

## TD $\chi$ 11 – Cinétique chimique macroscopique

### Relier cours et exercices

---

#### Capacités et compétences du cours ...

- ▶ Exprimer la loi de vitesse dans le cas d'une réaction chimique admettant un ordre, en se limitant strictement à des cas d'ordre 0, 1 ou 2 pour un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.
- ▶ Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou par la méthode intégrale.
- ▶ Déterminer un temps de demi-réaction à partir d'une loi de vitesse.
- ▶ Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.

#### ... à appliquer dans ...

- ▶ Tous les exercices

### Tester sa connaissance du cours

---

#### Exercice n° 1 : Vrai ou faux ? 🕒 ★

1. Pour la réaction  $A \rightarrow B$ , on peut définir la vitesse d'apparition du réactif A.
2. Une réaction chimique n'admet pas forcément un ordre.
3. L'ordre partiel par rapport à un réactif est toujours égal à son coefficient stœchiométrique.
4. La constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1 est homogène à l'inverse d'un temps.
5. Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 2 est proportionnel à la concentration initiale en réactif limitant.
6. Pour la réaction  $A + B \rightarrow C$ , on peut déterminer l'ordre global de la réaction en travaillant avec un grand excès de B.
7. Pour la réaction  $A + B \rightarrow C$ , on peut déterminer l'ordre partiel par rapport à A en travaillant avec un grand excès de B.
8. Lorsqu'on n'a aucune information sur l'ordre de la réaction, il est préférable d'utiliser la méthode intégrale.
9. Si la courbe représentant  $\ln[A]$  en fonction du temps est une droite, alors la réaction admet un ordre 1.
10. À l'équilibre chimique, les vitesses de toutes les réactions chimiques sont nulles.

### Savoir appliquer son cours

---

#### Exercice n° 2 : Étude d'une réaction en phase gazeuse 🕒 ★

On considère la réaction :  $A + B \rightarrow \dots$  entre 2 gaz parfaits. Le temps de 1/2 réaction est déterminé à  $0^\circ\text{C}$  pour diverses pressions partielles initiales et les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau suivant :

$P_A$ (mmHg)	2000	1000	1000	500
$P_B$ (mmHg)	20	20	40	20
$t_{1/2}$ (s)	40	80	40	160

On admet que les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont entiers. On demande :

1. de déterminer les ordres partiels ;
2. de calculer la constante de vitesse à  $T = 273\text{ K}$

#### Exercice n° 3 : Étude d'une réaction par sa vitesse initiale 🕒 ★

Soit la réaction  $A + B \rightarrow C$ .

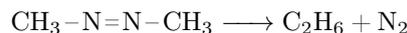
On mesure la vitesse de formation initiale de C, soit  $v_0$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  pour différentes valeurs de concentrations initiales  $[A]_0$  et  $[B]_0$ . On réalise les 3 expériences suivantes :

expérience $n_i$	$[A]_0$	$[B]_0$	$10^3 \times v_0$
1	0,1	0,1	2,0
2	0,2	0,2	8,0
3	0,1	0,2	8,0

Calculer les ordres partiels ; en déduire la constante de vitesse.

**Exercice n° 4** : Décomposition de l'azométhane gazeux ☹️ ★

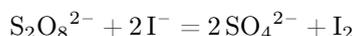
L'azométhane gazeux se décompose selon une loi cinétique du 1<sup>er</sup> ordre :



- Considérons, en vase clos, la phase gaz résultant de la décomposition à 287 °C d'azométhane initialement pur.
  - Si la pression initiale est 160 mmHg, quelle sera la pression totale finale ?
  - Au bout de 100s, la pression a augmenté de 1%. Quelle est la fraction  $\alpha$  d'azométhane décomposé ?
  - Calculer la constante de vitesse  $k$  de la réaction.
  - Quel est le temps de demi-réaction ?
- L'énergie d'activation de la réaction est  $E_a = 210 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
  - Calculer la constante de vitesse à 20 °C.
  - Calculer le temps nécessaire pour obtenir un taux de décomposition de 1% à 20 °C.

**Exercice n° 5** : Étude d'une réaction d'oxydoréduction ☹️ ★★

Le persulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est un oxydant puissant qui peut être réduit en sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  par les ions  $\text{I}^-$  selon la réaction :



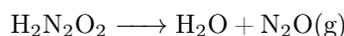
- Dans un bécher, on introduit  $v_0 = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de concentration  $c_0$  inconnue. On titre par une solution de persulfate de concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équivalence se produit pour un volume  $v_1 = 10 \text{ mL}$ . Calculer la concentration  $c_0$ .
- On veut étudier la cinétique de cette réaction. Par une méthode qu'on n'exposera pas ici, il est possible d'en mesurer la vitesse initiale  $V_0$ . On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{I}^-$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit :

n° de l'expérience	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$[\text{I}^-]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$V_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	0,100	0,100	$5,00 \times 10^{-4}$
2	0,100	0,050	$2,45 \times 10^{-4}$
3	0,100	0,025	$1,26 \times 10^{-4}$
4	0,050	0,100	$2,50 \times 10^{-4}$
5	0,025	0,100	$1,24 \times 10^{-4}$

- Déterminer l'ordre partiel par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et l'ordre partiel par rapport à  $\text{I}^-$ . Calculer la constante de vitesse  $k$  de cette réaction.
- On part des concentrations initiales de l'expérience 4. Déterminer l'évolution de la concentration en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  au cours du temps ainsi que le temps de demi-réaction ?

**Exercice n° 6** : Décomposition de la nitramide ☹️ ★★

La décomposition de la nitramide est effectuée en solution aqueuse à 15 °C ; on suit l'évolution de la réaction en mesurant le dégagement gazeux d'oxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  :



Les conditions opératoires sont les suivantes :

- masse initiale en nitramide : 0,0503 g ;
- masse molaire de la nitramide :  $62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$t/\text{minute}$	0	75	100	125	150	175	200	275	300	460	480	640	1350	1424
$\text{N}_2\text{O}/\text{mL}$	0	1,28	1,64	2,01	2,37	2,73	3,15	4,17	4,59	6,45	6,66	8,32	13,42	13,77

Le volume de  $\text{N}_2\text{O}$  dégagé est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (273 K, 1 atm).

- À quel volume de  $\text{N}_2\text{O}$  correspond la décomposition de 0,0503 g de nitramide ?
- Quelle relation simple observez-vous entre les valeurs du tableau ? Déterminer l'ordre de la réaction.

**Exercice n° 7** : Énergie d'activation ☹️ ★

Une réaction d'ordre 2 a une énergie d'activation de  $23,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Son temps de demi-réaction est de 1,0 h à 300 K. Déterminer le temps de « fin de réaction » (on prendra un taux de transformation de 99%).

À quelle température ce temps de « fin de réaction » serait-il égal à une heure ?

## S'entraîner

### Exercice n° 8 : Dismutation de l'ion hypochlorite ☹️★★

L'eau de Javel est une solution contenant des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et hypochlorite  $\text{ClO}^-$ . En présence d'ions  $\text{HO}^-$ , l'ion hypochlorite se dismute en ions chlorure et chlorate  $\text{ClO}_3^-$  suivant l'équation-bilan suivante :



On mesure  $[\text{ClO}^-] = f(t)$  dans deux expériences différentes :

1.  $[\text{ClO}^-]_0 = 1,27 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{HO}^-]_0 = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

$t \times 10^{-3} \text{ s}$	1	3	10	20	40	100
$[\text{ClO}^-] \times 10^3 \text{ (en mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

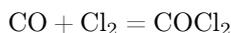
2.  $[\text{ClO}^-]_0 = 2,71 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{HO}^-]_0 = 0,495 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

$t \times 10^{-3} \text{ s}$	2	10	20	30	50	100
$[\text{ClO}^-] \times 10^3 \text{ (en mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	23	14,3	9,7	7,4	5,0	2,7

Déterminer les ordres partiels par rapport à  $\text{ClO}^-$  et  $\text{HO}^-$ . En déduire la valeur de  $k$ .

### Exercice n° 9 : Synthèse du phosgène $\text{COCl}_2$ ☹️★★

On étudie à 298 K la cinétique de la synthèse du phosgène  $\text{COCl}_2$ , tous les corps en présence étant gazeux :



1<sup>re</sup> expérience : initialement  $P_{0(\text{Cl}_2)} = 400 \text{ mmHg}$  et  $P_{0(\text{CO})} = 4 \text{ mmHg}$

$t \text{ (min)}$	0	34,5	69	138	$\infty$
$P_{(\text{COCl}_2)} \text{ (mmHg)}$	0	2,0	3,0	3,75	4,0

2<sup>de</sup> expérience : initialement  $P_{0(\text{Cl}_2)} = 1600 \text{ mmHg}$  et  $P_{0(\text{CO})} = 4 \text{ mmHg}$

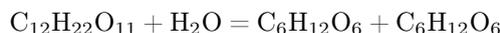
$t \text{ (min)}$	0	34,5	69,0	$\infty$
$P_{(\text{COCl}_2)} \text{ (mmHg)}$	0	3,0	3,75	4,0

La loi de vitesse déterminée expérimentalement est du type :  $v = k P_{\text{CO}}^\alpha P_{\text{Cl}_2}^\beta$ .

- Pour chacune de ces 2 expériences, montrer que l'on peut considérer que l'ordre est dégénéré par rapport à  $\text{Cl}_2$ . Déterminer alors l'ordre par rapport à  $\text{CO}$  par une méthode graphique.
- Calculer l'ordre par rapport à  $\text{Cl}_2$  et la constante de vitesse  $k$ .

### Exercice n° 10 : Hydrolyse du saccharose ☹️★★★

Le saccharose est dextrogyre, son produit d'hydrolyse (glucose + fructose en quantités égales) globalement lévogyre. On peut schématiser la réaction par l'équation suivante :



On mesure au polarimètre les angles  $\alpha$  de rotation du plan de polarisation de la lumière traversant une longueur donnée de solution :

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30	40	60	$\infty$
$\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$	34,1	31,22	28,60	26,0	23,36	19,43	-10,7

- Montrer qu'en traçant  $\ln \left[ \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right]$  en fonction du temps, on doit trouver une droite passant par l'origine.
- En déduire l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

On rappelle que le pouvoir rotatoire  $\alpha$  est proportionnel aux pouvoirs rotatoires spécifiques  $[\alpha]_i$  et aux concentrations en espèces actives suivant la loi de BIOT :  $\alpha = \sum_i [\alpha]_i \ell c_i$  où  $\ell$  représente la longueur de la cuve traversée.

### Exercice n° 11 : Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle ☹️★★

Le chlorure de tertiobutyle que l'on notera  $\text{RCl}$  est hydrolysé par l'eau suivant une réaction d'ordre 1 de bilan :



Exploiter les résultats expérimentaux ci-dessous ( $\gamma$  est la conductivité de la solution) pour montrer que la réaction est d'ordre 1 et en déduire la constante cinétique  $k$ .

$t$ (min)	1,0	2,0	3,0	5,0	$\infty$
$\gamma$ (mS · m <sup>-1</sup> )	0,92	1,50	1,92	2,48	2,90

**Exercice n° 12 :** Cinétique suivie par spectrophotométrie ☺ ★★★

On étudie la réaction  $C \rightleftharpoons D$  avec  $v_1 = k_1[C]$  et  $v_{-1} = k_{-1}[D]$ . On pose  $[C]_0 = c$ ;  $[D]_0 = 0$ ;  $[D]_t = x$  et  $[D]_{\text{eq}} = x_{\text{éq}}$ .

- Quelle expression relie  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $t$ ,  $x$  et  $x_{\text{éq}}$  ?
- À une longueur d'onde fixée pour laquelle les deux espèces absorbent, on mesure l'absorbance  $A$  du système au cours du temps. En déduire la valeur de  $k_1 + k_{-1}$  à l'aide des résultats suivants :

$t$ (min)	0	1	3	5	10	100
$A$	0,150	0,186	0,234	0,263	0,294	0,306

- À la température de l'expérience, la constante de l'équilibre vaut  $K^\circ = 3,5$ . En déduire les valeurs de  $k_1$  et de  $k_{-1}$ .
- Dans quel sens le système évolue-t-il si on mélange 0,02 mol de C et 0,05 mol de D ? On peut proposer deux types de réponse, une « cinétique » et l'autre « thermodynamique ».

**Exercice n° 13 :** Équilibre stéréochimique ☺ ★★★

On étudie l'équilibre entre 2 énantiomères notés  $d$  et  $\ell$  :  $d \rightleftharpoons \ell$ ; les constantes cinétiques sont  $k_1$  (directe  $d \rightarrow \ell$ ) et  $k_2$  (indirecte  $\ell \rightarrow d$ ). Cet équilibre est réalisé en introduisant le stéréoisomère  $d$  pur dans un solvant achiral et en l'absence de toute autre espèce chirale, en mesurant  $\alpha$ , angle de déviation d'une lumière polarisée.

On travaille à la température  $\theta = 20,5^\circ\text{C}$ , à la longueur d'onde  $\lambda = 579$  nm (doublet D du sodium). La cuve a une longueur  $L = 10$  cm.

On note  $r_1$  la vitesse de la réaction dans le sens direct et  $r_2$  la vitesse de la réaction dans le sens indirect.

On rappelle que l'angle de rotation  $\alpha$  lu sur le polarimètre, est donné par la relation de BIOT :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_\lambda^\theta \cdot L \cdot c_i$$

où  $L$  s'exprime en dm,  $c_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  en g/100 mL de solvant et  $[\alpha_i]_\lambda^\theta$  le pouvoir rotatoire spécifique du stéréoisomère  $i$ .

L'excès énantiomérique  $e.e.$  est la différence de pourcentage des énantiomères, il est aussi donné par la relation :  $e.e. = \frac{\alpha}{\alpha_{\text{pur}}} \times 100$  avec  $\alpha_{\text{pur}}$  la déviation mesurée au polarimètre dans le cas où le stéréoisomère  $d$  est pris pur.

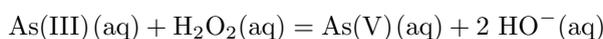
- À l'aide du tableau suivant, déterminer  $k_1$  et  $k_2$ .

$t$ (min)	0	6	12	24	60
$\alpha$ (°)	164,6	150,9	138,4	116,4	69,2

- Calculer l'excès énantiomérique ainsi que les différents pourcentages entre les deux dérivés lorsque l'on se place à  $t = 60$  min.

**Exercice n° 14 :** Oxydation de As(III) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ☺ ★★★

À  $25^\circ\text{C}$ , on étudie la réaction d'oxydation de As(III) par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Pour cela, on mesure la concentration de l'arsenic (III) restant en solution en fonction du temps  $t$ .

On appelle  $k$  la constante de vitesse de la réaction de transformation de As(III) en As(V). On néglige les effets de la réaction inverse.

- On effectue deux expériences avec la même concentration en peroxyde d'hydrogène :
  - Expérience A : concentration initiale en arsenic  $[\text{As(III)}(\text{aq})] : C_A^0 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - Expérience B : concentration initiale en arsenic  $[\text{As(III)}(\text{aq})] : C_B^0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est grande devant  $C_A^0$ , déterminer les vitesses initiales  $v_A^0$  et  $v_B^0$  pour les expériences A et B. On précise que les tangentes aux courbes  $[\text{As(III)}] = f(t)$  coupent l'axe des temps au même instant ( $t = 30$  min).
  - En déduire l'ordre partiel  $\beta$  de la réaction par rapport à la concentration de As(III).
- Afin de chercher à déterminer l'ordre partiel  $\alpha$ , supposé non nul, par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on réalise une autre série d'expériences, où les concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène et en As(III) sont égales à  $C_i$ . Pour différentes valeurs de  $C_i$ , on mesure les durées de demi-réaction  $t_{1/2}$  correspondantes.
  - Montrer qu'il existe une relation entre  $t_{1/2}$  et  $C_i$  qu'on peut écrire sous la forme :

$$\ln(t_{1/2}) = \ln(A) - \alpha \ln(C_i)$$

Estimer  $A$ , constante dépendante de  $\alpha$  et de  $k$ , constante de vitesse de la réaction.

- Cette constante  $A$  dépend-elle de la pression et de la température ?

## Corrections



### Correction de l'exercice n° 1 « Vrai ou faux ? » :

1. Faux. Les vitesses sont des grandeurs positives : on définit la vitesse de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.
2. Vrai.
3. Faux. Sauf dans le cas particulier des réactions qui suivent la loi de Van't Hoff (chap 16), les ordres partiels sont indépendants des coefficients stœchiométriques.
4. Vrai.
5. Faux. Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 2 est inversement proportionnel à la concentration initiale en réactif limitant.
6. Faux. Pour déterminer l'ordre global, on utilise un mélange stœchiométrique.
7. Vrai.
8. Faux. Lorsqu'on n'a aucune information sur l'ordre de la réaction, il est préférable d'utiliser la méthode différentielle.
9. Vrai.
10. Faux. À l'équilibre chimique, les vitesses des réactions inverses l'une de l'autre sont égales sans être nulles.



### Correction de l'exercice n° 6 « Décomposition de la nitramide » :

1.  $V = \frac{nRT}{p} = \frac{mRT}{Mp} = 18,4 \text{ mL}$ .
2. On remarque que lorsqu'on double le temps, le facteur de proportionnalité entre les valeurs de volume de  $\text{N}_2\text{O}$  dégagé est sensiblement constant.  
 Cette remarque fait supposer un ordre 1 pour cette réaction (comme souvent pour une réaction de décomposition). Pour vérifier cette hypothèse il faut tracer  $\ln[\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2]$  en fonction du temps, donc avec les données dont on dispose ici, on va tracer  $\ln(v_{deg(max)} - v_{deg})$  en fonction du temps.  
 On trouve bien une droite, l'hypothèse de l'ordre 1 est bien vérifiée.



### Correction de l'exercice n° 8 « Dismutation de l'ion hypochlorite » :

On se propose d'étudier la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions hydroxyde. On cherche l'expression de la vitesse de la réaction sous la forme :

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

Chaque expérience proposée met en œuvre une dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions hydroxyde en excès. On peut donc négliger à chaque fois la consommation en ions  $\text{HO}^-$  et donc  $[\text{HO}^-] \simeq [\text{HO}^-]_0$ . Ainsi :

$$v = k [\text{ClO}^-]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta \simeq k [\text{ClO}^-]^\alpha [\text{HO}^-]_0^\beta = k_{\text{app}} [\text{ClO}^-]^\alpha$$

où  $k_{\text{app}} = [\text{HO}^-]_0^\beta$ . On peut alors pour chaque expérience proposer une méthode intégrale. Formulons l'hypothèse que  $\alpha = 2$ . Alors :

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{ClO}^-]^2 \Leftrightarrow -\frac{d[\text{ClO}^-]}{[\text{ClO}^-]^2} = 3k_{\text{app}} dt$$

Intégrons entre  $(t = 0, [\text{ClO}^-] = [\text{ClO}^-]_0)$  et  $(t, [\text{ClO}^-])$  :

$$\frac{1}{[\text{ClO}^-]} - \frac{1}{[\text{ClO}^-]_0} = 3k_{\text{app}} t$$

Le tracé de  $\frac{1}{[\text{ClO}^-]} = f(t)$  doit être à chaque fois une droite. Par régression linéaire à l'aide de la calculatrice, on obtient respectivement :

- pente =  $3,38 \times 10^{-3}$ ;  $r = 0,9999$
- pente =  $3,33 \times 10^{-3}$ ;  $r = 0,9999$

Comme dans les deux cas  $r \geq 0,999$  l'hypothèse est validée :  $\alpha = 2$ .

Les pentes (identiques) de chaque droite valent donc  $3k_{\text{app}}$ .

Donc quelle que soit l'expérience,  $k_{\text{app}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ainsi :

$$\begin{cases} 1,1 \times 10^{-3} = k (0,26)^\beta \\ 1,1 \times 10^{-3} = k (0,495)^\beta \end{cases} \Leftrightarrow \frac{1,1 \times 10^{-3}}{1,1 \times 10^{-3}} = \left( \frac{0,26}{0,495} \right)^\beta \Leftrightarrow 1 = 0,53^\beta \Leftrightarrow \beta = 0$$

D'où  $v = k [\text{ClO}^-]^2$  avec  $k = 1,1 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



## Correction de l'exercice n° 11 « Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle » :

### Conseils méthodologiques

Sur une question assez ouverte comme celle-ci, pensez bien à analyser l'état initial et les données avant de décomposer clairement le raisonnement en trois phases :

1. étude cinétique : on cherche à établir la relation entre l'avancement  $\xi$  ou  $x$  et le temps ;
2. loi physique : elle va permettre de relier la grandeur  $X$  mesurée (et donnée dans le tableau de valeurs) et l'avancement ;
3. combinaisons des deux relations précédentes pour déduire  $X = f(t)$  et plus particulièrement la forme linéarisée  $g(X) = f(t)$ .

Vous serez nécessairement amené à introduire une ou plusieurs grandeurs physico-chimiques dont vous ne connaîtrez pas les valeurs numériques. Systématiquement, à la fin de la phase 3, « tout s'arrange ».

0. Analyse de l'état initial : « hydrolysé par l'eau »,  $\text{H}_2\text{O}$  est donc le solvant, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau. L'expression que l'on cherche à valider est donc  $v = k[\text{RCl}]^\alpha$  avec  $\alpha = 1$ .

Les données portent sur la conductivité  $\gamma$  en fonction du temps : c'est donc une méthode intégrale qui a été mise en œuvre.

1. Étude cinétique : méthode intégrale. Soit  $v = k[\text{RCl}]^\alpha$ .

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	RCl	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	ROH	+	$\text{H}^+$	+	$\text{Cl}^-$
EI	$C_0$		exc.		0		0		0
EF	$C_0 - x$		exc.		$x$		$x$		$x$

► hyp. :  $\alpha = 1$ . Ainsi,  $v \stackrel{\text{déf.}}{=} -\frac{d[\text{RCl}]}{dt}$  et  $v \stackrel{\text{hyp.}}{=} k[\text{RCl}] \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k(C_0 - x) \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} + kx = kC_0$ .

- La solution générale s'écrit  $x(t) = Ae^{-kt} + C_0$  et compte tenu des conditions initiales ( $x(0) = 0$  par convention),  $A = -C_0$ . Soit :

$$x(t) = C_0 (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

### Remarque

On n'est pas allé au bout de la méthode intégrale ! Il faut linéariser non ?

C'est vrai, mais pour linéariser, on utilise les données expérimentales. La linéarisation sera réalisée au point 3 une fois qu'on aura clairement déterminé l'expression.

2. Loi physique : pour la conductivité, on applique la loi de Kohlrausch, soit  $\gamma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i^\circ \times C_i$ . Donc d'après le tableau d'avancement :

$$\gamma(x) = \lambda_{\text{H}^+}^\circ \times [\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ \times [\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \times x \quad (2)$$

3. On combine les relations (1) et (2) :

$$\gamma \stackrel{(2)}{=} (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \times x \stackrel{(1)}{=} (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \times C_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

On remarque que si  $t \rightarrow \infty$ ,  $\gamma \rightarrow (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \times C_0 = \gamma_\infty$  (d'après l'énoncé) : « tout s'arrange » !

Il ne reste alors plus qu'à linéariser la relation (3) simplifiée (dernière étape d'une méthode intégrale) :

$$(3) \Leftrightarrow \gamma(t) = \gamma_\infty (1 - e^{-kt}) \Leftrightarrow \frac{\gamma}{\gamma_\infty} = 1 - e^{-kt} \Leftrightarrow 1 - \frac{\gamma}{\gamma_\infty} = \frac{\gamma_\infty - \gamma}{\gamma_\infty} = e^{-kt} \Leftrightarrow \ln \left[ \frac{\gamma_\infty - \gamma}{\gamma_\infty} \right] = -kt$$

### Conseils méthodologiques

Isolez l'exponentielle dans un membre avant de passer au logarithme !

À l'aide de la calculatrice, on trace donc  $\ln \left[ \frac{\gamma_\infty - \gamma}{\gamma_\infty} \right] = f(t)$ . On peut rajouter le point de coordonnées (0, 0) pour avoir 5 points (la valeur asymptotique n'intervient que pour faire le calcul dans la fonction logarithme !). Cette régression linéaire en  $y = ax + b$  donne :

$$\begin{cases} r = -0,998 \simeq -1 \implies \text{la réaction est bien d'ordre 1.} \\ a = -0,383 \\ b = 1,81 \times 10^{-2} \end{cases}$$

L'hypothèse  $\alpha = 1$  est bien validée, et la pente  $a$  permet de déduire la constante cinétique  $k = 3,83 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ .



## Correction de l'exercice n° 12 « Cinétique suivie par spectrophotométrie » :

Commençons par écrire un tableau d'avancement :

(mol · L <sup>-1</sup> )	C	$\rightleftharpoons$	D
$t = 0$	$c$		0
$t$	$c - x$		$x$

1. L'équation différentielle vérifiée par l'avancement est la suivante :

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[D]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1 [C] - k_{-1} [D] \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k_1 (c - x) - k_{-1} x \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1}) x = k_1 c$$

L'avancement s'écrit donc comme la somme de la solution de l'équation homogène et d'une solution particulière :

$$x(t) = \alpha e^{-(k_1+k_{-1})t} + \frac{k_1 c}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\text{Si } t \rightarrow +\infty, x \rightarrow x_{\text{éq}} = \frac{k_1 c}{k_1 + k_{-1}}.$$

Par convention  $x(0) = 0$ , on déduit donc que  $\alpha = -\frac{k_1 c}{k_1 + k_{-1}} = -x_{\text{éq}}$ . Et finalement :

$$x(t) = x_{\text{éq}} \left[ 1 - e^{-(k_1+k_{-1})t} \right]$$

2. À une longueur d'onde fixée, la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$\text{— à } t : A = \varepsilon_c \ell [C] + \varepsilon_D \ell [D] = \varepsilon_c \ell (c - x) + \varepsilon_D \ell x = \varepsilon_c \ell c + \ell x (\varepsilon_D - \varepsilon_c);$$

$$\text{— à } t = 0 \text{ où } x = 0 : A = A_0 = \varepsilon_c \ell c;$$

$$\text{— à l'équilibre où } x = x_{\text{éq}} : A = A_{\text{éq}} = A_0 + \ell x_{\text{éq}} (\varepsilon_D - \varepsilon_c).$$

Ainsi  $A_{\text{éq}} - A_0 = \ell x_{\text{éq}} (\varepsilon_D - \varepsilon_c) \Leftrightarrow \ell (\varepsilon_D - \varepsilon_c) = \frac{A_{\text{éq}} - A_0}{x_{\text{éq}}}$ . En réinjectant ce résultat dans l'expression de  $A$

à  $t : A = A_0 + \ell x (\varepsilon_D - \varepsilon_c) \Leftrightarrow A - A_0 = \frac{x}{x_{\text{éq}}} (A_{\text{éq}} - A_0) = (A_{\text{éq}} - A_0) \left[ 1 - e^{-(k_1+k_{-1})t} \right]$ . En linéarisant :

$$\frac{A - A_0}{A_{\text{éq}} - A_0} = 1 - e^{-(k_1+k_{-1})t} \Leftrightarrow 1 - \frac{A - A_0}{A_{\text{éq}} - A_0} = \frac{A_{\text{éq}} - A}{A_{\text{éq}} - A_0} = e^{-(k_1+k_{-1})t} \Rightarrow \ln \left[ \frac{A_{\text{éq}} - A}{A_{\text{éq}} - A_0} \right] = -(k_1 + k_{-1})t$$

### Remarque

C'est compliqué ...

À l'écrit (raisonnement assez fréquent cf. « Mutarotation du glucose »), vous serez guidé. Retenez qu'en plus de l'instant  $t$ , il faut écrire la « loi physique » (ici Beer-Lambert) aux conditions aux limites ( $t = 0$  et  $t \rightarrow \infty$ ). Et en fait, l'expression finale est l'expression générale valable pour toutes les réactions d'ordre 1 suivies en mesurant une grandeur  $X : \ln \left[ \frac{X_{\text{éq}} - X}{X_{\text{éq}} - X_0} \right] = f(t)$ . Prenez par exemple  $X = [A]$  (concentration du réactif, qui disparaît totalement en fin de réaction. Ne retrouvez-vous pas un résultat de cours ? ...

En traçant  $\ln \left[ \frac{A_{\text{éq}} - A}{A_{\text{éq}} - A_0} \right] = f(t)$  à l'aide de la calculatrice, on trouve que c'est une droite ( $r = -1$ ) de pente permet de déterminer  $k_1 + k_{-1} = 2,56 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

3. À l'équilibre,  $(v_1)_{\text{éq}} = (v_{-1})_{\text{éq}} \Leftrightarrow k_1 [C]_{\text{éq}} - k_{-1} [D]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D]_{\text{éq}}}{[C]_{\text{éq}}} = Q_{\text{éq}} \stackrel{\text{LAM}}{=} K^\circ$ . D'où le système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = 2,56 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1} \\ \frac{k_1}{k_{-1}} = 3,5 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} k_1 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1} \\ k_{-1} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \end{cases}$$

4. ► raisonnement thermodynamique : calculons  $Q_0 = \frac{0,05}{0,02} = 2,5 < K^\circ \Rightarrow$  déplacement dans le sens direct ;

► raisonnement cinétique :  $(v_1)_0 = k_1 [C]_0 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$   
et  $(v_{-1})_0 = k_{-1} [D]_0 = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} < (v_{-1})_0 \Rightarrow$  déplacement dans le sens direct également.



### Correction de l'exercice n° 13 « Équilibre stéréochimique » :

1. Le milieu étant achiral, les deux espèces (énantiomères) ont les mêmes propriétés chimiques donc  $k_1 = k_2$ . Le tableau des données expérimentales suggère une méthode intégrale. Supposons que les deux réactions (directe et indirecte) sont d'ordre un. Alors

$$v = +\frac{d[\ell]}{dt} = k_1 [d] - k_2 [\ell] = k ([d] - [\ell])$$

Or la conservation de la matière s'écrit à chaque instant :  $[d] + [\ell] = [d]_0$ . L'équation précédente devient donc :

$$\frac{d[\ell]}{dt} = k ([d]_0 - [\ell] - [\ell]) \Leftrightarrow \frac{d[\ell]}{dt} + 2k [\ell] = k [d]_0$$

La résolution de cette équation différentielle avec comme conditions initiales  $[\ell] = 0$  donne l'expression de la concentration en stéréoisomère lévogyre  $[\ell] = \frac{1}{2} [d]_0 (1 - e^{-2kt})$  et dextrogyre  $[d] = \frac{1}{2} [d]_0 (1 + e^{-2kt})$ .

La loi de Biot donne la déviation du plan de polarisation de la lumière. Les deux espèces étant énantiomères,  $[\alpha_d]_\lambda^\theta = -[\alpha_\ell]_\lambda^\theta$ , donc

$$\alpha = L[\alpha_d]_\lambda^\theta ([d] - [\ell]) = L[\alpha_d]_\lambda^\theta [d]_0 e^{-2kt} = \alpha_0 e^{-2kt}$$

Par régression linéaire, on doit trouver que  $\ln \left[ \frac{\alpha}{\alpha_0} \right] = f(t)$  est une droite de pente  $-2k$ .

C'est effectivement le cas ( $r = -1$ ), la pente valant  $-2k = -1,44 \times 10^{-2}$  soit  $k = 7,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

2. D'après l'énoncé,  $e.e. = \frac{\alpha}{\alpha_0} \times 100 = \frac{[d] - [\ell]}{[d]_0} \times 100$ .

À  $t = 60 \text{ min}$ ,  $e.e. = \frac{69,2}{164,6} \times 100 = 42\%$  soit 29% du stéréoisomère  $\ell$  et 71% du stéréoisomère  $d$ .


**Correction de l'exercice n° 14 « Oxydation de As(III) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  » :**

On note  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha[\text{As(III)}]^\beta$ , avec  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$  et As(III).

1. On se place dans cette question dans un cas de dégénérescence de l'ordre (ou méthode d'Ostwald), on peut alors réécrire la loi de vitesse :

$$v = k_{\text{app}}[\text{As(III)}]^\beta$$

avec  $k_{\text{app}} = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0^\alpha$ . On a donc  $v_A^0 = k_{\text{app}}(C_A^0)^\beta = -\left(\frac{d[\text{As(III)}]_A}{dt}\right)_{t=0}$  et  $v_B^0 = k_{\text{app}}(C_B^0)^\beta = -\left(\frac{d[\text{As(III)}]_B}{dt}\right)_{t=0}$

l'opposé des coefficients directeurs des tangentes à l'origine des courbes  $[\text{As(III)}] = f(t)$ , ainsi :

$$v_A^0 = -\frac{C_A^0 - 0}{0 - \tau} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_B^0 = -\frac{C_B^0 - 0}{0 - \tau} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Autrement dit :  $\frac{v_A^0}{v_B^0} = 2 = \left(\frac{C_A^0}{C_B^0}\right)^\beta = 2^\beta \Rightarrow \beta = 1$

2. (a) On utilise les proportions stœchiométriques, la loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(C_i - x)^\alpha(C_i - x)^\beta = k(C_i - x)^{1+\alpha}$$

Pour  $\alpha$  non nul, on intègre comme suit :

$$(C_i - x)^{-1-\alpha} dx = k dt \Rightarrow \frac{-1}{-1-\alpha+1} (C_i - x)^{-1-\alpha+1} = kt + cte$$

Soit :

$$\frac{1}{\alpha} \left[ \frac{1}{(C_i - x)^\alpha} - \frac{1}{C_i^\alpha} \right] = kt$$

Le temps de demi-réaction est obtenue pour  $x = \frac{C_i}{2}$ , ainsi :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\alpha} \frac{2^\alpha - 1}{C_i^\alpha} \Rightarrow \ln t_{1/2} = \ln \left( \frac{2^\alpha - 1}{k\alpha} \right) - \alpha \ln C_i$$

On pose  $A = \ln \left( \frac{2^\alpha - 1}{k\alpha} \right)$ .

- (b) La constante  $A$  varie en  $1/k$ , elle dépend donc de la température mais pas de la pression. À vrai dire, la réaction ayant lieu en phase condensée incompressible, la pression n'a que peu d'intérêt.