

Questions de cours : Cinétique chimique

- 1) Donner la signification de l'expression « la réaction admet un ordre ». Donner la définition d'ordre partiel, d'ordre global et déterminer la dimension de la constante de vitesse dans les cas suivants : cinétique d'ordre 1, cinétique d'ordre 2.
- 2) Définir la vitesse volumique de réaction et expliquer le principe de dégénérescence de l'ordre à l'aide d'un exemple.
- 3) Etudier le cas d'une réaction totale d'ordre 0 : $\alpha A \rightarrow \beta B$. Déterminer $[A](t)$ et $t_{1/2}$.
- 4) Etudier le cas d'une réaction totale d'ordre 1 : $\alpha A \rightarrow \beta B$. Déterminer $[A](t)$ et $t_{1/2}$.
- 5) Etudier le cas d'une réaction totale d'ordre 2 : $\alpha A \rightarrow \beta B$. Déterminer $[A](t)$ et $t_{1/2}$.
- 6) Citer la loi d'Arrhenius et en définir les différents termes. Déterminer la constante de vitesse d'une réaction $k'(T=8^\circ\text{C})$ sachant que $k(T=25^\circ\text{C}) = 0,060 \text{ min}^{-1}$ et $E_a = 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

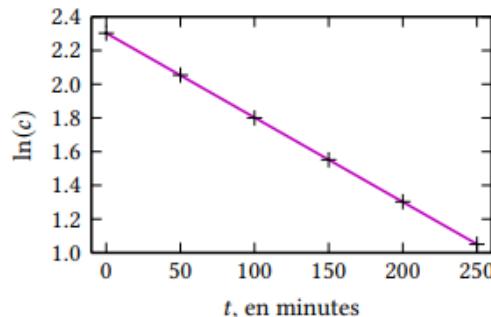
Exercices : Cinétique chimique

1) Conservation du peroxydisulfate

Les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfates SO_4^{2-} , ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25°C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. La figure ci-dessous donne la concentration c en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à 80°C ainsi qu'une représentation graphique utile à l'exploitation. Des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

t (min)	0	50	100	150	200	250
c (mmol · L ⁻¹)	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86



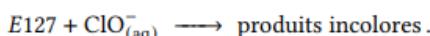
La droite de modélisation a pour équation
 $y = -5,00 \cdot 10^{-3}x + 2,30$.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- 1 - Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxydisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
- 2 - Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à 80°C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25°C ?
- 3 - Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
- 4 - Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution à température ambiante sans que sa concentration ne varie de plus de 1% ?
- 5 - Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

2) Décoloration de l'érythrosine B

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments. En présence d'hypochlorite ClO^- , un des constituants de l'eau de Javel, la coloration s'atténue progressivement sous l'effet de la réaction



On cherche la loi de vitesse de la réaction sous la forme

$$v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta.$$

On prépare dans quatre bêchers les solutions listées dans le tableau ci-dessous à partir d'une solution d'hypochlorite de sodium de concentration $C = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À chacune de ces solutions, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse de E127 de concentration $C' = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde à laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

Solution n°	1	2	3	4
Solution d'hypochlorite (mL)	3,0	6,0	9,0	12,0
Eau distillée (mL)	17,0	14,0	11,0	8,0

1 - Calculer les concentrations initiales en ClO^- et E127 dans la solution 1 et proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse faisant apparaître une constante de vitesse apparente à définir.

2 - Exprimer la concentration $[\text{E127}](t)$ en fonction de l'absorbance $A(t)$ et de valeurs mesurables à l'instant initial.

3 - Montrer que dans l'hypothèse $\alpha = 1$ ou 2 , l'une des deux courbes de la figure 1 doit s'identifier à une droite. En déduire la valeur probable de α .

4 - Déterminer la constante de vitesse apparente $k_{\text{app},1}$ à 298 K.

5 - On exploite de même les résultats des manipulations 1 à 4 indiquées ci-dessous. Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à 298 K.

Solution n°	1	2	3	4	5
$[\text{ClO}^-]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,0800	0,100	0,160	0,240	0,320
k_{app} (unité SI)	?	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

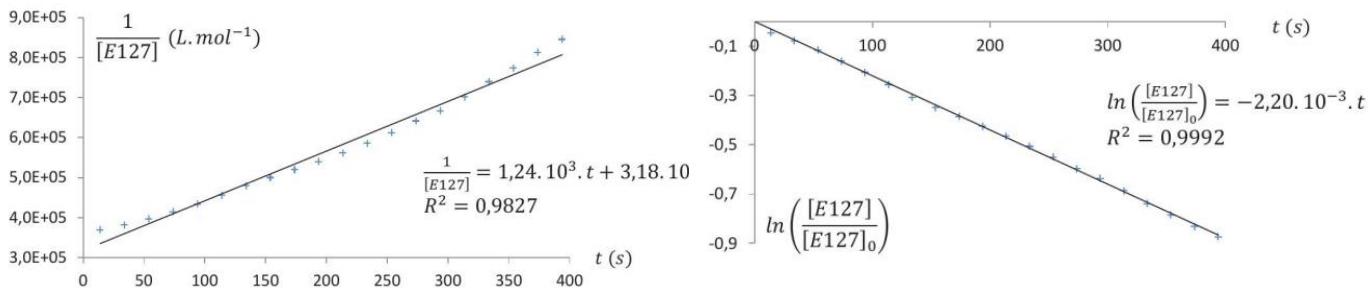
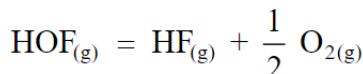


Figure 1 – Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine. Courbes obtenues à partir de la solution 1.

3) Décomposition de l'acide hypofluoreux

L'acide hypofluoreux HOF gazeux, très instable, se décompose à température ambiante selon l'équation :



La réaction est d'ordre 1 par rapport à HOF . Le temps de demi-réaction est égal à 30 min à 25 °C.

On introduit de l'acide hypofluoreux gazeux dans un récipient indéformable de volume $V = 1 \text{ L}$ maintenu à 25 °C. La pression initiale est égale à 0,100 bar.

1. Déterminer la pression partielle en HOF dans le récipient à la date $t = 45 \text{ min}$.
2. Déterminer la pression totale dans le récipient à la même date.