

# CINETIQUE CHIMIQUE

*Tous les exercices sont issus des annales de concours ou sont des avatars d'exercices posés aux concours.*

## CC 1 : Pyrolyse de l'éthanal.

La pyrolyse de l'éthanal dont le bilan s'écrit :  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$  est une réaction d'ordre 2. Sa constante de vitesse  $k$  a été mesurée entre 700K et 1000K :

$T$ (K)	700	730	760	790	810	840	940	1000
$k$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

En admettant que la loi d'Arrhénius est vérifiée, déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur préexponentiel  $A$  correspondant.

## CC 2 : Etude spectrophotométrique d'une cinétique.

On étudie la cinétique de la dissociation du complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  en milieu acide. Le suivi de la réaction se fait par spectrophotométrie à une longueur d'onde pour laquelle seul le complexe absorbe. Pour cela, on considère une solution de concentration  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en complexe ; à l'instant  $t = 0$ , on ajoute de l'acide chlorhydrique à  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et on mesure l'absorbance  $A$  de la solution à différents instants, la température étant maintenue à  $26^\circ$ .

$t$ (min)	0	20	35	48	66	85
$A$	0,937	0,851	0,815	0,757	0,701	0,640

Vérifier que la réaction est d'ordre 1 et déterminer la valeur de  $k$  et du temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$ .

## CC 3 : Réaction de dimérisation en phase gazeuse.

On étudie, en vase clos et à une température fixe de  $330^\circ\text{C}$ , une réaction de dimérisation du type :  $2 \text{A}_{(g)} \rightarrow \text{B}_{(g)}$ .

A l'état initial, le composé  $\text{A}_{(g)}$  est pur. Le relevé de la pression de l'enceinte au cours du temps donne les résultats suivants :

$t$ (min)	0	10	20	30	40	50
$P$ (bar)	1,00	0,887	0,816	0,787	0,731	0,703

Par traitement graphique des données, montrer que la réaction est d'ordre 2 et déterminer sa constante de vitesse  $k$  ainsi que le temps de demi-réaction. On donne  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## CC 4 : Décomposition de l'éthanal.

On étudie la réaction de décomposition de l'éthanal  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en méthane et monoxyde de carbone, à  $300 \text{ K}$  dans une enceinte fermée de volume constant. Le bilan s'écrit :  $\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_4_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ .

Afin de déterminer expérimentalement l'ordre de la réaction, on mesure le temps de demi-réaction en fonction de la pression initiale  $P_0$ , l'enceinte étant initialement remplie d'éthanal pur.

- 1- Pour une pression  $P_0$  donnée, que vaut la pression dans l'enceinte lorsque le temps de demi-réaction est atteint ?

Le temps de demi-réaction est ainsi mesuré pour différentes valeurs de la pression initiale  $P_0$ , les résultats étant rassemblés dans le tableau suivant :

$P_0$ (bar)	1,00	1,40	2,00	2,50	3,00
$t_{1/2}$ (h)	1,00	0,84	0,71	0,63	0,58

- 2- Trouver la relation qui lie  $P_0$  et  $t_{1/2}$  dans le cas d'une cinétique d'ordre 1. Qu'en concluez-vous ?
- 3- Montrer que si la réaction admet un ordre  $\alpha \neq 1$ , la quantité  $t_{1/2} \times P_0^{(\alpha-1)}$  est la même pour toutes les expériences.
- 4- En traitant graphiquement les données expérimentales, en déduire que la réaction admet effectivement un ordre et déterminer une valeur approchée de cet ordre.
- 5- Quelle est l'unité de la constante de vitesse ?

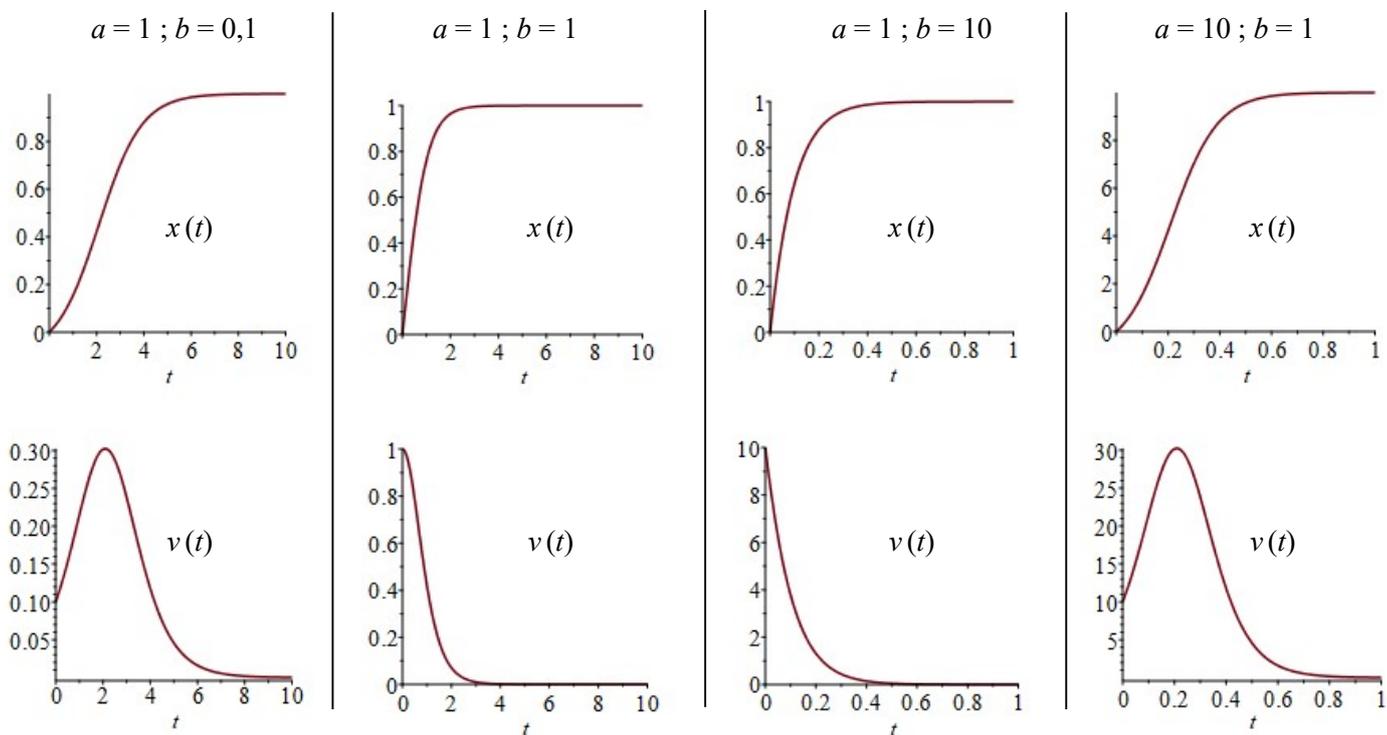
### CC 5: Réaction autocatalytique d'ordre 1.

On étudie, en vase clos et à une température fixe, une réaction de la forme :  $A \rightarrow B$ .

La cinétique de cette réaction suit la loi de vitesse :  $v(t) = k[A][B]$ .

On pose :  $[A](t=0) = a$  et  $[B](t=0) = b$ , et on note  $x(t)$  l'avancement de la réaction.

- 1- Déterminer  $x(t)$  et en déduire  $v(t)$ .
- 2- On donne ci-dessous les graphes de  $x(t)$  et  $v(t)$  pour plusieurs conditions initiales différentes. Commenter ces graphes et comparer à une cinétique d'ordre 1.



Le jour de l'oral, les graphes de  $x(t)$  et  $v(t)$  n'étaient pas donnés mais un programme Python était disponible, qui permettait de les afficher, en choisissant les valeurs de  $a$  et  $b$ . La question posée était :

En utilisant le programme Python fourni et en faisant varier  $a$  et  $b$ , afficher les graphes de  $x(t)$  et  $v(t)$ , les commenter et comparer à une cinétique d'ordre 1.

- 3- Calculer le temps de demi-réaction et commenter.
- 4- On considère que la réaction est « terminée » lorsque 99% du réactif a été consommé. Déterminer la durée de la réaction et justifier le terme d'autocatalyse.
- 5- On dispose d'un tableau de valeurs donnant  $x(t)$  à différents instants. Comment traiter ces données et que peut-on en déduire ?
- 6- On suppose désormais que  $b = 0$  et que la loi de vitesse est de la forme :  $v(t) = k[A][B] + k'[A]$ .  
Discuter.
- 7- On étudie enfin une réaction de substitution nucléophile de la forme :  $R-H + Cl_2 \rightarrow R-Cl + HCl$   
On suppose que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à  $R-H$ ,  $Cl_2$  et  $H-Cl$ . De plus on suppose que :  
 $[R-H](t=0) \gg [Cl_2](t=0) \gg [HCl](t=0)$   
Analyser la cinétique de la réaction.

### CC 6: Effets de l'absorption de l'alcool par l'homme.

On s'intéresse aux résultats de quelques expériences réalisées en laboratoire afin de connaître les effets de l'absorption de l'alcool éthylique (éthanol  $CH_3CH_2OH$ ) par l'organisme. On adopte le modèle suivant :

- L'estomac et l'intestin sont considérés comme un ensemble unique dénommé « estomac », de volume  $V_1$  égal au volume de liquide absorbé et constant pour une expérience donnée.
- Le sang et les autres liquides contenus dans le corps sont considérés comme un ensemble unique dénommé « sang », de volume  $V_2$  égal à 40 litres, le même pour toutes les expériences.

Les phénomènes mis en jeu lors de l'absorption de l'alcool peuvent alors se décomposer en trois étapes :

- Etape 1 : un sujet boit un verre de vin ; on admet que l'introduction du liquide dans l'estomac est instantanée et que la concentration  $y$  est uniforme.
- Etape 2 : l'estomac laisse passer sélectivement l'alcool dans le sang ; bien que purement physique, ce processus peut être décrit par une loi du même type que celles de la cinétique chimique.
- Etape 3 : les enzymes (catalyseurs biologiques) présentes dans le sang permettent l'oxydation de l'alcool.

1<sup>ère</sup> expérience : Le sujet boit 250 mL de vin contenant 1 mole d'alcool, à un instant pris comme origine. Le tableau ci-dessous donne la concentration en alcool dans son estomac en fonction du temps :

$t$	1min 45s	2min 50s	5min 30s	17min 55s	22min 05s
[alcool] (mol.l <sup>-1</sup> )	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

- 1- Montrer que la disparition de l'alcool dans l'estomac obéit à une loi de vitesse d'ordre 1 et déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k_1$ .
- 2- Au bout de combien de temps (en minutes et secondes) la concentration d'alcool dans l'estomac est-elle divisée par deux ? Quelle est la concentration d'alcool dans le sang au bout de 20 minutes ?
- 3- Quelle est la relation entre la vitesse  $v$  de disparition de l'alcool dans l'estomac et la vitesse  $r$  d'apparition de l'alcool dans le sang ?

2<sup>ème</sup> expérience : On injecte directement une certaine quantité d'alcool dans le sang du sujet et on détermine la concentration d'alcool présente dans le sang en fonction du temps ; on supposera, comme pour l'absorption, que l'injection est instantanée et que la concentration reste uniforme ; les données sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

$t$ (heures)	0	2	4	6	8	10	11,5
[alcool] ( $10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup> )	5,00	4,13	3,27	2,38	1,53	0,64	0,00

- 4- Montrer que l'oxydation de l'alcool dans le sang obéit à une loi de vitesse d'ordre 0 et déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k_2$ .
- 5- Au bout de combien de temps (en heures et minutes) la concentration d'alcool dans le sang est-elle divisée par deux ?

Problème de l'automobiliste : Un automobiliste vient de boire 600 mL de vin contenant 1,2 mole d'alcool éthylique. Or, il n'est autorisé à reprendre la route que si la concentration en alcool de son sang est inférieure à 0,5 grammes par litre. Pour savoir au bout de combien de temps il peut repartir, on doit prendre en compte le phénomène absorption – oxydation dans son ensemble ; pour cela, on fait une hypothèse supplémentaire : les lois de vitesses étudiées séparément restent vérifiées.

- 6- Etablir l'expression de la concentration de l'alcool dans le sang en fonction du temps, des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ , des volumes  $V_1$  et  $V_2$ , et de la concentration initiale d'alcool  $a$  dans l'estomac.
- 7- Déterminer l'instant (en minutes et secondes) où la concentration de l'alcool est maximale dans son sang et calculer cette concentration en grammes par litres.
- 8- Combien de temps après l'absorption d'alcool l'automobiliste peut-il repartir ?

Données : Masses molaires atomiques (en g.mol<sup>-1</sup>) : C = 12 ; O = 16 ; H = 1.

### **CC 7**: Obtention du dibrome.

Les solutions de dibrome Br<sub>2</sub> étant peu stables, on génère souvent ce réactif in situ par réaction entre l'ion bromure Br<sup>-</sup> et l'ion bromate BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon le bilan :



La cinétique de cette réaction, qui est totale, obéit à la loi expérimentale suivante :

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2$$

Une des premières déterminations de la constante de vitesse  $k$  a été faite en réalisant la réaction (1) avec un excès d'acide et en la couplant avec la réaction de réduction du dibrome par l'ion thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, réaction instantanée d'équation :



Dans l'expérience, on mélange à 25°C:

- 464 cm<sup>3</sup> d'eau,
- 5 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de bromure de potassium de concentration 0,20 mol.L<sup>-1</sup>,
- 5 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de bromate de potassium de concentration 0,20 mol.L<sup>-1</sup>,
- 1 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

A l'instant  $t = 0$ , on ajoute rapidement, sous agitation vive,  $25 \text{ cm}^3$  d'une solution à  $12 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide sulfurique ; on admettra que dans les conditions de l'expérience, l'acide sulfurique se comporte comme un monoacide fort. Le dibrome, sitôt formé, est réduit par le thiosulfate jusqu'à oxydation complète de ce dernier en ion hydrogénosulfate. On observe alors l'apparition d'une couleur jaune due au dibrome. On note  $t_1$  l'instant d'apparition de cette couleur jaune et, aussitôt, on ajoute  $1 \text{ cm}^3$  de la solution de thiosulfate. Cette opération est répétée  $n$  fois et conduit à une série d'instant  $t_i$ ,  $i$  allant de 1 à  $n$ , dont les 6 premiers ont été reportés dans le tableau ci-dessous :

$i$	1	2	3	4	5	6
$t_i$	1 min 5 s	2 min 10 s	3 min 25 s	4 min 45 s	6 min 25 s	8 min 45 s

Après la  $n^{\text{ème}}$  addition de thiosulfate, la solution reste définitivement incolore. Dans ce qui suit, on néglige la variation de volume due aux additions successives de ce réactif.

- 1- Ecrire le bilan réactionnel global en présence de thiosulfate.
- 2- Calculer les concentrations de  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{H}^+$  en début et en toute fin de réaction.
- 3- Que doit-on penser du taux de variation de  $\text{H}^+$  ? Quel est l'ordre apparent de la réaction réalisée dans ces conditions ?
- 4- Dans l'expérience, combien de fois voit-on apparaître la couleur jaune ?
- 5- Dans des conditions analogues à l'expérience, on réalise un mélange équimolaire de concentration  $c$  en ions bromure et bromate, en présence d'ions thiosulfate ; on note  $x(t)$  la concentration en ions bromate consommés à l'instant  $t$ . Etablir la loi cinétique suivante :  $\ln\left(\frac{c+x}{c-x}\right) = at$  où  $a$  désigne une constante que l'on déterminera en fonction de  $k$ ,  $c$  et  $[\text{H}^+]$ .
- 6- Dédurre du tableau de valeurs ci-dessus la valeur de  $k$ , puis calculer le temps de demi-réaction associé à la réaction (1).

### **CC 8**: Cinétique enzymatique.

On s'intéresse à la cinétique d'une réaction enzymatique in vitro, dont le bilan s'écrit :  $S \xrightarrow{E} P$  où  $E$  représente l'enzyme,  $S$  le substrat et  $P$  l'ensemble des produits. On note  $E_0$  et  $S_0$  les concentrations initiales de  $E$  et  $S$ , et on travaille dans des conditions où  $S_0 \gg E_0$ .

Lors de l'étude expérimentale, on constate qu'au bout d'un temps très court après le début de la réaction, la vitesse de formation des produits  $r = d[P]/dt$  est quasiment indépendante du temps et suit une loi de la forme :

$$r = \frac{V}{1 + K/S_0}$$

On propose alors le « mécanisme » (\*) suivant où  $ES$  est un complexe enzyme-substrat jouant le rôle d'intermédiaire réactionnel :



Montrer que dans l'hypothèse où  $r$  est indépendant de  $t$ , ce mécanisme conduit effectivement à l'expression  $r(S_0)$  ci-dessus et exprimer les constantes  $V$  et  $K$  (constante de Michaelis) en fonction de  $E_0$  et des  $k_i$ .

(\*) *Le mécanisme d'une réaction chimique est un ensemble de réactions élémentaires, ou étapes élémentaires, correspondant aux transformations successives ayant réellement lieu dans le milieu réactionnel, et dont la*

succession (ou la juxtaposition) rend compte du bilan global. Ce mécanisme met généralement en jeu des espèces intermédiaires, appelées « intermédiaires réactionnels », qui apparaissent temporairement lors de la réaction. Du point de vue cinétique, chaque étape élémentaire du mécanisme vérifie la loi de Van't Hoff : l'ordre partiel associé à chaque réactif est égal à son coefficient stœchiométrique dans l'écriture de l'étape.

### CC 9 : Etude d'une réaction d'hydrolyse.

Le cation fluoropentamine Cobalt III, qui sera par la suite noté A, est hydrolysé en milieu acide suivant l'équation :  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+} + \text{F}^-$

La loi de vitesse de cette réaction est de la forme :  $-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^a [\text{H}_{(\text{aq})}^+]^b$ .

La concentration [A], dont la valeur initiale est notée  $C_0$ , est réduite de moitié ( $C_0/2$ ) puis des  $3/4$  ( $C_0/4$ ) aux instants respectivement notés  $t_{1/2}$  et  $t_{3/4}$  dont les valeurs sont données dans le tableau suivant :

$C_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{H}_{(\text{aq})}^+]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Température (°C)	$t_{1/2}$ (h)	$t_{3/4}$ (h)
0,10	$1,0 \cdot 10^{-2}$	25	1,0	2,0
0,20	$2,0 \cdot 10^{-2}$	25	0,50	1,0
0,10	$1,0 \cdot 10^{-2}$	35	0,50	1,0

- 1- Comment expliquer que  $[\text{H}_{(\text{aq})}^+]$  intervienne dans la cinétique alors que  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  n'apparaît pas dans le bilan de la réaction ?
- 2- Déterminer les valeurs numériques de  $a$  et  $b$ .
- 3- Calculer la constante de vitesse  $k$  à 25°C.
- 4- En supposant que la réaction suit la loi d'Arrhénius, calculer l'énergie d'activation.

### CC 10 : Passage d'un aldéhyde à une cyanhydrine. (difficile)

On étudie le passage d'un aldéhyde, le propanal  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  qui sera plus simplement noté RCHO, à une cyanhydrine de formule semi développée :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CN}$ , qui sera notée Cyan.



Le bilan de cette synthèse peut globalement s'écrire :  $\text{RCHO} + \text{HCN} = \text{Cyan}$  ; toutefois, on souhaite déterminer si l'espèce active est bien l'acide cyanhydrique HCN, ou alors sa base conjuguée  $\text{CN}^-$ , ou éventuellement les deux formes simultanément.

- I- On effectue tout d'abord une étude cinétique dans un milieu tamponné à  $\text{pH} = 4,20$  et maintenu à 298 K ; cette étude consiste à mesurer le temps au bout duquel 50% de l'aldéhyde introduit a été transformé en cyanhydrine, pour différents états initiaux. Les résultats ont été reportés dans le tableau ci-dessous, où  $C_{\text{RCHO}}^0$  désigne la concentration initiale en aldéhyde et  $C_{\text{CN}}^0$  la concentration initiale globale en cyanure, c'est-à-dire la quantité  $[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$  à  $t = 0$ .

Expérience	$C^0_{\text{RCHO}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$C^0_{\text{CN}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	660
2	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1900
3	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	3800
4	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1320
5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1320

On postule une loi cinétique de la forme :  $v = k'[\text{RCHO}]^a C_{\text{CN}}^b$

**I-1-** Montrer que si la réaction admet ce type de loi, on assiste à une dégénérescence de l'ordre dans certaines des expériences ci-dessus.

**I-2-** Déterminer les ordres  $a$  et  $b$  à partir des données du tableau, puis la constante  $k'$ .

**II-** Pour savoir si l'espèce active est HCN ou  $\text{CN}^-$ , on reproduit l'étude précédente à différents pH, en déterminant à chaque fois la constante  $k'$ . On obtient les résultats suivants :

pH	4,20	4,30	4,50	4,80
$k'$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	*	$6,75 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$

**II-1-** Donner la relation liant  $[\text{HCN}]$ ,  $C_{\text{CN}}$ , le pH et la constante d'acidité  $K_a$  du couple HCN /  $\text{CN}^-$ .  
Donner de même la relation liant  $[\text{CN}^-]$ ,  $C_{\text{CN}}$ , le pH et la constante  $K_a$ .

**II-2-** Sachant que le  $pK_a$  du couple HCN/  $\text{CN}^-$  est de 9,2, montrer que l'hypothèse selon laquelle seule HCN est actif est nécessairement fausse.

**II-3-** Montrer au contraire que l'hypothèse selon laquelle seule  $\text{CN}^-$  est actif est compatible avec les données expérimentales et déterminer la forme exacte de la loi cinétique ainsi que la constante de vitesse  $k$  associée à cette synthèse.

