

Chapitre C2

Cinétique chimique

I Evolution temporelle d'un système chimique

- I.1) Objet d'étude
- I.2) Temps de demi-réaction
- I.3) Vitesse volumique de réaction

II Modélisation

- II.1) Aspects microscopiques
- II.2) Loi de vitesse
- II.3) Loi d'Arrhenius

III Réactions avec un unique réactif

- III.1) Mise en équation
- III.2) Méthode de séparation des variables
- III.3) Cas des ordres simples

IV Méthodes de recherche de l'ordre

- IV.1) Loi de vitesse initiale
- IV.2) Méthodes pour des réactions à unique réactif
- IV.3) Simplification de la loi de vitesse

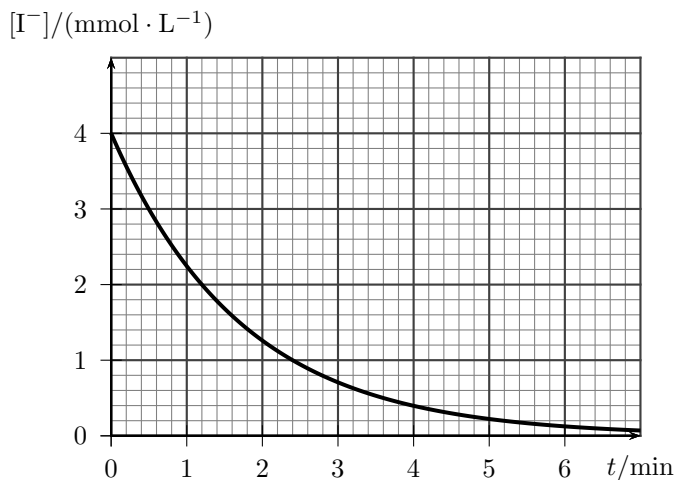
Notions et contenus	Capacités exigibles
Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	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. <i>Capacité expérimentale : établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</i>
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. <i>Capacité expérimentale : déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.</i>

Questions de cours

- Définir la vitesse de réaction, la vitesse de consommation d'un réactif et la vitesse de formation d'un produit. Donner en la justifiant la relation qui les unit.
- Énoncer la loi d'Arrhenius et interpréter l'énergie d'activation.
- Exprimer la loi de vitesse d'une réaction chimique si elle admet un ordre. Distinguer ordres partiels et ordre global.
- Dans le cas d'une réaction d'ordre 0, 1 ou 2 avec un unique réactif, établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration du réactif et donner sa solution. En déduire l'expression du temps de demi-réaction.
- Présenter les différentes méthodes permettant de déterminer l'ordre d'une réaction ayant un unique réactif.
- Expliquer le principe d'une méthode de simplification de la loi de vitesse : dégénérescence de l'ordre ou mélange stœchiométrique.

Exercice de cours A. Vitesse de réaction

Soit un système dans lequel a lieu la réaction d'équation : $2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. On mesure l'évolution de la concentration des ions iode :



1. La réaction peut-elle être considérée comme totale ? Justifier.
2. Déterminer le temps de demi-réaction.
3. Calculer la vitesse de consommation de I^- à l'instant initial.
4. En déduire la vitesse de réaction à l'instant initial.

Exercice de cours B. Energie d'activation

On considère la réaction d'équation :



dont on détermine la constante cinétique à diverses températures. À partir du tableau suivant, déterminer l'énergie d'activation de la réaction par régression linéaire.

$\theta/^\circ\text{C}$	0	10	30	40
k	1	2,08	4,38	16,2

Exercice de cours C. Méthode de la vitesse initiale

La réaction suivante se déroule dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion : $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Afin d'étudier la cinétique de la transformation, on réalise plusieurs expériences à différentes concentrations initiales et on mesure la vitesse initiale de la réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Expérience	1	2	3
Concentration initiale en NO_2 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,1	0,1	0,2
Concentration initiale en CO ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,1	0,4	0,1
Vitesse initiale ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	5×10^{-3}	8×10^{-2}	5×10^{-3}

1. Déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.
2. Donner une valeur numérique de la constante cinétique.

Exercice de cours D. Utilisation du temps de demi-réaction

On étudie la réaction d'équation : $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) = 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$.

1. Pour une solution contenant initialement $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le temps de demi-réaction est $\tau_{1/2} = 4,0 \text{ s}$. Ce temps reste le même si la concentration initiale de Sn^{2+} est doublée. Qu'en conclure ?
2. Cette fois-ci on a initialement $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On constate que le temps de demi-réaction double si la concentration initiale en Fe^{3+} est divisée par 2. Qu'en conclure ?
3. Donner la loi de vitesse en précisant la valeur de la constante cinétique.

Exercice 1. Décomposition du pentaoxyde d'azote (★)

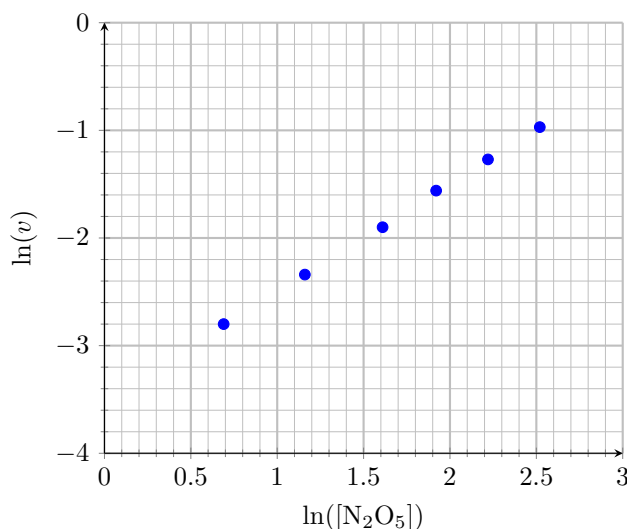
On étudie la réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en phase gazeuse, d'équation :



On suppose que cette réaction possède un ordre. En mesurant la concentration de pentaoxyde de diazote en fonction du temps, on obtient les résultats suivants. La vitesse de réaction v est obtenue à l'aide d'un tableur.

t/min	0	10	20	30	45	60
$[\text{N}_2\text{O}_5]/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	12,4	9,2	6,8	5,0	3,2	2,0
$v/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,38	0,28	0,21	0,15	0,096	0,061

On trace le graphe de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ avec v en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1. A l'aide de la méthode différentielle, déterminer l'ordre de la réaction ainsi que la constante cinétique.
2. Vérifier ces valeurs à l'aide d'une méthode intégrale.

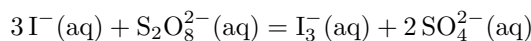
Exercice 2. Energie d'activation (★)

Calculer l'énergie d'activation d'une réaction qui est deux fois plus rapide à 100°C qu'à 0°C , toutes choses égales par ailleurs.

Exercice 3. Suivi spectrophotométrique (★★)

On mélange un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de iodure de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$) de concentration $c_1 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ de solution de peroxodisulfate de potassium ($2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$) de concentration $c_2 = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions iodure sont oxydés par les ions peroxodisulfate par la réaction supposée totale d'équation :



Cette réaction admet une loi de vitesse de la forme :

$$v = k \times [\text{I}^-] \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad \text{où } k = 1,4 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

1. Calculer les concentrations initiales des réactifs dans le mélange. En déduire que la loi de vitesse se simplifie et calculer la constante de vitesse apparente k_{app} .
2. On note $x(t)$ l'avancement volumique à un instant t donné. Exprimer $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$ en fonction de $x(t)$ et de l'avancement final x_∞ .

On fait le suivi cinétique de cette réaction par spectrophotométrie. Les espèces intervenant dans la réaction sont incolores sauf les ions triiodure $\text{I}_3^-(\text{aq})$ de couleur brune. Leur absorbance vérifie la loi de Beer-Lambert $A = K[\text{I}_3^-]$ avec K constante.

3. Montrer que l'absorbance vérifie l'équation différentielle suivante :

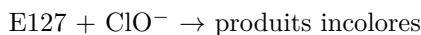
$$\frac{dA}{dt} = k_{\text{app}}(A_\infty - A)$$

où A_∞ est l'absorbance atteinte lorsque la réaction est terminée.

4. Résoudre cette équation. Donner la durée caractéristique de l'évolution de l'absorbance.

Exercice 4. Décoloration de l'érythrosine (★★)

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. Il peut être oxydé par les ions hypochlorites ClO^- présent dans l'eau de Javel selon une réaction supposée totale d'équation :

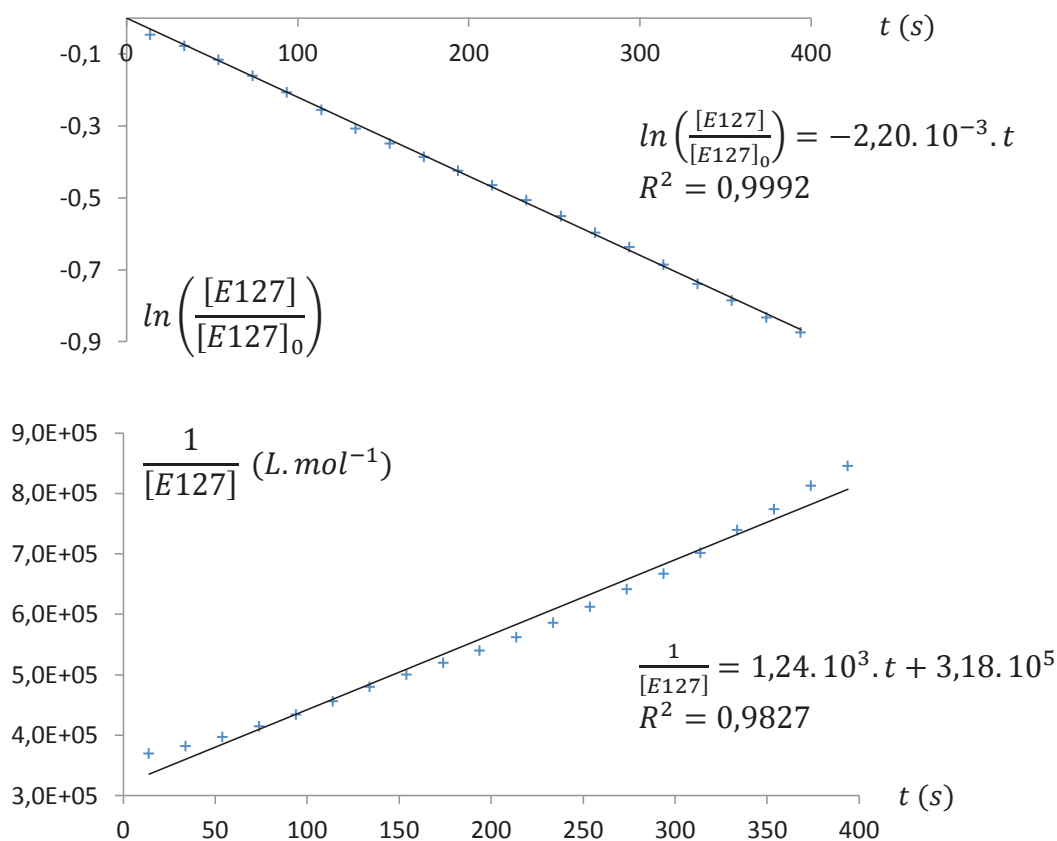


On suppose que la loi de vitesse de cette réaction s'écrit sous la forme :

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

On dispose d'une solution S_1 d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$) de concentration $c_1 = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution S_2 d'érythrosine B de concentration $c_2 = 8,4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

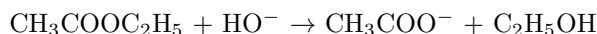
On réalise l'expérience suivante : dans un bécher on introduit un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution S_1 puis, à un instant pris comme origine des temps, un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_2 . On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 530 nm , longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. Connaissant le coefficient d'absorption molaire de l'érythrosine à cette longueur d'onde, on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine. On trace alors les courbes suivantes.



1. Calculer la concentration initiale des réactifs dans le mélange.
2. En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note k_{app} la constante de vitesse apparente.
3. Dans l'hypothèse où α est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine et donner sa solution. Même question dans l'hypothèse où α est égal à 2.
4. À partir des deux courbes précédentes, déterminer la valeur probable de α . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} , en précisant l'unité choisie.
5. On réalise une deuxième expérience avec un mélange identique mais une concentration c_1 double. On obtient une constante de vitesse apparente exprimée en unité SI égale à $4,40 \times 10^{-3}$. Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à la température de l'expérience, en précisant l'unité choisie.

Exercice 5. Réaction de saponification (★★)

On considère la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ par l'hydroxyde de sodium :



On suppose que la réaction admet un ordre. Pour déterminer la loi de vitesse, on effectue deux expériences.

1. Dans une première expérience, les concentrations initiales des deux réactifs sont égales à $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la température est fixée à 20°C . Au cours du temps, on observe l'évolution de la concentration en éthanoate d'éthyle, notée c :

t/min	0	2	3	4	5	6	10
$c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	10,0	8,10	7,40	6,80	6,30	5,90	4,65

- (a) Montrer que cette expérience permet d'étudier l'ordre global de la réaction.
 - (b) Vérifier graphiquement que l'ordre global est égal à 2.
 - (c) Déterminer les valeurs de la constante cinétique et du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
 - (d) Sachant que l'énergie d'activation de cette réaction vaut $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, déterminer $t_{1/2}$ à 60°C .
2. Dans une deuxième expérience, on étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle à 20°C dans un milieu tamponné à $\text{pH}=10$, c'est-à-dire où la concentration en ions hydroxyde reste constante $[\text{HO}^-] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Au cours du temps, on observe l'évolution de la concentration en éthanoate d'éthyle, notée c :

t/h	0	2	5	10	20	30	40
$c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	10,0	8,70	7,10	5,00	2,50	1,30	0,60

- (a) Montrer que cette expérience permet d'étudier l'ordre partiel par rapport à l'éthanoate d'éthyle.
- (b) Vérifier que cet ordre partiel est égal à 1.
- (c) En déduire la valeur de la constante cinétique apparente.
- (d) Vérifier que ce résultat est compatible avec la constante cinétique obtenue à l'aide de la première expérience.

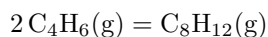
Exercice 6. Réactions opposées (★★★)

Soit une réaction d'équation-bilan $A(\text{aq}) = B(\text{aq})$ pouvant se dérouler dans les deux sens et atteignant donc un état d'équilibre. On suppose que les deux réactions inverses admettent un ordre 1, de constantes de vitesse respectives k_+ et k_- .

1. Comment la vitesse globale de la réaction est-elle reliée aux vitesses des deux réactions inverses ?
2. En déduire la loi de vitesse de la réaction globale.
3. Que vaut la vitesse à l'équilibre ? En déduire l'expression de la constante d'équilibre en fonction de k_+ et k_- .
4. On se place dans un état initial où $[A] = c_0$ et $[B] = 0$. Écrire l'équation différentielle vérifiée par l'avancement volumique $x(t)$.
5. Résoudre cette équation.

Exercice 7. Dimérisation du butadiène (★★★)

À température élevée et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène se dimérise en 4-vinylcyclohexène suivant la réaction totale d'équation :

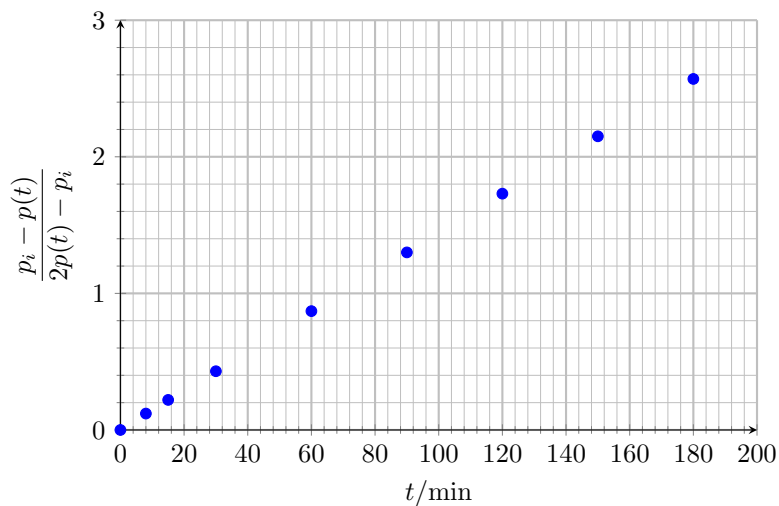


Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume $V = 100,0 \text{ cm}^3$ constant, maintenu à température constante $T = 609 \text{ K}$. La pression initiale est $p_i = 101,3 \text{ kPa}$. On mesure alors la pression totale p dans le récipient en fonction du temps. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t/min	0	8	15	30	60	90	120	150	180
p/kPa	101,3	91,6	86,0	77,8	69,2	64,7	62,0	60,2	58,9

1. En considérant les gaz comme parfaits, montrer que la vitesse de la réaction est proportionnelle à $\frac{dp}{dt}$.
2. On trace page suivante le graphe de $\frac{p_i - p(t)}{2p(t) - p_i}$ en fonction de t . Montrer que ce graphe est compatible avec une cinétique d'ordre 2 par rapport au butadiène.

3. En déduire la constante cinétique, ainsi que le temps de demi-réaction.



Réponses

Exercice 1 : 1. $a = 1$; $k = 4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Exercice 2 : $E_a = 5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 : 1. $k_{app} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 2. $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t) = x_\infty - x(t)$; 4. $\tau = 1,8 \times 10^2 \text{ s}$.

Exercice 4 : 1. $[\text{E127}]_0 = 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{ClO}^-]_0 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 4. $k_{app} = 2,20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
5. $k = 2,75 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice 5 : 1. (c) $t_{1/2} = 8,7 \text{ min}$; (d) $t_{1/2} = 10 \text{ s}$; 2. (c) $k_{app} = 6,96 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Exercice 6 : 3. $K^\circ = \frac{k_+}{k_-}$.

Exercice 7 : 3. $k = 7,14 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$; $t_{1/2} = 35 \text{ min}$.