



TD 4 – Cinétique chimique

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
- Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique
- Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.
- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

Exercice 1 : Manipulation des expressions de vitesse

★★★

- ✓ Vitesse de formation ou de disparition
- ✓ Vitesse de réaction

Considérons la réaction d'équation : $4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

A 298K, on mesure la vitesse volumique de disparition de NH_3 : $v(\text{NH}_3) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- 1) Déterminer la vitesse volumique de disparition de O_2 et celle de formation de NO .
- 2) Donner la valeur de la vitesse volumique de la réaction dans ces conditions expérimentales.

Exercice 2 : Décomposition du pentaoxyde de diazote

★★★

- ✓ Réaction d'ordre 1
- ✓ Méthode différentielle
- ✓ Loi d'Arrhenius

L'expérience montre que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote : $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$.

Cette réaction se comporte comme une réaction totale du premier ordre par rapport à N_2O_5 . On note k la constante de vitesse et $[\text{N}_2\text{O}_5](0)$ la concentration initiale.

- 1) Etablir l'expression de $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$.

- 2) Réalisée aux environs de 160°C, 2/3 du N_2O_5 initialement introduit est décomposé au bout de 3 secondes. Calculer la valeur de la constante de vitesse k .

A 298 K, on obtient les résultats suivants :

$[N_2O_5] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
$v (10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.s^{-1})$	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

- 3) Vérifier que ces résultats sont bien compatibles avec une cinétique d'ordre 1.
4) Quelle est la constante de vitesse à 298 K ? En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

Exercice 3 : Décomposition du protoxyde d'azote à haute température

★★★

- ✓ Réaction d'ordre 2
- ✓ Temps de demi-réaction

On étudie la réaction totale $2 N_2O = 2 N_2 + O_2$, effectuée dans un réacteur de volume constant. On suppose que la réaction est d'ordre 2. On notera $[N_2O](0)$ la concentration du réactif à l'état initial.

- 1) Etablir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en N_2O .
2) Résoudre l'équation précédente.
3) Etablir l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
4) On dispose des données de $[N_2O]$ en fonction du temps. Vérifier que cette réaction est bien d'ordre 2, déterminer k .

$t(s)$	0	2	5	10	15	20	30
$[N_2O] (mmol.L^{-1})$	10	4.18	2.23	1.27	0.876	0.672	0.458

Exercice 4 : Suivi cinétique d'une substitution nucléophile

★★★

- ✓ Méthode des temps de demi-réaction
- ✓ Détermination d'un ordre global

Soit la réaction totale des ions hydroxyde HO^- sur le bromoéthane CH_3CH_2Br , noté A, en solution aqueuse à 25°C : $CH_3CH_2Br_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$.

Cette réaction admet un ordre global. On notera k la constante de vitesse et p_1 et p_2 les ordres partiels par rapport aux réactifs. On réalise plusieurs expériences. Pour chaque expérience, on évalue le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale $[A]_0$. Les réactifs sont toujours introduits en quantité égale.

$[A]_0 (mol.L^{-1})$	10	25	50	75	100
$t_{1/2} (min)$	1110	440	220	150	110

- 1) Commenter les conditions initiales.
2) En déduire l'expression de la loi de vitesse en fonction de k , $[A]$, p_1 et p_2 .
3) A l'aide des données, déterminer l'ordre global de la réaction.
4) Proposer une expérience permettant de déterminer les ordres partiels.

Exercice 5 : Détermination d'ordres partiels par la méthode intégrale

★★★

- ✓ Méthode intégrale
- ✓ Détermination d'ordres partiels

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation : $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$.

On suppose que la vitesse se met sous la forme $v = k[NO]^p [O_2]^q$

Pour déterminer les ordres partiels p et q , et la constante de vitesse de la réaction, on effectue 2 séries de mesures.

1^{ère} série : En présence d'un large excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote ; on examine la variation de la concentration en monoxyde d'azote en fonction du temps.

$$[O_2](0) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad [NO](0) = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Temps (min)	1	2	4	8	12	20	30
[NO] ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)	9,6	9,2	8,5	7,4	6,5	5,3	4,3

2^{ème} série : En présence d'un large excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène ; on examine la variation de la concentration en dioxygène en fonction du temps.

$$[NO](0) = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad [O_2](0) = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Temps (s)	10	20	30	60	120	240	360
[O₂] ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)	9,3	8,6	8	6,4	4,1	1,7	0,7

- 1) Comparer les concentrations initiales pour chaque série de mesure et conclure quant à la méthode utilisée.
- 2) Exprimer dans ces conditions la loi de vitesse pour chaque série de mesure.
- 3) Montrer que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 2 pour NO et un ordre 1 pour O_2 .
Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les 2 séries de mesures et la constante de vitesse de réaction.

Exercice 6 : Durée d'action d'un antibiotique

★★★

- ✓ Loi d'Arrhenius

A 37°C , un antibiotique A est métabolisé avec une constante de vitesse k égale à $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. L'efficacité d'un traitement par cet antibiotique implique de maintenir une concentration toujours supérieure à 2 mg par kg de poids corporel. Un patient dont le poids est de 70 kg absorbe à intervalles réguliers des comprimés renfermant 400 mg de cet antibiotique.

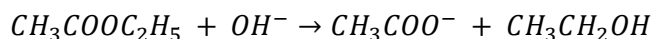
- 1) Déterminer l'ordre de la réaction.
- 2) En déduire loi cinétique à laquelle obéit la concentration de l'antibiotique.
- 3) Quel doit être l'intervalle maximum de temps entre deux prises de médicaments ?
- 4) Que devient cet intervalle de temps pour un patient fébrile à 39°C ? La constante de vitesse est alors égale à $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- 5) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction de dégradation métabolique de l'antibiotique ?

Exercice 7 : Cinétique d'une réaction de saponification

★★★

- ✓ Réaction d'ordre 2
- ✓ Suivi cinétique par dosage acido-basique
- ✓ Détermination d'un ordre global
- ✓ Détermination d'un ordre partiel
- ✓ Méthode intégrale

On étudie la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par la soude :



Les concentrations initiales des 2 réactifs sont égales à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On suit la cinétique de cette réaction en dosant à divers moments la soude restante. Ces dosages sont effectués avec de l'acide chlorhydrique de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sur des échantillons de 20 mL prélevés dans le mélange réactionnel.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant pour 1 température de 20°C :

$t \text{ (min)}$	2	3	4	5	6	10
$V_{HCl} \text{ (mL)}$	16,2	14,8	13,6	12,6	11,8	9,3

- 1) Vérifier que l'ordre global de la réaction est 2.
- 2) Déterminer les valeurs de la constante de vitesse et du temps de demi-réaction.

On étudie maintenant cette réaction en milieu tampon ($pH = 10$). On observe l'évolution de la concentration en ester au cours du temps :

$t \text{ (h)}$	0	2	5	10	20	30
$[\text{ester}] \text{ (} 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{)}$	1,00	0,87	0,71	0,50	0,25	0,13

- 3) Montrer que ces données permettent de déterminer l'ordre partiel par rapport à l'ester et vérifier que celui-ci est égal à 1.
- 4) En déduire la constante apparente de vitesse puis la constante de vitesse de la réaction. La valeur obtenue est-elle compatible avec le résultat de la question 2 ?

Exercice 8 : Méthode des vitesses initiales

★★★

- ✓ Méthode des vitesses initiales

Pour déterminer la loi de vitesse de la réaction $A + B \rightarrow \text{produits}$ on a mesuré sa vitesse initiale pour diverses concentrations initiales de A et de B. Les résultats sont les suivants.

Expérience	$[A]_0 \text{ (} 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{)}$	$[B]_0 \text{ (} 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{)}$	$v_0 \text{ (} 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{.s}^{-1} \text{)}$
1	5,0	0,80	7,10
2	6,5	1,5	22,7
3	6,5	0,80	12,1

- 1) Déterminer la loi de vitesse de cette réaction en fonction des concentrations des réactifs et d'une constante de vitesse k .
- 2) Déterminer la valeur de la constante de vitesse.

Exercice 9 : Suivi cinétique de la décomposition de l'oxyde d'éthylène

★★★

- ✓ Cinétique en phase gazeuse
- ✓ Méthode intégrale

A température élevée, l'oxyde d'éthylène C_2H_4O subit une décomposition en méthane et monoxyde de carbone :
 $C_2H_4O_{(g)} \rightarrow CH_4_{(g)} + CO_{(g)}$ (les gaz sont supposés parfaits)

On étudie la cinétique de cette réaction à $400^\circ C$, dans un réacteur à volume constant, en suivant la variation de pression totale. Les résultats obtenus sont les suivants :

<i>t (min)</i>	20	40	60	90	120	t_∞
<i>P (atm)</i>	0,208	0,240	0,262	0,287	0,303	0,330

t_∞ est le temps nécessaire pour que la réaction puisse être considérée comme totale.

- 1) Quelle était la valeur de la pression initiale P_0 dans le réacteur ?
- 2) Quelle est l'expression de la pression partielle p de l'oxyde d'éthylène dans le mélange gazeux en fonction de P_0 et P à un instant donné ? Quelle est sa valeur après 60 min de réaction ?
- 3) Déterminer l'ordre de la réaction.

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Résolution de problème

Exercice 10 : Dégazage du Coca-Cola

★★★

Dans le Coca-Cola, il y a du dioxyde de carbone. Le dégazage du Coca-Cola n'est pas instantané. On s'intéresse ici à la cinétique de dégazage d'une solution qui contient du CO_2 . Le mode opératoire suivi est le suivant :

Un volume de 512 mL de CO_2 gazeux a été dissous dans une bouteille d'eau. Celle-ci est débouchée au temps $t = 0$. La température et la pression sont constantes. Pendant l'intervalle de $t = 0$ à 2 jours, on recueille 256 mL de CO_2 gazeux. De $t = 2$ à 4 jours, on recueille 128 mL. De $t = 4$ à 6 jours, on recueille 64 mL.

Estimer la durée d'un dégazage d'une solution qui contient du CO_2 gazeux.