

## Activité S1.6 : Cinétique II – Détermination d'un ordre de réaction

### Réaction à un seul réactif noté A

On applique directement les méthodes du cours avec  $v = k [A]^n$  :

- méthode différentielle, on étudie par régression linéaire  $\log(v)$  en fonction de  $\log([A])$  pour identifier  $\log(v) = \log(k) + n \times \log([A])$  et trouver la pente qui est égale à l'ordre entier ;
- méthode intégrale, on cherche à vérifier les ordres 0, 1 et 2 qui respectivement sont associés à des fonctions  $[A] = f(t)$ ,  $\ln[A] = f(t)$  ou  $1/[A] = f(t)$  qui sont des droites si l'ordre est vérifié ; on effectue les régressions linéaires de ces trois fonctions et on choisit celle dont le coefficient de corrélation  $r$  (ou de détermination  $r^2$ ) est le plus proche de 1 en valeur absolue ; normalement on en déduit l'ordre de la réaction étudiée.
- méthode du temps de demi-réaction, on regarde comment évolue le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  avec la concentration initiale du réactif A  $[A]_0$  ; pour l'ordre 0 il y a proportionnalité, pour l'ordre 1  $t_{1/2}$  est constant et pour l'ordre 2 il y a proportionnalité inverse.

### activité 6.1 Étude de la dissociation de $N_2O_5$

1°) On étudie la dissociation de  $N_2O_5$  en phase gazeuse d'ordre entier par rapport à  $N_2O_5$  :



Les valeurs du suivi d'une expérience sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

$[N_2O_5] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2,35	2,08	1,91	1,67	1,36	1,11	0,72	0,55
temps (s)	0	184	349	526	867	1198	1877	2315

- a°) Montrer que la réaction n'est pas d'ordre nul.
- b°) Vérifier si l'ordre de la réaction est 1 ou 2 par rapport  $N_2O_5$ .
- c°) Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.
- 2°) On réalise l'étude cinétique de la décomposition de  $N_2O_5$  à 45 °C mais cette fois en solution dans  $CCl_4$ . L'équation de réaction est inchangée. On veut savoir ce qu'il en est de la cinétique.

On a pu déterminer la vitesse  $v$  de la réaction en fonction de la concentration en  $N_2O_5$ .

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

- a°) Comment peut-on calculer la vitesse  $v$  ?
- b°) Déterminer par la méthode différentielle l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse dans ces conditions expérimentales.

## Réaction à plusieurs réactifs

On cherche à simplifier l'expression de la vitesse en étudiant les conditions initiales.

Il faut écrire la relation correspondant aux proportions stœchiométriques et en déduire si les réactifs introduits la respecte ou si l'un (ou plusieurs) des réactifs et (sont) en large excès.

On en déduit l'expression simplifiée de la vitesse qui ne doit plus dépendre que d'un seul des réactifs (noté A par exemple) :  $v = k_{app} [A]^n$ .

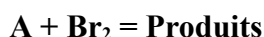
On applique les mêmes méthodes que pour le cas à 1 seul réactif.

### **activité 6.2 Cinétique de l'addition du dibrome sur les alcènes**

On étudie la cinétique de la réaction, supposée totale, en suivant l'évolution de la concentration en dibrome par spectrophotométrie.

On note  $[A]_0$  et  $[Br_2]_0$  les concentrations initiales en alcène et en dibrome.

L'équation bilan s'écrit :



1°) Dans une première expérience, on a  $[A]_0 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Br_2]_0 = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	1	5	10	20	40	60	120
$[Br_2]$ ( $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ )	300	296	280	262	229	175	133	60

Montrer que la réaction est d'ordre un par rapport au dibrome et déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse lors de cette expérience. Définir et calculer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

2°) Dans une deuxième expérience, réalisée à la même température avec comme concentrations initiales :  $[A]_0 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Br_2]_0 = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience précédente, mais le temps de demi-réaction a pour valeur  $t'_{1/2} = 25,6 \text{ min}$ .

En déduire l'ordre partiel par rapport à l'alcène, l'ordre total de la réaction et calculer la constante de vitesse.

### activité 6.3 Réaction de Diels-Alder

Par chromatographie en phase vapeur, on étudie l'évolution du système siège de la réaction :



On prépare deux solutions :

- solution A : on dissout 1,38 g de cyclopentadiène ( $C_5H_6$ ) dans 12,0 mL d'éthanoate d'éthyle ;
- solution B : on dissout 3,00 g de E-butanedioate de méthyle ( $C_6H_8O_4$ ) (usuellement appelé fumarate de diméthyle) dans 40,0 mL d'éthanoate d'éthyle.

À l'instant  $t = 0$ , les deux solutions sont mélangées, la température est maintenue à 25 °C.  
On obtient les résultats suivants :

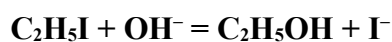
t (s)	800	1450	2500	2850	3300	3700	4300	6000	6800
[FDM] (mol.L <sup>-1</sup> )	0,293	0,240	0,186	0,174	0,159	0,149	0,136	0,108	0,098

- 1°) Dans quelles proportions sont introduits les réactifs ?
- 2°) Quel est l'ordre global de la réaction ? Calculer la constante de vitesse,  $[FDM]_0$  et  $t_{1/2}$ .

**N.B.** : Masses molaires atomiques en g.mol<sup>-1</sup> : C : 12,0 ; H : 1,0 ; O : 16,0.

### activité 6.4 Étude d'une réaction SN<sub>2</sub>

On étudie la réaction :



en partant de concentrations initiales identiques  $c_0$  en dérivé iodé et en ion hydroxyde.

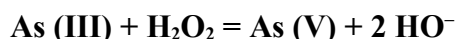
Les temps de demi-réaction, mesurés à 298 K pour différentes valeurs de  $c_0$  sont indiqués ci-dessous.

$c_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$t_{1/2}$ (min)	1110	445	220	150	110

- 1°) Démontrer en le justifiant que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du second ordre.
- 2°) Calculer la constante de vitesse à 298 K.
- 3°) Si on donne les incertitudes-type sur  $C_0$  et  $t_{1/2}$ , comment peut-on vérifier la compatibilité des valeurs.
- 4°) Soit les incertitudes-types :  $u(C_0)/C_0 = 1 \%$  et  $u(t_{1/2}) = 5$  min, utilisez python pour le vérifier.

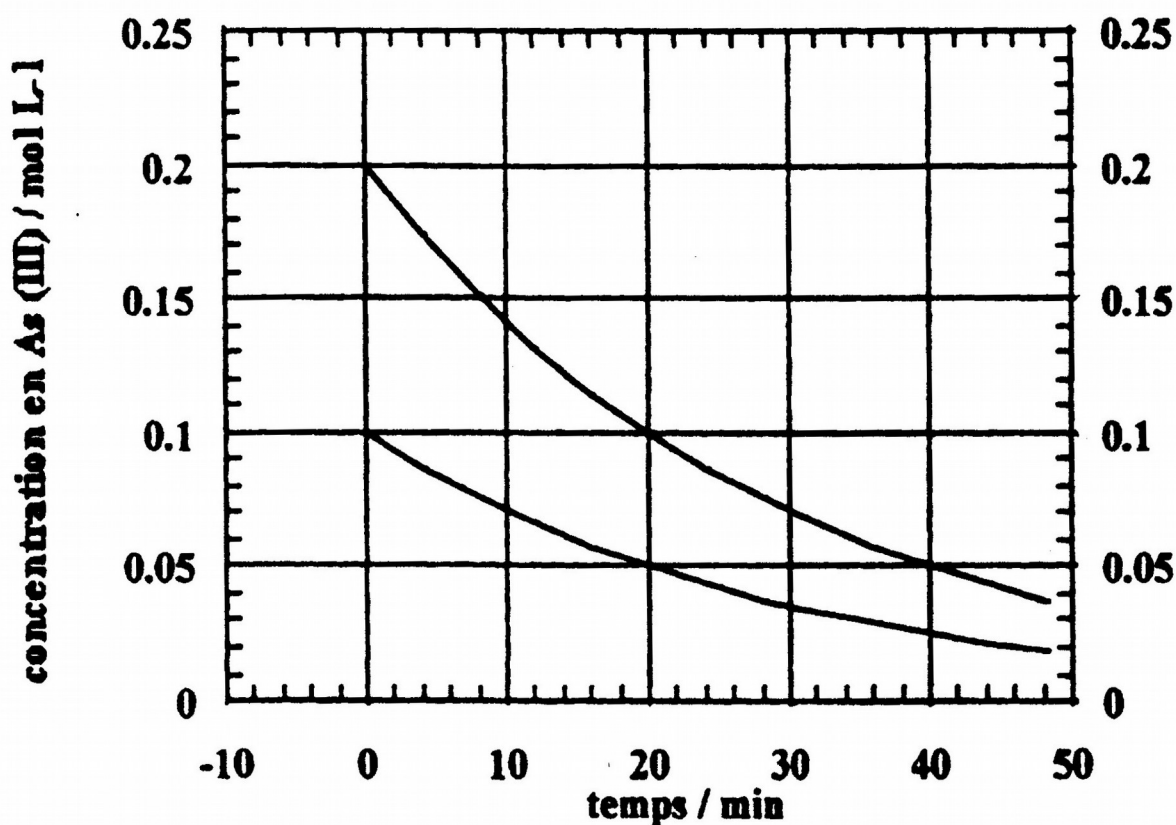
### activité 6.5 Cinétique de l'oxydation de As (III) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A 25 °C, on étudie la réaction d'oxydation de As (III) par le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



- On mesure la concentration de l'arsenic As (III) restant en solution en fonction du temps.
- On appelle  $k$  la constante de vitesse de la réaction de transformation de As (III) en As (V).
- On néglige la réaction inverse.
- On effectue deux expériences avec la même concentration en peroxyde d'hydrogène :
  - Expérience A : concentration initiale en arsenic  $[\text{As (III)}]_0 = C_{0a} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
  - Expérience B : concentration initiale en arsenic  $[\text{As (III)}]_0 = C_{0b} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- La concentration en peroxyde d'hydrogène est très grande devant  $C_{0a}$ .

1°) À l'aide du graphique ci-dessous, déterminer les vitesses initiales  $v_{0a}$  et  $v_{0b}$  pour les expériences A et B. On précise pour ôter toute ambiguïté que les deux tangentes aux courbes à l'origine coupent l'axe des temps au même instant  $t = 30 \text{ min}$ . Peut-on en déduire l'ordre partiel  $q$  de la réaction par rapport à la concentration de As (III).



2°) Déterminer les temps de demi-réaction dans les deux expériences. Est-ce compatible avec la valeur de l'ordre partiel  $q$  trouvée précédemment ?

3°) Si la concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est doublée, comment varie le temps de demi-réaction ?