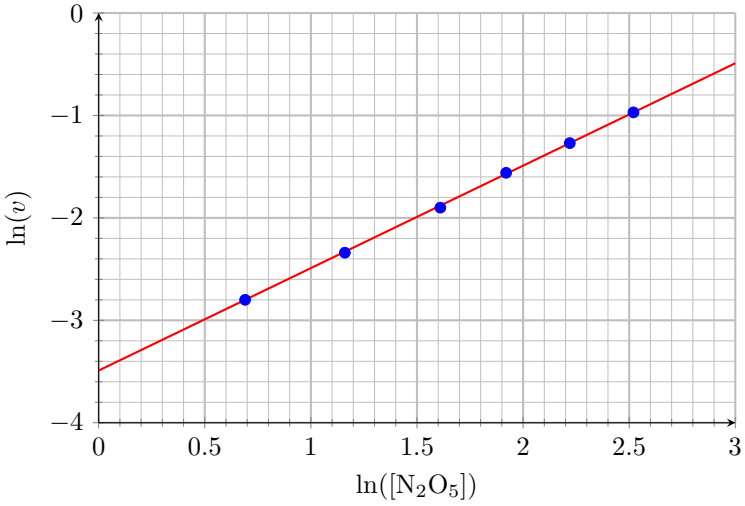
[C2] Cinétique chimique

Exercice 1. Décomposition du pentaoxyde d'azote

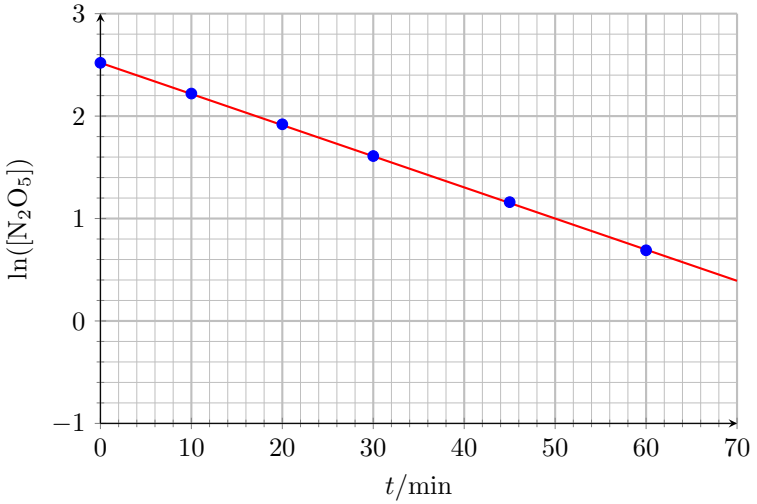
1. On suppose $v = k[N_2O_5]^a$. Alors $\ln(v) = \ln(k) + a\ln([N_2O_5])$ (avec des grandeurs adimensionnées).
   La pente du graphe de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([N_2O_5])$ représente alors l'ordre de la réaction.



   La droite qui modélise le graphe a pour équation $\ln(v) = a \times \ln([N_2O_5]) + b$ avec un coefficient directeur $a = \dfrac{(-0{,}5) - (-3{,}5)}{3 - 0} = 1{,}0$ et une ordonnée à l'origine $b = -3{,}5$.
   On en déduit que l'ordre est $\boxed{a = 1}$ soit $v = k[N_2O_5]$. Avec les unités choisies pour représenter le graphe, la constante cinétique s'exprime en min^{-1} et vaut $\boxed{k = e^b = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\text{min}^{-1}}$.

2. Si l'ordre est égal à 1, $v = -\dfrac{\text{d}[N_2O_5]}{\text{d}t} = k[N_2O_5]$ soit $\dfrac{\text{d}\ln([N_2O_5]}{\text{d}t} = \dfrac{1}{[N_2O_5]} \times \dfrac{\text{d}[N_2O_5]}{\text{d}t} = -k$.
   On a alors $\ln([N_2O_5]) = \ln([N_2O_5](0)) - kt$.
   Vérifions-le en traçant le graphe de $\ln([N_2O_5])$ en fonction de t :

t/min	0	10	20	30	45	60
$\ln([N_2O_5])$	2,52	2,22	1,92	1,61	1,16	0,69



   Le graphe effectivement bien modélisé par une droite, **ce qui valide l'ordre 1 pour la réaction**. La constante de vitesse est alors l'opposée du coefficient directeur : $\boxed{k = -\dfrac{0{,}5 - 2{,}5}{70 - 0} = 0{,}030\,\text{min}^{-1}}$ ce qui confirme la valeur obtenue.
   Remarque : on peut aussi procéder par régression linéaire. On obtient un coefficient de corrélation $R^2 = 1{,}00$ ce qui confirme la linéarité.

Exercice 2. Énergie d'activation

Soit une réaction ayant une une loi de vitesse de la forme $v = k\prod_i [A_i]^{a_i}$.
À concentrations initiales identiques, elle est deux fois plus rapide si k est doublé.

D'après la loi d'Arrhénius, $k(T) = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$.

Pour deux températures T et T', $\dfrac{k(T')}{k(T)} = \exp\left(\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T'}\right)\right)$.

Inversement, $E_a = \dfrac{R\ln\left(\dfrac{k(T')}{k(T)}\right)}{\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T'}}$ soit $\boxed{E_a = \dfrac{R\ln(2)}{\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T'}}}$ pour une réaction 2 fois plus rapide à T' qu'à T.

Avec $T = 273\,\text{K}$ et $T' = 373\,\text{K}$, on obtient $\boxed{E_a = 5{,}9\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

Exercice 3. Suivi spectrophotométrique

1. $[I^-(aq)]_0 = \dfrac{c_1V_1}{V_1+V_2} = 0{,}40\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[S_2O_8^{2-}(aq)]_0 = \dfrac{c_2V_2}{V_1+V_2} = 8\times10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
   On constate que $[I^-(aq)]_0 \gg [S_2O_8^{2-}(aq)]_0$. Ainsi la variation de $[I^-(aq)]$ est faible relativement à sa valeur initiale, et peut être considérée comme comme constante : $[I^-(aq)](t) \approx [I^-(aq)]_0$.
   La loi de vitesse s'écrit alors $v = (k[I^-(aq)]_0) \times [S_2O_8^{2-}(aq)]$ et se met sous la forme simplifiée :
   $$\boxed{v = k_{app}[S_2O_8^{2-}(aq)] \quad \text{avec } k_{app} = k\left(\frac{c_1V_1}{V_1+V_2}\right) = 5{,}6\times10^{-3}\,\text{s}^{-1}}$$
2. $[S_2O_8^{2-}(aq)](t) = [S_2O_8^{2-}(aq)]_0 - x(t) = \dfrac{c_2V_2}{V_1+V_2} - x(t)$.
   Puisque $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant, $[S_2O_8^{2-}(aq)](t\to\infty) = 0$ donc l'avancement final vaut $x_\infty = \dfrac{c_2V_2}{V_1+V_2}$.
   Ainsi, $\boxed{[S_2O_8^{2-}(aq)](t) = x_\infty - x(t)}$.
3. $A(t) = K[I_3^-](t) = Kx(t)$ d'où $\dfrac{dA}{dt} = K\dfrac{dx}{dt} = Kv = Kk_{app}[S_2O_8^{2-}(aq)]$.
   De plus $A_\infty = Kx_\infty$ d'où $[S_2O_8^{2-}(aq)](t) = \dfrac{A_\infty - A(t)}{K}$.
   Pour conclure, $\boxed{\dfrac{dA}{dt} = Kk_{app} \times \dfrac{A_\infty - A(t)}{K} = k_{app}(A_\infty - A(t))}$.
4. Sous forme canonique, $\dfrac{dA}{dt} + k_{app}A = k_{app}A_\infty$.
   La solution générale est de la forme : $A(t) = \lambda e^{-k_{app}t} + A_\infty$.
   Initialement, il n'y a pas d'ions triiodure donc l'absorbance est nulle : $A(0) = 0 = \lambda + A_\infty$. On en déduit $\lambda = -A_\infty$ et la solution est :
   $$\boxed{A(t) = A_\infty\left(1 - e^{-k_{app}t}\right)}$$
   La durée caractéristique d'évolution est la constante de temps $\boxed{\tau = \dfrac{1}{k_{app}} = 1{,}8\times10^2\,\text{s}}$ soit environ 3 minutes.

Exercice 4. Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine

1. Le volume du mélange est de 30 mL. Ainsi la solution d'érythrosine est diluée 3 fois dans le mélange par rapport à sa solution d'origine, donc sa concentration et $\boxed{[E127]_0 = \dfrac{c_2}{3} = 2{,}8\times10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$.
   La solution d'hypochlorite de sodium, est elle diluée d'un facteur 3/2 donc $\boxed{[ClO^-]_0 = \dfrac{2c_1}{3} = 8{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$.
2. La concentration en ions ClO^- est donc très supérieure à celle de l'érythrosine, et n'évoluera donc quasiment pas lors de la réaction en valeur relative. La loi de vitesse prend alors la forme :
   $$\boxed{v = k[E127]^\alpha[ClO^-]_0^\beta = k_{app}[E127]^\alpha}$$
   avec $\boxed{k_{app} = k[ClO^-]_0^\beta}$ la constante de vitesse apparente.
3. Pour $\alpha = 1$: $\dfrac{d[E127]}{dt} = -v(t) = -k_{app}[E127]$ d'où $\boxed{\ln\left(\dfrac{[E127]}{[E127]_0}\right) = -k_{app}t}$.
   Pour $\alpha = 2$: $\dfrac{d[E127]}{dt} = -v(t) = -k_{app}[E127]^2$ d'où $\boxed{\dfrac{1}{[E127]} = \dfrac{1}{[E127]_0} + k_{app}t}$.
4. La modélisation est satisfaisante (R^2 très proche de 1) uniquement pour le premier graphe qui correspond à la solution dans le cas $\boxed{\alpha = 1}$. C'est donc sa valeur probable.
   La valeur de la constante de vitesse apparente est alors $\boxed{k_{app} = 2{,}20\times10^{-3}\,\text{s}^{-1}}$.
5. Doubler la concentration de l'ion hypochlorite dans le mélange fait doubler k_{app} donc k_{app} est proportionnel à $[ClO^-]_0$. On en déduit que $\boxed{\beta = 1}$.
   Dans ce cas $\boxed{k = \dfrac{k_{app}}{[ClO^-]_0} = 2{,}75\times10^{-2}\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}$.

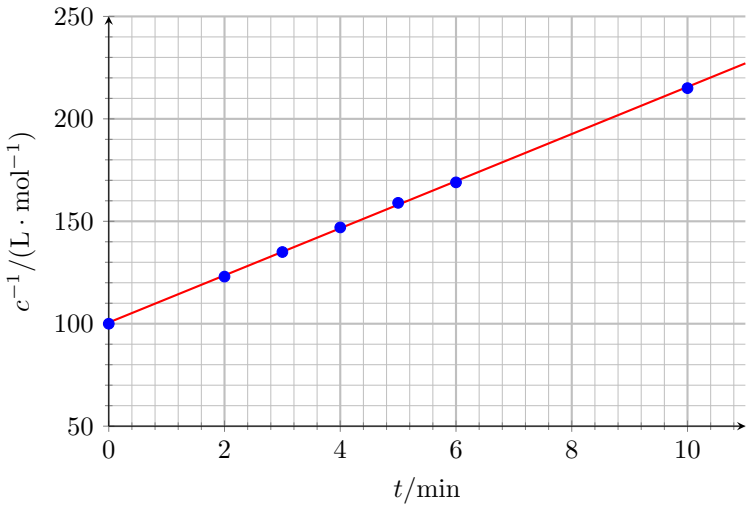
Exercice 5. Réaction de saponification

Soit la loi de vitesse $v = k[CH_3COOC_2H_5]^a[HO^-]^b$.

1. Première expérience.
   (a) Les réactifs sont introduits dans les conditions stœchiométriques donc à tout instant leurs concentrations (notées c) sont égales. La loi de vitesse devient $v = k\,c^{a+b}$ avec une vitesse de réaction égale à la vitesse de disparition de l'éthanoate d'éthyle : $v = -\dfrac{dc}{dt}$. Tout se passe comme si le seul réactif est l'éthanoate d'éthyle avec un ordre égal à l'ordre global de la réaction.

(b) Si l'ordre global est de 2,$c(t)$ vérifie l'équation différentielle $-\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k\,c^2$ soit $\dfrac{\mathrm{d}c^{-1}}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{1}{c^2}\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k$.
On devrait ainsi avoir $c^{-1}(t) = c^{-1}(0) + kt$.
Pour vérifier graphiquement que l'ordre global est égal à 2, on trace donc la courbe de c^{-1} en fonction de t qui doit être une droite..

t/min	0	2	3	4	5	6	10
$c^{-1}/(\mathrm{L\cdot mol^{-1}})$	100	123	135	147	159	169	215



Le graphe est correctement modélisé par une droite. Une régression linéaire donne $c^{-1} = 100,5 + 11,5t$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 1,00$.

(c) Le coefficient directeur de la régression linéaire est la constante de vitesse : $k = 11,5\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$.
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est tel que $c(t_{1/2}) = c(0)/2$ soit $c^{-1}(t_{1/2}) = c^{-1}(0) + k\,t_{1/2} = 2c^{-1}(0)$. On en déduit $\boxed{t_{1/2} = \dfrac{1}{kc_0} = 8,7\,\mathrm{min}}$.

(d) D'après la loi d'Arrhénius, $k(T) = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$. Pour deux températures T_1 et T_2, $\boxed{\dfrac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left(-\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\right)}$.
Ici, en prenant $T_1 = 60\,^\circ\mathrm{C} = 333\,\mathrm{K}$ et $T_2 = 20\,^\circ\mathrm{C} = 293\,\mathrm{K}$ on obtient $k(T_1) = k(T_2)\exp(3,94) = 594\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$. Le temps de demi-réaction est alors $\boxed{t_{1/2} = 0,17\,\mathrm{min} = 10\,\mathrm{s}}$.

2. Deuxième expérience

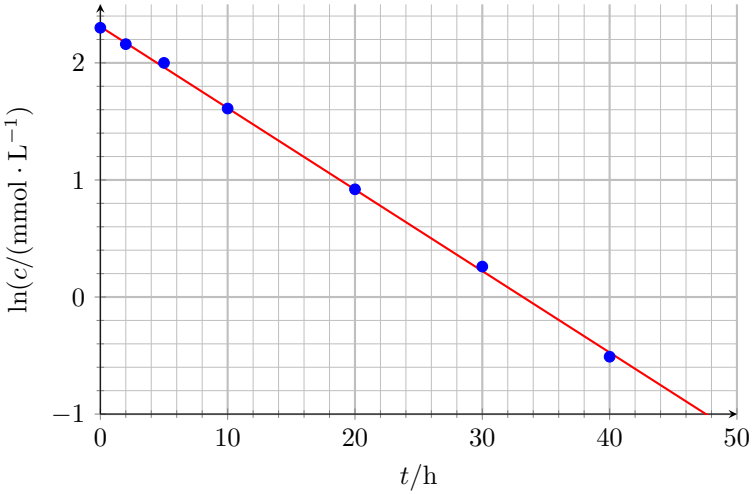
(a) Seule la concentration de l'éthanoate d'éthyle évolue dans le temps, il y a alors dégénérescence de l'ordre : la loi de vitesse s'écrit :

$$\boxed{v = k_{app}[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}]^a \quad \text{où } k_{app} = k[\mathrm{HO^-}]_0^b}$$

L'étude cinétique permet alors de déterminer l'ordre partiel a.

(b) Si $a = 1$, alors la concentration $c = [\mathrm{CH_3COOC_2H_5}]$ vérifie l'équation différentielle $-\dfrac{c}{t} = k_{app}c$ soit $\dfrac{\mathrm{d}\ln(c)}{\mathrm{d}t} = \dfrac{1}{c}\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -k$.
On devrait alors avoir $\ln(c) = \ln(c(0)) - k_{app}t$.
Pour vérifier graphiquement que l'ordre partiel a est égal à 1, on trace donc la courbe de $\ln(c)$ en fonction de t qui doit être une droite.

t/h	0	2	5	10	20	30	40
$\ln(c/(\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}))$	2,30	2,16	2,00	1,61	0,92	0,26	−0,51



Le graphe (ci-dessous) est correctement modélisé par une droite. Une régression linéaire donne $\ln(c) = 2,30 - 6,96\times10^{-2}\,t$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 1,00$.
On en déduit donc $\boxed{a = 1 \text{ et } b = 1}$.

(c) Le coefficient directeur de la régression linéaire est l'opposé de la constante de vitesse :
Par régression linéaire, on obtient le coefficient directeur. On en déduit $\boxed{k_{app} = 6{,}96 \times 10^{-2}\,\mathrm{h}^{-1}}$.

(d) $\boxed{k = k_{app}/[\mathrm{HO}^-]_0 = 696\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}} = 11{,}6\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}}$ qui est quasiment égal au résultat de la première expérience.

Exercice 6. Réactions opposées

1. On note $x_\rightarrow$ l'avancement volumique dans le sens direct et $x_\leftarrow$ celui dans le sens inverse. L'avancement global est $x = x_\rightarrow - x_\leftarrow$. On en déduit que la vitesse globale est $v = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\mathrm{d}x_\rightarrow}{\mathrm{d}t} - \dfrac{\mathrm{d}x_\leftarrow}{\mathrm{d}t} = v_\rightarrow - v_\leftarrow$
2. Dans le sens direct $v_\rightarrow = k_+[A]$ et dans le sens inverse $v_\leftarrow = k_-[B]$ donc $\boxed{v = k_+[A] - k_-[B]}$.
3. À l'équilibre la réaction n'avance plus donc $v = 0$ donc $k_+[A]_{eq} = k_-[B]_{eq}$. Or le quotient de réaction est $Q = \dfrac{a(B)}{a(A)} = \dfrac{[B]}{[A]}$.
   À l'équilibre, $K^\circ = Q_{eq} = \dfrac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}]$ soit $\boxed{K^\circ = \dfrac{k_+}{k_-}}$.
4. $[A](t) = c_0 - x(t)$ et $[B](t) = x(t)$ donc $v = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_+(c_0 - x) - k_- x = k_+ c_0 - (k_+ + k_-)x$ qui se met sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre : $\boxed{\dfrac{1}{k_+ + k_-}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + x = \dfrac{k_+ c_0}{k_+ + k_-}}$.
5. On pose $\boxed{\tau = \dfrac{1}{k_+ + k_-}}$ et $\boxed{x_\infty = \dfrac{k_+ c_0}{k_+ + k_-}}$. La solution générale est $x(t) = x_\infty + A\exp(-t/\tau)$.
   La condition initiale est $x(0) = 0$ donc $A = -x_\infty$. En conclusion, $\boxed{x(t) = x_\infty(1 - \exp(-t/\tau))}$.

Exercice 7. Dimérisation du butadiène

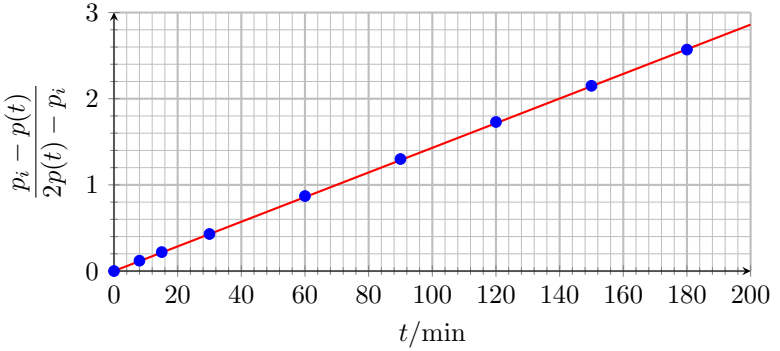
1. Soit $n_0 = \dfrac{p_i V}{RT}$ la quantité de matière initiale en butadiène, pour un avancement ξ sa quantité est $n_0 - 2\xi$ et celle du vinylcyclohexèce ξ.
   La quantité de matière totale de gaz est donc $n_0 - \xi$, ce qui donne une pression $p = nRT/V = n_0 RT/V - RT\xi/V = p_i - RTx$ où x est l'avancement volumique.
   Inversement $x = \dfrac{p_i - p}{RT}$ et la vitesse de la réaction est $\boxed{v = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{1}{RT}\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}}$.
2. Si on suppose une cinétique d'ordre 2 par rapport au butadiène, $v = -k[\mathrm{C_4H_6}]^2 = -k\left(\dfrac{n_0 - 2\xi}{V}\right)^2 = -k\left(\dfrac{p_i}{RT} - 2x\right)^2 = -k\left(\dfrac{2p - p_i}{RT}\right)^2$. Alors $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{k}{RT}(p_i - 2p)^2$.
   Par séparation de variables, $\dfrac{\mathrm{d}p}{(p_i - 2p)^2} = -\dfrac{k}{RT}\mathrm{d}t$.
   On intègre entre $(t = 0; p = p_i)$ et (t, p) :

$$\int_{p_i}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{(p_i - 2p)^2} = -\int_0^t \frac{k}{RT}\mathrm{d}t \quad \Leftrightarrow \quad \left[\frac{1/2}{p_i - 2p}\right]_{p_i}^{p} = -\frac{k}{RT}t$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{1}{p_i - 2p} - \frac{1}{-p_i} = -2\frac{k}{RT}t \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p_i + p_i - 2p}{p_i(p_i - 2p)} = -2\frac{k}{RT}t$$

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{p_i - p}{2p - p_i} = \frac{kp_i}{RT}\,t}$$

Les points expérimentaux sont bien modélisés par une droite passant par l'origine , ce qui est accord avec une cinétique d'ordre 2.



3. Le coefficient de proportionalité vaut $a = 1{,}43 \times 10^{-2}\,\mathrm{min}^{-1}$.
   Or, $a = \dfrac{kp_i}{RT}$ donc $\boxed{k = \dfrac{aRT}{p_i} = 7{,}14 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot min^{-1}}}$.
   Au temps de demi-réaction, $\xi(t_{1/2}) = \dfrac{n_0}{4}$ d'où $p(t_{1/2}) = (3/4)p_i$ soit $\dfrac{p_i - p(t_{1/2})}{2p(t_{1/2}) - p_i} = \dfrac{1}{2}$. On a donc $\boxed{t_{1/2} = \dfrac{1}{2a} = 35\,\mathrm{min}}$.