

Exercices corrigés de cinétique chimique

Série 1

Exercice 1 :

A 270 °C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 noté A se dissocie totalement selon l'équation bilan $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Tous les constituants sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270 °C. On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale P dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

t (min)	0	50	100	150	200	250
P (Pa)	40786	43985	46784	49450	51982	54248

- En supposant une cinétique d'ordre 1, donner l'expression de la pression partielle P_A de chlorure de sulfuryle en fonction de la pression initiale notée P_0 de la constante de vitesse k et du temps t.
 - Montrer que : $P_A = 2 P_0 - P$
 - Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à une cinétique d'ordre 1. Calculer la constante de vitesse k.
 - Calculer le temps de demi-réaction à 270 °C.
- On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude $T_1 = 280$ °C ; $t_{1/2}(1) = 187,00$ min. $T_2 = 330$ °C ; $t_{1/2}(2) = 4,21$ min. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.
- On admet l'intervention d'un mécanisme radicalaire :

$$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{k_1} \text{SO}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}^*$$

$$\text{SO}_2\text{Cl}^* \xrightarrow{k_2} \text{SO}_2 + \text{Cl}^*$$

$$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^* \xrightarrow{k_3} \text{SO}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}_2$$

$$\text{SO}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}^* \xrightarrow{k_4} \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$$
 k_1, k_2, k_3, k_4 sont les constantes de vitesse associées aux étapes élémentaires.
 - Etablir en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires SO_2Cl^* et Cl^* , l'expression des concentrations molaires de ces espèces en fonction des constantes de vitesse k_1, k_2, k_3, k_4 et, éventuellement, des concentrations molaires des espèces chimiques intervenant dans l'équation bilan.
 - En déduire la loi de vitesse de la réaction étudiée.

Exercice 2 :

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



On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales $[\text{A}]_0$ en cyclohexène et $[\text{B}]_0$ en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

expérience	1	2	3	4
$[\text{A}]_0$ mol/L	0,470	0,470	0,470	0,313
$[\text{B}]_0$ mol/L	0,235	0,328	0,448	0,448
v_0 mol s ⁻¹	$15,7 \cdot 10^{-9}$	$30,6 \cdot 10^{-9}$	$57,1 \cdot 10^{-9}$	$38 \cdot 10^{-9}$

1. On désigne respectivement par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q.
2. Déterminer p
3. Déterminer q, puis l'ordre global de la réaction.
4. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
5. On réalise dans les conditions précédentes (volume réactionnel constant de 1 litre) un mélange contenant $0,470 \text{ mol.L}^{-1}$ de cyclohexène et $0,470 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure d'hydrogène.
6. Si l'ordre global de la réaction est égal à 3, établir la loi de vitesse de la réaction en fonction de la concentration molaire [A] en cyclohexène à la date t, et l'intégrer.
7. En déduire le temps de demi réaction $t_{1/2}$ (calcul littéral puis application numérique).

Exercice 3 :

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 gazeux se transforme par chauffage dans un récipient de volume constant en dioxyde d'azote NO_2 et dioxygène O_2 .

1. Montrer que les valeurs expérimentales suivantes exprimant la pression de N_2O_5 en fonction du temps à 45°C sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 . Calculer numériquement la constante de vitesse k.

t (min)	0	10	20	40	60	80	100	120
p(mmHg)	348	247	185	105	58	33	18	10

2. Le mécanisme de cette réaction semble correspondre aux étapes suivantes:

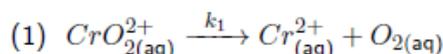
$$\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NO}_2 + \text{NO}_3 \quad k_1 \text{ dans le sens direct et } k_2 \text{ dans le sens indirect}$$

$$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2 \quad k_3$$

$$\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 3 \text{NO}_2 \quad k_4$$
 Montrer que ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse expérimentale et proposer une relation liant k à k_1 , k_2 et k_3 . On admet que les espèces NO et NO_3 sont des intermédiaires réactionnels auxquels on peut appliquer l'AEQS

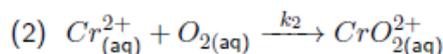
Exercice 4 :

- 1) Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. À l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$ la concentration en ion CrO_2^{2+} est : $[\text{CrO}_2^{2+}]_{t_1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. → Quel est l'ordre de cette réaction ?

- 2) Calculer la concentration initiale en CrO_2^{2+} ?
- 3) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes, pour la réaction (1).
- 4) Dans une deuxième expérience on effectue, dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :

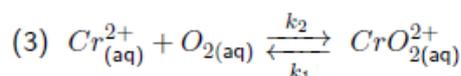


Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

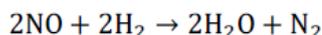
→ Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes.

- 5) En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2), déterminer la constante d'équilibre $K_3 = \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]}$ de la réaction (3) suivante :

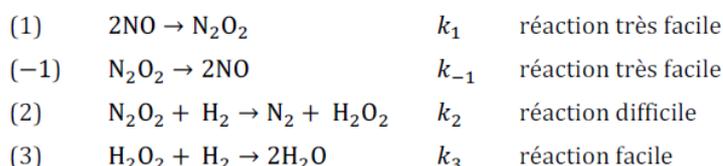


Exercice 5 :

On considère la réaction d'équation chimique :



- 1) Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.
- 2) On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :



Déduire de ce mécanisme la vitesse de formation de H_2O en fonction des concentrations $[\text{NO}]$ et $[\text{H}_2]$.

Comme souvent après avoir étudié un mécanisme, on le confronte aux résultats expérimentaux...

- 3) La réaction est étudiée en mesurant la vitesse initiale de la diminution de pression dans des mélanges connus de gaz.
À 700°C , on obtient les résultats consignés dans le tableau ci-après.
En déduire l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs, ainsi que la constante de vitesse. Ces résultats sont-ils compatibles avec la loi de vitesse tirée du mécanisme de la question précédente ?

Expériences	Pressions initiales (atm)		Vitesse initiale de diminution de pression ($\text{atm}\cdot\text{mn}^{-1}$)
	$P_{\text{NO},0}$	$P_{\text{H}_2,0}$	
1	0,5	0,2	$4,8 \cdot 10^{-3}$
2	0,5	0,1	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,25	0,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$

On supposera que la quantité de N_2O_5 est négligeable devant celle des quatre autres gaz au bout de l'intervalle de temps utilisé pour mesurer la vitesse initiale de diminution de pression.

Correction des exercices de cinétique

Exercice 1 :

$$1) v = -d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]/dt = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2];$$
$$-d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]/[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = -k dt \text{ puis intégrer}$$

$$\ln([\text{SO}_2\text{Cl}_2]/[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0) = -kt \quad [\text{SO}_2\text{Cl}_2] = P_A/RT; [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 = P_0/RT \text{ d'où } \ln(P_A/P_0) = -kt$$

	$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	$= \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	
t=0	$n = P_0V/(RT) \text{ mol (3)}$	0	0
en cours	$n-y \text{ mol}$	y	y
	$n-y = P_A V/(RT) \text{ (1)}$		

$$\text{nombre total de mol à la date } t : n+y = PV/(RT) \text{ (2)}$$

$$\text{additionner (1) et (2) : } 2n = (P_A+P)V/(RT)$$

$$\text{et en tenant compte de (3) : } 2P_0V/(RT) = (P_A+P)V/(RT); 2P_0 = P_A+P; P_A = 2P_0 - P.$$

On trace $\ln((2P_o - P)/P_o) = f(t)$; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale à 1 et la pente vaut $-k$

D'où $k = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

à $t = t_{1/2}$ alors $P_A = 1/2 P_0$ soit $P_A/P_0 = 0,5$

or $\ln(P_A/P_0) = -kt$, d'où : $\ln 0,5 = -\ln 2 = -k t_{1/2}$.

$t_{1/2} = 1/(k \ln 2) = 1/(1,6 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 2) = 902 \text{ min}$.

2) $k = \text{cte} \exp(-E_a/(RT))$ ou $\ln k = \ln \text{Cte} - E_a/(RT)$

$\ln k_1 = \ln \text{Cte} - E_a/(RT_1)$ (4);

$\ln k_2 = \ln \text{Cte} - E_a/(RT_2)$ (5)

soustraire (4)-(5) : $\ln k_1 - \ln k_2 = \ln(k_1/k_2) = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$

avec $\ln(k_1/k_2) = \ln(t_{1/2,2}/t_{1/2,1})$; $E_a = R \ln(t_{1/2,2}/t_{1/2,1}) / (1/T_2 - 1/T_1)$

$\ln(t_{1/2,2}/t_{1/2,1}) = \ln(4,21/187) = -3,8$; $T_1 = 273 + 280 = 553 \text{ K}$; $T_2 = 273 + 330 = 603 \text{ K}$

$E_a = 2 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$

3) On applique l'AEQS aux intermédiaires réactionnels qui sont des radicaux cad des espèces qui apparaissent difficilement mais disparaissent facilement

$$d[\text{SO}_2\text{Cl}^*]/dt = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0 \quad (1)$$

$$d[\text{Cl}^*]/dt = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2) donnent $v_1 = v_4$ d'où $k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = k_4[\text{SO}_2\text{Cl}^*][\text{Cl}^*]$

soit $[\text{SO}_2\text{Cl}^*] = k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] / (k_4[\text{Cl}^*])$ (3)

(1) - (2) donnent $v_2 = v_3$ d'où : $k_2[\text{SO}_2\text{Cl}^*] = k_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}^*]$

soit $[\text{SO}_2\text{Cl}^*] = k_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}^*] / k_2$ (4)

(3) et (4) donnent : $[\text{Cl}^*]^2 = k_1 k_2 / (k_3 k_4)$

$$\begin{aligned} \text{vitesse de la réaction : } d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]/dt &= -v_1 - v_3 = -k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] - k_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}^*] \\ &= -[\text{SO}_2\text{Cl}_2](k_1 + k_3[\text{Cl}^*]) \end{aligned}$$

puis remplacer (Cl^*) par son expression ci-dessus

$$d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]/dt = -[\text{SO}_2\text{Cl}_2] \left(k_1 + k_3 \left(\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \right)^{1/2} \right) (k_1 + k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}})$$

Exercice 2:

$v = k[A]^p [B]^q$. d'où $\ln v = \ln k + p \ln [A] + q \ln [B]$

expériences 1 et 2 : $[A]_0$ constant

$\ln v_{0,1} = \ln k + p \ln [A]_0 + q \ln [B]_{0,1}$

$\ln v_{0,2} = \ln k + p \ln [A]_0 + q \ln [B]_{0,2}$

$$d'ou \ln\left(\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}}\right) = q \ln\left(\frac{[B]_{0,1}}{[B]_{0,2}}\right) \quad d'ou \quad q=2$$

expériences 3 et 4 : $[B]_0$ constant

$$\ln v_{0,3} = \ln k + q \ln [B]_0 + p \ln [A]_{0,3}$$

$$\ln v_{0,4} = \ln k + q \ln [BA]_0 + p \ln [A]_{0,3}$$

$$d'ou \ln\left(\frac{v_{0,3}}{v_{0,4}}\right) = q \ln\left(\frac{[A]_{0,3}}{[A]_{0,4}}\right) \quad d'ou \quad p=1$$

ordre global $p+q=3$

$$dx/dt = k(a-x)^3 \quad \text{avec } a = 0,47 \text{ mol/L et } x \text{ avancement en mol.}$$

$$dx/(a-x)^3 = k dt$$

intégrer : une primitive de $1/(a-x)^3$ est $2/(a-x)^2 + \text{constante}$

$$2/(a-x)^2 = kt + \text{cte}$$

$$\text{à } t=0, \quad x=0 \text{ et } \text{cte} = 2/a^2$$

$$2/(a-x)^2 - 2/a^2 = kt$$

$$\text{à } t=1/2 \text{ alors } x = 0,5 a$$

$$8/a^2 - 2/a^2 = k t=1/2.$$

$$t=1/2 = 6/(ka^2) = 6/(6,05 \cdot 10^{-7} \cdot 0,47^2) = 4,5 \cdot 10^7 \text{ s.}$$

Exercice 3:

cinétique d'ordre 1 (N_2O_5 est noté A):

$$v = -d[A]/dt = k[A];$$

$$-d[A]/[A] = -k dt \text{ puis intégrer}$$

$$\ln([A]/[A]_0) = -kt \quad [A] = P_A/RT; \quad [A]_0 = P_0/RT \quad d'ou \quad \ln(P_A/P_0) = -kt$$

On trace $\ln(P_A/P_0) = f(t)$; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale à 1 et la pente vaut $-k$

$$k = 3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Les intermédiaires réactionnels restent en quantité pratiquement constante et très faible.

$$d[N_2O_5]/dt = -v_1 + v_2 - v_4 \quad (1)$$

$$d[NO]/dt = 0 = v_3 - v_4 = k_3 [NO_2] [NO_3] - k_4 [NO][N_2O_5] \quad k_3 [NO_2] [NO_3] \quad d'ou \quad v_3 = v_4$$

$$d'ou \quad k_3 [NO_2] [NO_3] = k_4 [NO][N_2O_5] \quad d'ou \quad [NO] = \frac{k_3 [NO_2] [NO_3]}{k_4 [N_2O_5]} \quad (2)$$

$$d[NO_3]/dt = 0 = v_1 - v_2 - v_3 \quad d'ou \quad v_1 = v_2 + v_3 = v_2 + v_4 \quad \text{et } v_2 = v_1 - v_4 \quad (5)$$

$$k_1 [N_2O_5] = (k_2 + k_3) [NO_2] [NO_3] \quad (3) \quad d'ou \quad [NO_3] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{(k_2 + k_3) [NO_2]}$$

$$d[N_2O_5]/dt = -v_1 + v_2 - v_4 = -2v_4 \quad (1) = -2v_3 = -2 k_3 [NO_2] [NO_3]$$

$$d'o\grave{u} \quad d[N_2O_5]/dt = -2k_3[NO_2] \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_2+k_3)[NO_2]} = \frac{-2k_1k_3}{k_2+k_3}[N_2O_5]$$

Exercice 4:

1) L'unité de k (s^{-1}) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 1 (Cf CC2/Ex-CC2.3)

2) Soit C_0 la concentration initiale de CrO_2^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (1). Si la réaction suit une cinétique d'ordre 1 la vitesse de la réaction (qui s'identifie avec la vitesse de disparition de CrO_2^{2+}) s'écrit $v_1 = v_d = -\frac{dC}{dt} = k_1C$.

En intégrant cette équation, on peut écrire : $C = C_0 \cdot \exp(-k_1t)$

$$\text{soit : } [CrO_2^{2+}]_0 = C_0 = \frac{C_1}{\exp(-k_1t_1)} = 1,926 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) Pour une cinétique d'ordre 1 : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$ avec, ici : $\alpha = 1$ et $k = k_1$. D'où : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 2773 \text{ s}$

4) La réaction (2) est la réaction inverse de la réaction (1). Soit C_0 la concentration initiale de Cr^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (2).

• L'unité de k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 2 (Cf CC2/Ex-CC2.3)

• Les réactifs sont initialement en proportions stoechiométriques : $C_0 = \frac{[Cr^{2+}]_0}{1} = \frac{[O_2]_0}{1}$, ils le sont donc à chaque instant : $\forall t \quad C = [Cr^{2+}] = [O_2]$

• Si la réaction suit une cinétique d'ordre 2 la vitesse de la réaction (qui s'identifie avec la vitesse de disparition de Cr^{2+}) s'écrit :

$$v_2 = -\frac{dC}{dt} = k_2[Cr^{2+}]^p[O_2]^q = k_2C^{p+q} = k_2C^2 \quad \left. \vphantom{v_2} \right\} \rightarrow \int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} = k_2 \cdot \int_0^t dt \rightarrow \text{Soit : } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t \quad \ominus$$

• Au temps $t = \tau_{1/2}$: $C = \frac{C_0}{2}$ et \ominus donne : $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} = 4,17 \cdot 10^{-5}$

5) La réaction (3) résulte des deux réactions (1) et (2) se faisant en sens inverses.

Bien comprendre : C'est un équilibre lorsque les 2 réactions ont la même vitesse, donc lorsque $v_1 = v_2$.

$$\text{Donc : } v_1 = k_1[CrO_2^{2+}] = v_2 = k_2[Cr^{2+}][O_2] \Rightarrow K_3 = \frac{[CrO_2^{2+}]}{[Cr^{2+}][O_2]} = \frac{k_2}{k_1} = 6,4 \cdot 10^{11}$$

Exercice 5 :

1) Si l'équation chimique écrite était un acte élémentaire, les nombres stoechiométriques 2 et 2 exprimeraient que 4 entités doivent se heurter simultanément ; or **une telle molécularité de 4 est hautement improbable**. On peut également noter que les structures des réactifs et des produits sont très différentes, il paraît inconcevable qu'autant de liaisons soient rompues et formées au cours d'un unique choc.

2) On cherche la vitesse de formation de H_2O , c'est-à-dire, par **définition** :

$$v_f(H_2O) = \frac{d[H_2O]}{dt}$$

On exprime alors $\frac{d[H_2O]}{dt}$ à partir du mécanisme :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = +2v_3$$

Pour exprimer v_3 , on utilise le fait que (3) est un acte élémentaire ($v_3 = k_3[H_2O_2][H_2]$), ce qui fait apparaître la concentration d'un intermédiaire réactionnel, H_2O_2 .

H_2O_2 est un intermédiaire réactionnel **formé difficilement** (étape (2)) et **détruit facilement** (étape (3)) : on peut donc lui appliquer **l'approximation de l'état quasi stationnaire** : sa concentration doit rester très faible dans le milieu, par rapport aux réactifs et produits, et sa vitesse de formation peut être considérée comme sensiblement égale à sa vitesse de disparition :

$$v_2 \approx v_3$$

L'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme.

Donc :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2v_3 = 2v_2$$

Pour exprimer v_2 , on utilise le fait que (2) est un acte élémentaire :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

On voit donc apparaître la concentration d'un nouvel intermédiaire, N_2O_2 . Mais attention, N_2O_2 est formé par une étape très facile (1) : **on ne peut donc pas lui appliquer l'AEQS** ; sa concentration peut augmenter très rapidement par dimérisation de NO dès le début du mécanisme.

En revanche, on est dans la situation d'un **pré-équilibre rapide** : c'est-à-dire que les étapes (1) et (-1) sont toutes deux très faciles, alors que (2) qui suit est difficile ; les vitesses v_1 et v_{-1} peuvent donc devenir très grandes par rapport à v_2 . Comme il s'agit de réactions réversibles très rapides, on peut considérer qu'après une durée très courte, l'équilibre (1)/(-1) est atteint, d'où l'approximation :

$$v_1 \approx v_{-1}$$

Ceci permet de trouver la concentration de N_2O_2 :

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\text{donc } [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

Finalement :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = 2 \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Conclusion :

La réaction est d'ordre 2 par rapport à NO et d'ordre 1 par rapport à H_2 donc d'ordre global 3.

3) On commence par un tableau d'avancement :

	2 NO	+	2 H ₂	→	2 H ₂ O	+	N ₂
À t = 0	n ₁		n ₂		0		0
À t	n ₁ - 2ξ		n ₂ - 2ξ		2ξ		ξ

Remarque : ce bilan de matière n'est valable que si la concentration des intermédiaires réactionnels est négligeable devant ξ. Ceci nécessite deux conditions :

- Il ne faut pas être trop proche de l'origine des temps $t = 0$, ce qui était également une condition pour appliquer l'AEQS et l'hypothèse du pré-équilibre rapide à la question précédente : ces hypothèses sont valables à partir du **temps d'induction**. On considérera que ce temps d'induction est suffisamment court, y compris devant la durée nécessaire à la mesure de la « vitesse initiale de diminution de pression ».
- Il faut que les intermédiaires ne s'accumulent pas dans le milieu. H_2O_2 ne pose pas de problème, mais on a dit à la question 2) que N_2O_2 n'était pas nécessairement une espèce très réactive... On va donc utiliser l'hypothèse, suggérée par l'énoncé, que $[\text{N}_2\text{O}_2]$ reste assez faible.

On exprime la pression dans l'enceinte grâce à la loi des gaz parfaits :

$$P = (n_1 + n_2 - \xi) \frac{RT}{V}$$

La vitesse de diminution de pression est donc :

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = RTv$$

...où $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ est la vitesse de la réaction telle qu'on la définit habituellement.

Puisqu'il s'agit de vitesse initiale :

$$-\left. \frac{dP}{dt} \right|_0 = RTv_0$$

Si la réaction a un ordre, alors :

$$v_0 = k [\text{NO}]_0^\alpha [\text{H}_2]_0^\beta$$

En convertissant en pression :

$$-\left. \frac{dP}{dt} \right|_0 = RT v_0 = RT k \left(\frac{P_{\text{NO},0}}{RT} \right)^\alpha \left(\frac{P_{\text{H}_2,0}}{RT} \right)^\beta = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times P_{\text{NO},0}^\alpha \times P_{\text{H}_2,0}^\beta$$

La méthode des vitesses initiales consiste à travailler par séries en maintenant l'une des concentrations initiales constante.

Mais ici chaque série se réduit à deux mesures... il est donc inutile de linéariser et de tracer deux graphes... qui n'auraient que deux points !

On écrit alors l'équation précédente avec les valeurs du tableau fourni :

pour les expériences 1 et 3 :

$$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,25 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

donc en divisant membre à membre :

$$4 = \left(\frac{0,5}{0,25} \right)^\alpha = 2^\alpha$$

On en déduit :

$$\boxed{\alpha = 2}$$

pour les expériences 1 et 2 :

$$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$2,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,1 \text{ atm})^\beta$$

...et en divisant membre à membre :

$$2 = 2^\beta = 1$$

... d'où :

$$\boxed{\beta = 1}$$

Conclusion :

La loi de vitesse est :

$$\boxed{v = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$$

...ce qui confirme la loi prévue par la résolution du mécanisme réactionnel : ordre 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H₂.

Constante de vitesse : on applique numériquement la relation

$$-\left. \frac{dP}{dt} \right|_0 = \frac{k}{(RT)^2} \times P_{\text{NO},0}^2 \times P_{\text{H}_2,0}$$

à chaque expérience. Pour obtenir k en unités S.I., on convertit les atmosphères en pascals par :

1 atm = 101325 Pa.

Les trois expériences donnent le même résultat :

$$\boxed{k = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}}$$