

Chapitre 3 Transformation de la matière

Cinétique chimique : évolution temporelle d'un système chimique

Plan du chapitre

I. Vitesse de réaction en réacteur fermé

1. Vitesse de disparition ou de formation d'un constituant
2. Vitesse globale volumique de réaction $v(t)$
 - a) Rappels
 - b) Définition de $v(t)$
 - c) Cas des systèmes isochores

- a) Lorsque la loi de vitesse dépend d'une seule concentration
 - a₁) Méthode différentielle
 - a₂) Méthode intégrale
 - a₃) Méthode des vitesses initiales
 - a₄) Méthode des temps de demi-réaction
- b) Lorsque la loi de vitesse dépend de plusieurs concentrations
 - b₁) Utilisation de mélanges stoechiométriques
 - b₂) Méthode de la dégénérescence de l'ordre (méthode d'Ostwald)

II. Les facteurs cinétiques

1. Facteur concentration
 - a) Ordre d'une réaction
 - b) Loi de Van't Hoff
2. Le facteur température
 - a) Loi d'Arrhénius
 - b) Applications

III. Cinétique formelle : étude des réactions totales d'ordre simple

1. Temps de demi-réaction $t_{1/2}$
2. Réaction d'ordre 0
3. Réaction d'ordre 1
4. Réaction d'ordre 2

IV. Méthodes expérimentales d'étude de la cinétique

1. Méthodes de mesures de la concentration d'un constituant en fonction du temps
2. Détermination de l'ordre global d'une réaction chimique

Objectifs du chapitre

Savoirs

➤ Définir les termes :

- Vitesse globale volumique d'une réaction, vitesse d'apparition d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif, facteur cinétique, ordre global, ordre partiel, temps de demi-réaction, temps de demi-vie d'un radionucléide radioactif, dégénérescence de l'ordre, proportions stœchiométriques.

➤ Etre capable de :

- Exprimer la vitesse globale volumique d'une réaction à partir de la concentration des réactifs/produits.
- Donner le lien entre vitesse globale volumique et vitesse de disparition ou de formation d'un constituant.
- Donner l'expression générale de la loi de vitesse à laquelle doit obéir une réaction qui admet un ordre.
- Trouver l'unité d'une constante de vitesse connaissant l'ordre global.
- Enoncer la loi de Van't Hoff.
- Enoncer la loi d'Arrhénius (forme différentielle et intégrée) et nommer les grandeurs qui interviennent ainsi que leurs unités.
- Déterminer la loi d'évolution temporelle d'une concentration en réactif et l'expression du temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 0, 1 ou 2. Méthode graphique de validation de l'ordre supposé.
- Présenter les méthodes de détermination des ordres (différentielle, intégrale, temps de demi-réaction, vitesse initiales, simplification des lois de vitesse avec la dégénérescence de l'ordre ou un mélange initial stoechiométrique).
- Présenter des techniques physico-chimiques (principe, loi fondamentale, mise en oeuvre) de détermination de concentration en solution : polarimétrie, conductimétrie et spectrophotométrie.

Savoir-faire :

➤ Etre capable de :

- Calculer une énergie d'activation avec la loi d'Arrhénius. **(ex. 7)**
- Faire une régression linéaire avec la calculatrice pour déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique **(ex. 1)**
- Appliquer les méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction :
 - méthode différentielle **(ex. 2)**
 - méthode intégrale **(ex. 3, 7, 8 et 9)**
 - méthode des vitesses initiales **(ex. 4)**
 - méthode des temps de demi-réaction **(ex. 6)**
 - méthode de la dégénérescence de l'ordre **(ex. 4, 6, 7 et 9)**

TD 3 : Cinétique chimique - Evolution temporelle d'un système chimique

Exercices d'entraînement

Exercice 1 : Pyrolyse de l'éthanal – loi d'Arrhénius

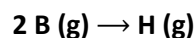
La réaction de décomposition $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ est une réaction d'ordre 2 par rapport au réactif. Elle est effectuée à volume constant. Sa constante de vitesse a été mesurée à différentes températures:

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

- Définir la vitesse globale de la réaction et l'exprimer en fonction des vitesses de formation et de disparition des espèces impliquées.
- Donner la loi de vitesse, justifier l'unité de la constante de vitesse.
- Définir et calculer le temps de demi-réaction à 700K pour une concentration initiale de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'éthanal.
- Donner la loi traduisant l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température.
- Déduire des résultats expérimentaux la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction

Exercice 2 : Dimérisation du buta-1,3-diène – méthode différentielle

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



Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène (B) est introduite dans un récipient de volume V constant, maintenu à la température constante $T = 326 \text{ K}$.

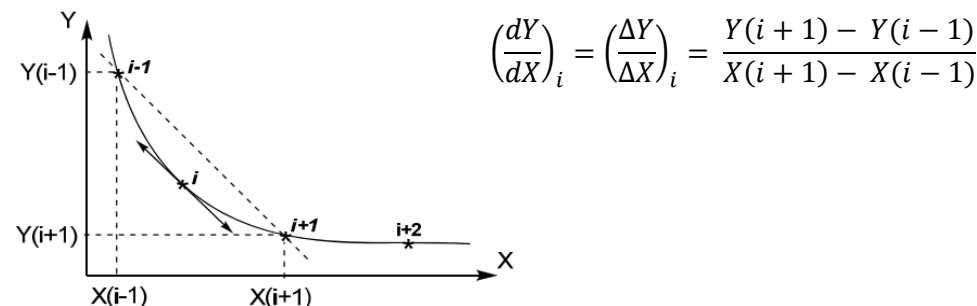
On mesure l'évolution de la concentration en butadiène B dans le récipient en fonction du temps :

t(s)	0	195	481	731	1040	1470	1980	2580	3300
[B] ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3,11	2,98	2,79	2,64	2,47	2,27	2,08	1,92	1,72

La loi de vitesse de cette réaction ne dépend que de la concentration en buta-1,3-diène (B).

- En utilisant la méthode différentielle, trouver l'ordre q de la réaction.

Méthode : pour déterminer une différentielle à partir d'un tableau de valeur (X,Y) :



- En utilisant la méthode intégrale :

- Vérifier que les résultats sont compatibles avec l'ordre q trouvé à la question 1.
- En déduire la valeur de la constante de vitesse à cette température

Exercice 3 : Saponification du méthanoate d'éthyle – méthode intégrale

On étudie la saponification du méthanoate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium à 25°C .

À $t = 0$, on part d'une solution à $0,01 \text{ mol/L}$ en soude et en ester.

On suit la réaction par un dosage acido-basique: à différents instants t, on prélève 10mL du milieu réactionnel qu'on plonge dans l'eau froide puis on dose la soude restante par une solution d'acide chlorhydrique à $0,005 \text{ mol/L}$. Les volumes équivalents obtenus sont les suivants:

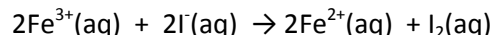
Temps (s)	0	180	240	300	360
V _{eq} (mL)	20	14,8	13,7	12,7	11,8

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction dont on étudie la cinétique (on précise que la réaction conduit à la formation d'un alcool et d'un ion carboxylate) et celle associée à la réaction de dosage.
- Pourquoi plonger l'échantillon dans l'eau froide? Quel est le nom de cette étape?

- Montrer que la réaction est d'ordre global 2. Comment trouver les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs?
- Calculer, en précisant les unités, la constante de vitesse à 25°C et le temps de demi-réaction.

Exercice 4 : Ordre initial d'une réaction – méthode des vitesses initiales

On oxyde une solution d'iodure de potassium KI par une solution de nitrate ferrique :



On réalise deux séries d'expériences à température constante. Pour chacune d'elles, on détermine la vitesse initiale par une méthode dite de « l'horloge à iode », non exposée ici.

Pour la première série, la concentration initiale en I^{-} est la même : $[\text{I}^{-}]_0 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$[\text{Fe}^{3+}] \text{ mol.L}^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$	$18,18 \cdot 10^{-3}$	$25,15 \cdot 10^{-3}$
$v_0 (\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,58 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$

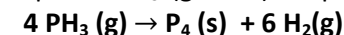
Pour la deuxième série, la concentration initiale en Fe^{3+} est la même : $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{I}^{-}] \text{ mol.L}^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$9,59 \cdot 10^{-3}$	$12,96 \cdot 10^{-3}$	$13,31 \cdot 10^{-3}$
$v_0 (\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,68 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$

- Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 .
- Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sa valeur ?
- Déterminer l'ordre partiel initial par rapport à I^{-} .
- Déterminer l'ordre partiel initial par rapport à Fe^{3+} .
- Déterminer la constante de vitesse de la réaction ainsi que son unité.

Exercice 5 : Réaction en phase gazeuse

La décomposition de l'hydru de phosphore PH_3 (gazeux) en phosphore solide procède selon l'équation:

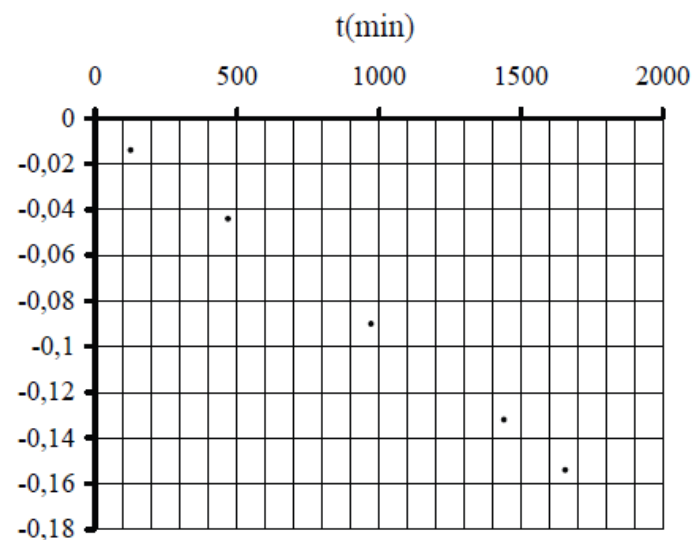


En vue d'étudier la cinétique de cette réaction, on introduit au temps $t = 0$ une quantité connue de PH_3 dans une enceinte initialement vide de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. On notera $p(t)$ la pression partielle en PH_3 à l'instant t . Tous les gaz sont supposés parfaits.

- Montrer que l'on a à chaque instant : $p(t) = 3 P(0) - 2 P(t)$.
- Etablir la relation liant $P(0)$, $p(t)$ et t en faisant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre.

Le tracé d'une fonction linéarisée correspondant à l'ordre 1 a été tracée ci-après à partir d'une série de mesures de $P(t)$ avec **$P(0) = 933 \text{ millibars}$** .

- Déterminer la constante de vitesse associée à la réaction.
- Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale de PH_3 se trouve réduite de moitié.
- Quelle est alors la pression à l'intérieur de l'enceinte ?



Exercice 6: Utilisation des temps de demi-réaction

Le monoxyde d'azote est un gaz produit notamment par les moteurs à explosion. Il est spontanément oxydé en dioxyde d'azote par le dioxygène de l'air. Les oxydes d'azote sont notamment responsables de la formation d'ozone troposphérique.

1. Donner les formules de Lewis du monoxyde d'azote, du dioxyde d'azote, et de l'ozone.

Nous allons étudier ici la réaction d'oxydation : $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_2\text{(g)}$

Pour cela, on effectue deux expériences :

On travaille tout d'abord avec une concentration initiale en monoxyde d'azote de $[\text{NO}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On utilise différentes concentrations en dioxygène, et on mesure les temps de demi-réaction. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

$[\text{O}_2]_0 (10^{-6} \text{ mol.L}^{-1})$	2	4	6	8	10
$t_{1/2} \text{ (s)}$	94,63	93,87	93,65	94,20	93,45

Dans une seconde expérience, on travaille avec les concentrations initiales suivantes :

$[\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NO}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure ensuite la concentration en monoxyde d'azote en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

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

2. Quel est l'intérêt de ces deux séries de mesures, avec les conditions initiales choisies ?

3. Montrez que les résultats expérimentaux de l'expérience 1 sont compatibles avec un ordre partiel 1 pour le dioxygène. Calculez la constante de vitesse apparente de la réaction.

4. A l'aide de la méthode intégrale, établissez une fonction linéaire du temps permettant de prouver un ordre partiel de 2 par rapport au monoxyde d'azote. Calculez la constante de vitesse apparente, dans ce cas.

5. En déduire la constante de la réaction.

Exercice 7 : Cinétique de dissolution de la silice biogénique dans l'eau (ENSTIM 2004)

La silice peut être incorporée par des organismes vivants, comme les diatomées ou les radiolaires. On parle alors de silice biogénique, SiO_2 ou BSi. Des études récentes ont montré que cette silice, d'origine semi-aquatique ou même terrestre, pouvait avoir un rôle important dans les cycles biogéochimiques. Quand la silice est incorporée dans les plantes, on parle de phytolithes. Ces phytolithes s'accumulent dans les estuaires des fleuves. On se propose d'étudier la cinétique de dissolution des phytolithes dans l'eau des fleuves.

Pour étudier la dissolution en laboratoire, on place une certaine quantité initiale $n_{B0} = 10^{-3} \text{ mol}$ de silice biogénique, dans un volume $V_0 = 1 \text{ L}$ d'eau. La silice biogénique se présente sous la forme de microcristaux que l'on suppose répartis de manière uniforme dans l'eau. On définit alors à l'instant t une concentration en silice biogénique par le rapport $\frac{n_B(t)}{V_0}$.

L'expérience est réalisée à 60°C , en bain-marie agitant, avec adjonction de chlorure de sodium à $0,7 \text{ mol/L}$ et en présence d'une solution tampon à $\text{pH}=8$. La silice biogénique va se dissoudre pour former de la silice DSi (H_4SiO_4) que l'on sait doser au cours du temps. L'équation de dissolution est : $\text{BSi} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DSi}$.

1. Pourquoi l'expérience est réalisée à une température de 60°C alors que dans les conditions naturelles, les eaux sont à moins de 20°C ?

La silice dissoute est dosée par une technique de spectrophotométrie assez délicate à mettre en oeuvre ici. On relève au cours du temps la concentration en mmol/L de silice dissoute DSi. Le tableau des relevés est donné ci-dessous.

Concentration en DSi (mmol.L^{-1})	0,014	0,026	0,040	0,066	0,097	0,127	0,156	0,184
$t \text{ (heures)}$	4	8	12	20	30	40	50	60

2. Etablir la loi d'évolution temporelle de la concentration en DSi dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en silice biogénique BSi restante. On appellera k la constante de vitesse.

3. Quelle courbe faut-il tracer en fonction du temps pour vérifier l'hypothèse d'un ordre 1 ?

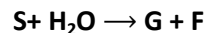
4. Par une régression linéaire ou par une méthode graphique, vérifier que la cinétique est bien d'ordre 1. En déduire la valeur de k .

5. Dans l'hypothèse où k suit la loi d'Arrhénius, exprimer la constante de vitesse k_2 à la température T_2 en fonction de la constante de vitesse k_1 à la température T_1 . Calculer alors

numériquement la constante de vitesse de la dissolution à température de 20°C. On donne l'énergie d'activation $E_a = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$; la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Conclure.

Exercice 8 : Polarimétrie : hydrolyse du saccharose

En solution aqueuse acide, le saccharose S s'hydrolyse totalement en donnant du glucose G et du fructose F selon la réaction :



On suit la réaction d'hydrolyse à un pH donné et à température constante en mesurant à différentes dates t l'angle de rotation α du plan de polarisation de la lumière. On note $[\alpha_{0S}]$, $[\alpha_{0G}]$ et $[\alpha_{0F}]$ les pouvoirs rotatoires spécifiques respectifs du saccharose, du glucose et du fructose. A la date $t=0$ on a : $[S]_0 = a_0$ et $[F]_0=[G]_0=0$.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

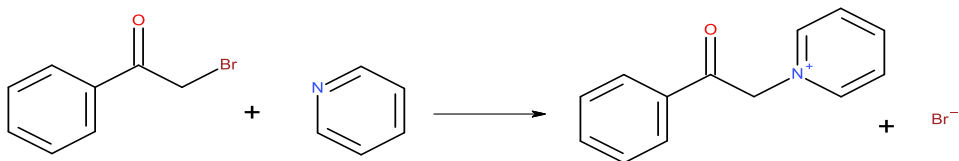
t(s)	0	400	1000	2000	4000	∞
α_t (°)	$\alpha_0=22,74$	18,10	12,51	5,72	-1,61	$\alpha_\infty=-7,20$

1. Intégrer la loi de vitesse sur l'intervalle de temps (0,t) en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S.

2. En déduire la relation : $\ln\left(\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -kt$, vérifier l'ordre 1 puis déterminer la constante de vitesse.

Exercice 9 : Conductimétrie d'une substitution

On étudie la réaction de substitution nucléophile de la pyridine sur un dérivé halogéné (le bromure de phénacyle) par conductimétrie.



Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 1,56g de pyridine et on complète à 100 mL avec du méthanol. Puis on pèse 0,20 g de bromure de phénacyle dans un erlenmeyer de 250 mL. On y verse alors les 100 mL de la solution de méthanol et on déclenche le chronomètre. Un suivi de la conductivité σ de la solution en fonction du temps donne :

t (min)	1	10	15	20	25	30	40	50	∞
σ (mS.m-1)	0,56	5,5	8,2	10,8	13,3	15,8	20,7	25,4	140

1. Calculer les concentrations initiales en réactifs. Quelle méthode utilise-t-on ?

2. Construire un tableau d'avancement de la réaction (état initial $t=0$, intermédiaire t et final $t=t_\infty$) puis déterminer l'expression de la conductivité $\sigma(t)$ et $\sigma(\infty)$ respectivement pour un instant t quelconque et pour l'état final.

3. Déterminer l'ordre partiel par rapport au chlorure de phénacyle.