la quantité de B formé cad : 5.10^{-3} S

[B]= 2,5 .10-4 mol / L