

Cinétique Chimique

Travaux Dirigés

"C'est à tort que les hommes se plaignent de la fuite du temps, en l'accusant d'être trop rapide, sans voir qu'il s'écoule à la bonne vitesse."

Léonard de Vinci

En autonomie : Cahier d'entraînement

- Cinétique chimique : [fiche 25](#) ;

Savoir-faire

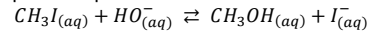
Savoir-faire 1 – Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.

On considère la réaction chimique suivante : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

- Q1.** Exprimer les vitesses volumiques de formation et disparition des différentes espèces impliquées en fonction de la vitesse volumique de réaction v .

Savoir-faire 2 – Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.

On réalise une solution aqueuse d'iodométhane CH_3I et d'ion hydroxyde HO^- . Il se déroule une réaction de substitution nucléophile d'équation-bilan :

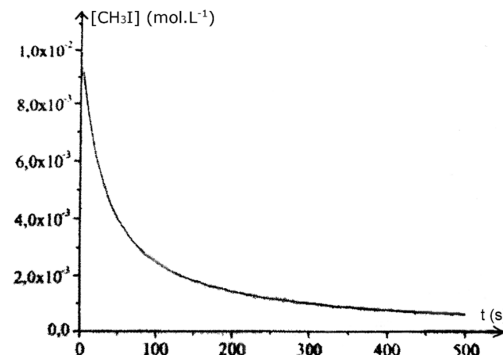


On note x l'avancement volumique de cette réaction.

- Q1.** Donner la définition de la vitesse volumique de cette réaction
- Q2.** Donner son expression en fonction de la vitesse de disparition du iodométhane, puis en fonction de la vitesse d'apparition du méthanol.

On réalise un suivi cinétique de la réaction précédente. On obtient l'évolution de la concentration en iodométhane en fonction du temps.

- Q3.** Déterminer la vitesse de réaction à l'instant initial, puis au bout de 100 s.



Savoir-faire 3 – Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode différentielle

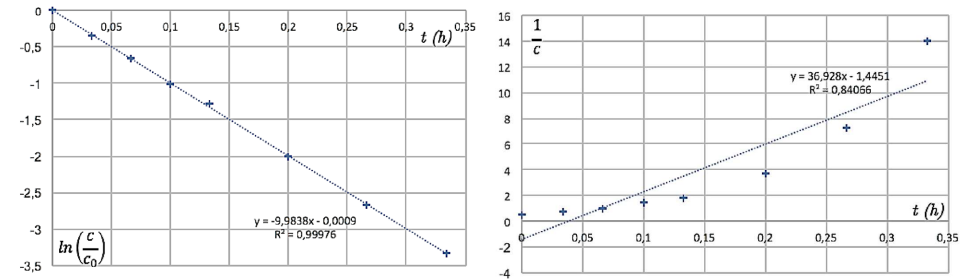
On étudie la réaction $2N_2O_5(aq) \rightarrow 2N_2O_4(aq) + O_2(g)$ à $45^\circ C$. On a pu déterminer la vitesse volumique v de la réaction en fonction de la concentration $[N_2O_5]$.

$[N_2O_5]$ (mol.L ⁻¹)	2,33	1,50	1,11	0,64	0,37
v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$

- Q1.** Déterminer l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

Savoir-faire 4 - Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode intégrale

On étudie toujours la réaction $2N_2O_5(aq) \rightarrow 2N_2O_4(aq) + O_2(g)$ à $45^\circ C$. On veut vérifier l'ordre trouvé au SF précédent. On mesure la concentration $c = [N_2O_5]$ à différents instants et on trace 2 courbes :



- Q1.** Etablir l'expression attendue pour $c(t)$ dans le cas d'un ordre 1.
- Q2.** Etablir l'expression attendue pour $c(t)$ dans le cas d'un ordre 2.
- Q3.** En déduire l'ordre et la valeur de la constante de vitesse k .

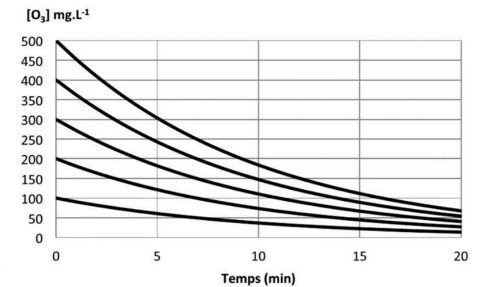
Savoir-faire 5 - Déterminer l'ordre par méthode des temps de demi-réaction

On étudie, sous certaines conditions, la cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation bilan $2O_3 \rightarrow 3O_2$. On souhaite tester l'hypothèse "cette réaction est d'ordre 1 en O_3 ". On admet alors que ceci implique une évolution de la forme :

$$[O_3](t) = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

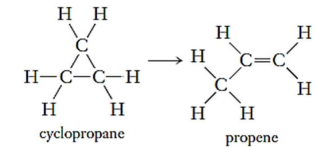
avec c_0 la concentration initiale.

- Q1.** Établir l'expression du temps de demi-réaction.
- Q2.** Le graphique ci-contre montre la concentration en ozone mesurée au cours du temps. Faire apparaître par construction les temps de demi-réaction. Conclure.



Savoir-faire 6 – Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique

On s'intéresse à la conversion du cyclopropane en propène décrite ci-contre.



- Q1.** Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données ci-dessous.

Température T (K)	750	800	850	900
Constante cinétique k (s ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26

- Q2.** Quelle est la valeur de la constante de vitesse à $500^\circ C$?

Exercices incontournables

Exercice 1. Hydrolyse du bromo-2-méthylpropane

La réaction d'hydrolyse du bromo-2-méthylpropane conduit à la formation du 2-méthylpropanol et de bromure d'hydrogène : $(CH_3)_3CBr_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)} = (CH_3)_3COH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$

On travaille à 25°C, les résultats sont les suivants, en notant c la concentration de $(CH_3)_3Br$.

t (heures)	0	2	4	8	12	20	30	40
c (mol/L)	0,100	0,090	0,080	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

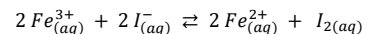
On suppose que la loi de vitesse dans ce cas s'écrit sous la forme : $v = k \cdot [(CH_3)_3Br]^p$

- Q1.** Pourquoi y a-t-il dégradation de l'ordre par rapport à l'eau ?
- Q2.** Dans l'hypothèse où $p = 1$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration $(CH_3)_3Br$ et donner sa solution.
- Q3.** Dans l'hypothèse où $p = 2$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration $(CH_3)_3Br$ et donner sa solution.
- Q4.** Quelle est l'hypothèse vérifiée ? En déduire la valeur de la constante de vitesse k .
- Q5.** Dans les mêmes conditions mais à 50°C, le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Déterminer la relation entre k et $t_{1/2}$. Calculer alors k à cette température.
- Q6.** Rappeler la loi d'Arrhenius. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 2. Cinétique en solution aqueuse

On étudie la réaction suivante, qui a lieu dans un réacteur fermé :



Il s'agit d'une réaction quasi-totale. On note ξ son avancement, x son avancement volumique et V_0 le volume totale de solution (constant). On suppose que cette réaction admet un ordre.

- Q1.** Traduire l'hypothèse "cette réaction admet un ordre" par une relation donnant la vitesse volumique de réaction en fonction de certaines concentrations, d'une constante cinétique k et d'exposants p et q .

Détermination de l'ordre partiel en Fe^{3+} , méthode différentielle

On réalise une première série d'expériences en partant de la même valeur $[I^-]_0 = 3,45 \text{ mmol/L}$ (1 mmol = 1 millimole = 10^{-3} mol), à 25°C, mais avec différentes valeurs initiales pour $[Fe^{3+}]$. On suit la réaction par mesure d'absorbance, ce qui est possible ici car le diiode est la seule espèce colorée. On mesure alors la vitesse volumique initiale de la réaction v_0 .

$[Fe^{3+}]_0$ (mmol.L ⁻¹)	1,42	7,51	17,31	24,21
v_0 (μmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,15	0,79	1,82	2,54

- Q2.** Montrer qu'on a théoriquement une relation du type $\ln(v_0) = A + p \cdot \ln([Fe^{3+}]_0)$, où p est l'ordre partiel en Fe^{3+} , et A une constante pour la série d'expériences considérée.
- Q3.** Quelle grandeur en fonction de quelle grandeur faut-il tracer pour déterminer p à l'aide d'une régression linéaire ? Effectuer cette régression (à la calculatrice ou sur papier) et donner la valeur de p .

Détermination de l'ordre partiel en I^- , méthode des temps de 1/2 réaction

Une étude préalable (avec la méthode différentielle) indique que l'ordre partiel en I^- est $q = 2$. On veut confirmer ceci par une étude des temps de demi réaction.

On réalise donc une autre série d'expériences en partant de la même valeur $[Fe^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol/L}$, à 25°C, mais avec différentes valeurs initiales pour $[I^-]$. On a à chaque fois $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$. On détermine cette fois le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

- Q4.** Quelle hypothèse peut-on effectuer suite au fait que $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$?

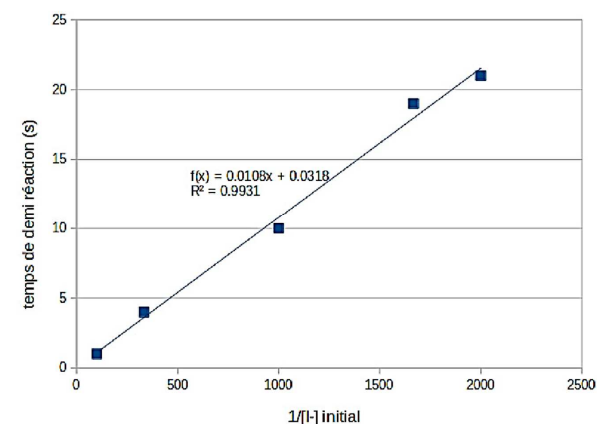
On écrit la vitesse de réaction sous la forme $v = k' \cdot [I^-]^2$.

- Q5.** En déduire une équation différentielle portant sur $[I^-](t)$, puis l'expression de $[I^-](t)$.

- Q6.** En déduire l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k' et de $[I^-]_0$.

Le graphique ci-dessous est le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[I^-]_0$ pour chacune des expériences.

- Q7.** Conclure sur l'ordre partiel en I^- . En déduire également la valeur de la constante de vitesse k de la réaction.

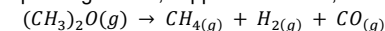


Exercice d'entraînement

Exercice 3. Thermolyse de l'oxyde d'éthylène

L'oxyde d'éthylène est utilisé pour la stérilisation des épices (brevet de 1938), des documents de bibliothèques ou d'archives...).

Sa réaction de thermolyse en phase gazeuse, supposé d'ordre 1, s'écrit



La loi de vitesse s'écrit donc : $v = k \cdot [(CH_3)_2O]$.

On note P la pression à la date t et P_0 à $t = 0$.

Initialement, l'oxyde est seul et $P_0 = 0,400 \text{ bar}$. La réaction a lieu dans un réacteur de volume fixe et à température constante. Tous les gaz sont supposés parfaits. On relève la pression toutes les 30 secondes :

t (en s)	0	30	60	90	120	150	180
P (en bars)	0,400	0,415	0,430	0,444	0,458	0,472	0,485

- Q1.** Déterminer la constante de vitesse k de cette réaction d'ordre 1.