

**Exercice 1 :** Pour la réaction  $A \rightarrow$  produits, à  $t = 0$ ,  $[A] = 0,1563$  M. Après 1,00 minute,  $[A] = 0,1496$  M, et après 2,00 minutes,  $[A] = 0,1431$  M.

- a) Calculez la vitesse moyenne de réaction pendant la première minute et pendant la deuxième minute.  
 b) Pourquoi ces deux vitesses ne sont-elles pas égales ?

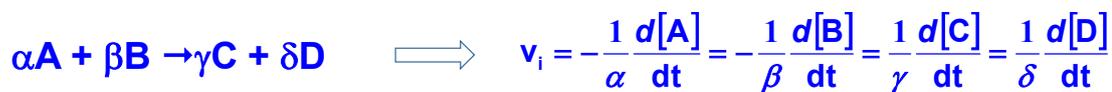
$$v_M = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$V_{0 \rightarrow 1} = - \frac{0,1496 - 0,1563}{1 - 0} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$V_{1 \rightarrow 2} = - \frac{0,1431 - 0,1496}{2 - 1} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

**Exercice 2 :** Pour la réaction  $3A + 2B \rightarrow C + 2D$  le réactif A est consommé à une vitesse de  $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- a) Quelle est la vitesse de réaction?  
 b) Quelle est la vitesse de disparition du réactif B?  
 c) Quelle est la vitesse d'apparition du produit D?



$$v_{\text{Réaction}} = 1/3 v_A = 4,6 \cdot 10^{-5} / 3 = 1,533 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_B = 2 \cdot v_{\text{Réaction}} = 2 \times 1,533 \cdot 10^{-5} = 3,067 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_D = 2 \cdot v_{\text{Réaction}} = 2 \times 1,533 \cdot 10^{-5} = 3,067 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

**Exercice 3 :** Pour la réaction  $A \rightarrow \text{produits}$ , 4,50 min. après le début de la réaction,  $[A] = 0,587 \text{ M}$ . La vitesse de réaction à cet instant est  $v = -\Delta[A]/\Delta t = 2,1 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ .

- a) Supposons que cette vitesse reste constante pendant une courte période de temps. Quelle est la valeur de  $[A]$  6,00 minutes après le début de la réaction ?  
 b) Combien de temps après le début de la réaction  $[A]$  sera égale à  $0,56 \text{ M}$  ?

$$\text{a) } v_{\text{Réaction}} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta[A] = \Delta t \cdot v_{\text{Réaction}} = 1,5 \times 2,1 \cdot 10^{-2} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[A]_6 = 0,587 - 3,15 \cdot 10^{-2} = \mathbf{0,555 \text{ M}}$$

$$\text{b) } \Delta t = \Delta[A]/v_{\text{Réaction}} = (0,587 - 0,560)/3,5 \cdot 10^{-4} = 0,027/3,5 \cdot 10^{-4} = 77 \text{ s}$$

$$[A] = 0,56 \text{ M} \text{ au bout de } \mathbf{5 \text{ min } 47 \text{ sec.}}$$

**Exercice 4 :** La vitesse de la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  est déterminée pour différentes conditions initiales (la température étant constante), les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-après.

a) Quels sont les ordres partiels de la réaction / A et à B ?

b) Quel est l'ordre global de la réaction ?

c) Quelle est la valeur de la constante de vitesse, k ?

La vitesse de cette réaction

s'exprime par la relation  $V = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

EXP	$[A]_0 \text{ (M)}$	$[B]_0 \text{ (M)}$	$V \text{ (M} \cdot \text{S}^{-1}\text{)}$
1	0,185	0,144	$3,35 \cdot 10^{-4}$
2	0,185	0,288	$1,35 \cdot 10^{-3}$
3	0,370	0,144	$6,75 \cdot 10^{-4}$
4	0,370	0,288	$2,70 \cdot 10^{-3}$

$$\text{Exp. 1: } V_1 = k \cdot [0,185]^\alpha \cdot [0,144]^\beta$$

$$\text{Exp. 2: } V_2 = k \cdot [0,185]^\alpha \cdot [0,288]^\beta$$

$$\curvearrowright V_2/V_1 = \frac{k \cdot [0,185]^\alpha \cdot [0,288]^\beta}{k \cdot [0,185]^\alpha \cdot [0,144]^\beta} = \frac{[0,288]^\beta}{[0,144]^\beta} = [2]^\beta = 4$$

Idem avec  $v_1/v_3$  ou  $v_2/v_4$

$$\curvearrowright \beta = 2$$

$$\curvearrowright [2]^\alpha = 2 \quad \alpha = 1$$

**Exercice 4 :** La vitesse de la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  est déterminée pour différentes conditions initiales (la température étant constante), les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-après.

- Quels sont les ordres partiels de la réaction / A et à B ?
- Quel est l'ordre global de la réaction ?
- Quelle est la valeur de la constante de vitesse, k ?

EXP	[A] <sub>0</sub> (M)	[B] <sub>0</sub> (M)	V (M.S <sup>-1</sup> )
1	0,185	0,144	3,35.10 <sup>-4</sup>
2	0,185	0,288	1,35.10 <sup>-3</sup>
3	0,370	0,144	6,75.10 <sup>-4</sup>
4	0,370	0,288	2,70.10 <sup>-3</sup>

$$\alpha = 1 \quad \beta = 2$$



$$V = k \cdot [A] \cdot [B]^2$$



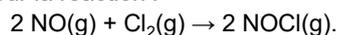
Ordre global = 3

$$\text{Exp. 1: } V_1 = k \cdot [0,185] \cdot [0,144]^2 = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

$$K = 3,35 \cdot 10^{-4} / [0,185] \cdot [0,144]^2 = \mathbf{8,73 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$V = \mathbf{8,73 \cdot 10^{-2} \cdot [A] \cdot [B]^2}$$

**Exercice 5 :** Les vitesses de réaction suivantes ont été obtenues dans trois expériences à température constante pour la réaction :



Quelle est la loi de vitesse pour cette réaction ?

EXP	[NO] <sub>0</sub> (M)	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (M)	V (M.S <sup>-1</sup> )
1	0,0125	0,0260	2,23.10 <sup>-5</sup>
2	0,0125	0,0510	4,50.10 <sup>-5</sup>
3	0,0250	0,0260	9,05.10 <sup>-5</sup>

$$V = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{Cl}_2]^\beta$$

$$\text{Exp.2 vs Exp.1: } \beta = 1$$

$$\text{Exp.3 vs Exp.1: } \alpha = 2$$

$$\text{Exp.1: } 2,23 \cdot 10^{-5} = k \cdot [0,0125]^2 \cdot [0,026]^1 \quad k = 5,49 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Loi de vitesse: } \mathbf{V = 5,49 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}$$

**Exercice 6** : L'une des affirmations suivantes est vraie et l'autre est fausse concernant la réaction de premier ordre :  $A \rightarrow B + C$ . Identifiez l'affirmation vraie et l'affirmation fausse, et expliquez votre raisonnement.

- ✓ a) La vitesse de la réaction diminue à mesure que la quantité de B et C augmente.
- ✗ b) Le temps nécessaire pour que la moitié de la substance A réagisse est directement proportionnel à la quantité de A présente initialement.

$$V = k \cdot [A]$$

Pour une réaction d'ordre 1:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

**Exercice 7** : La réaction  $A + B \rightarrow C + D$  est d'ordre 2 par rapport à A et d'ordre 0 par rapport à B. La valeur de k est  $0,0107 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Quelle est la vitesse de cette réaction lorsque  $[A] = 0,106 \text{ M}$  et  $[B] = 3,73 \text{ M}$  ?

$$\text{Loi de vitesse: } V = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^0 = 0,0107 \cdot [A]^2$$

$$\text{Lorsque } [A] = 0,106 \text{ M: } V = 0,0107 \cdot [0,106]^2 = \mathbf{1,20 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}}$$

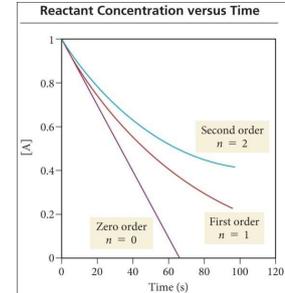
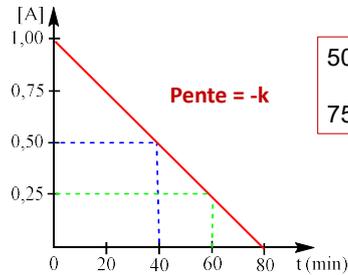
**Exercice 8 :** Une réaction présente un degré d'avancement de 50% en 40.0 min. Combien de temps faut-il pour que le degré d'avancement soit de 75% si elle est d'ordre zéro ?

### Réaction d'ordre 0



$$V = k$$

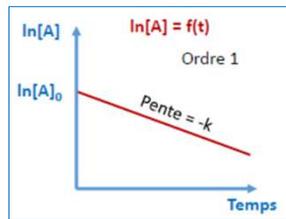
$$[A] = [A]_0 - kt$$



### Réaction d'ordre 1

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

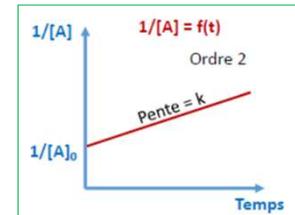
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



### Réaction d'ordre 2

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

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



**Exercice 9 :** Soit la réaction du 1<sup>er</sup> ordre  $A \rightarrow \text{Produit}$ . La réaction est réalisée avec au départ 2,4 g de A. Après 30 minutes, il reste 0,6 g de A. Quelle est la valeur de  $t_{1/2}$ ?

Quelle est la quantité de A restante après 1 heure ?

### Réaction d'ordre 1

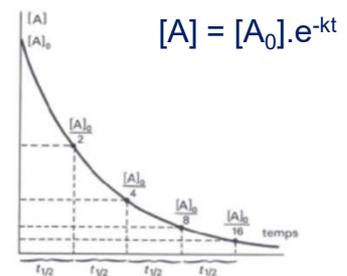
$$2,4 \text{ g} \rightarrow 0,6 \text{ g}$$



Diminution de masse de  $m_{A0}$  à  $m_{A0}/4$  en 30 minutes



$$2 t_{1/2} = 30 \text{ minutes} \Rightarrow t_{1/2} = 15 \text{ minutes}$$



Qté de A après 1 heure?

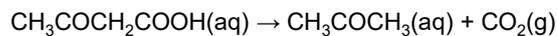
$$1 \text{ h} = 4 t_{1/2} \Rightarrow m_{A0} \rightarrow m_{A0}/16 \Rightarrow m_{A0}/16 = 0,15 \text{ g}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = 0,04621 \text{ min}^{-1} \Rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$m_A = 2,4 \cdot e^{-(0,04621 \cdot 60)}$$

$$m_A = 0,150 \text{ g}$$

**Exercice 10** : L'acide acétoacétique,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}(\text{aq})$ , réactif utilisé en synthèse organique, se décompose en milieu acide, en acétone et dioxyde de carbone:



Il s'agit d'une décomposition de 1<sup>er</sup> ordre avec  $t_{1/2} = 144$  minutes.

Combien de temps faudra-t-il pour décomposer 55% du produit de départ ?

Réaction d'ordre 1  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad k = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

$\ln[A]/[A]_0 = -kt \Rightarrow \ln(0,45[A]_0/[A]_0) = -kt \Rightarrow \ln 0,45 = -kt$

$t = \ln 0,45 / -k = (-0,7985) / (-4,81 \cdot 10^{-3}) = 166$

$t = 166 \text{ minutes}$

**Exercice 11** : La réaction  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  est du second ordre par rapport à A et du 1<sup>er</sup> ordre par rapport à B. La constante de vitesse de cette réaction vaut  $0,0351 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Quelle est la vitesse de cette réaction quand  $[\text{A}] = 0,120 \text{ M}$  et  $[\text{B}] = 4,6 \text{ M}$  ?

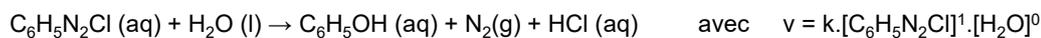
Loi de vitesse:  $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]^1 = 0,0351 \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]^1$

Calcul de v pour  $[\text{A}] = 0,120$  et  $[\text{B}] = 4,6$

$v = 0,0351 \cdot [0,12]^2 \cdot [4,60]^1 = 2,325 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

$v = 2,325 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

**Exercice 12 :** A partir des données suivantes, quel est l'ordre global de cette réaction?



Ordre global =  $\Sigma$  ordres partiels



**Ordre global = 1 + 0 = 1**

**Exercice 13 :** La constante de vitesse de la réaction  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{F}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{HF}$  a été déterminée aux températures suivantes :

650 K,  $k = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

700 K,  $k = 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Calculer l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de cette réaction. ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Loi d'Arrhénius

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A : constante d'action

T : t° absolue en K

$E_a$  : énergie d'activation en cal

R : constante des gaz parfaits (=  $2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

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

$$k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2}$$



$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\left( \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \right)}$$

$$E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

**$E_a = 313 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$**

**Exercice 14** : Une réaction présente le profil énergétique suivant :

- S'agit-il d'une réaction simple ou complexe ?
- S'il s'agit d'une réaction complexe, combien y-a-t-il d'étapes ?
- Combien y-a-t-il d'états de transition et d'espèces intermédiaires ?
- La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- Quelle est l'étape cinétiquement déterminante ?

