



TD C5 | Chimie



Cinétique chimique

🏠 exercice sera corrigé en TD ;

❤️ exercice classique / important ; à maîtriser pour les concours ;

⚙️⚙️⚙️ niveau de difficulté de l'exercice.

Le cahier d'entraînement

Les exercices issus du cahier d'entraînement sont à retrouver :



Exercices pour s'entraîner la section 25, en entier !

Exercice 1 : Unité de la constante de vitesse



Soit une réaction avec un seul réactif. La réaction admet un ordre α .

- ① Pour $\alpha = 0$, déterminer l'unité dans le système international de la constante de vitesse k .
- ② Même question pour $\alpha = 1$.
- ③ Même question pour $\alpha = 2$.

Exercice 2 : Analyse de courbes

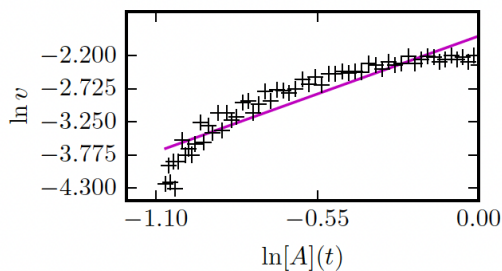


On simule numériquement des réactions du type $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightarrow \text{produits}$.

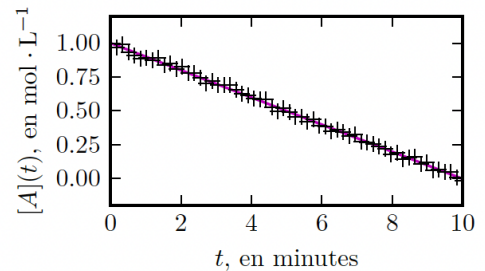
La concentration initiale en espèce A vaut toujours $[A]_0 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Elle est « mesurée » en continu au cours de la réaction et donne lieu aux courbes ci-dessous.

Que peut-on dire sur l'ordre de la réaction dans les différents cas ?

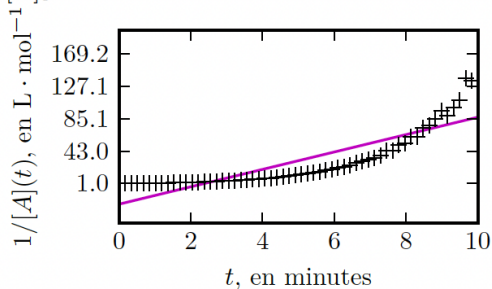
1 - B est le solvant.



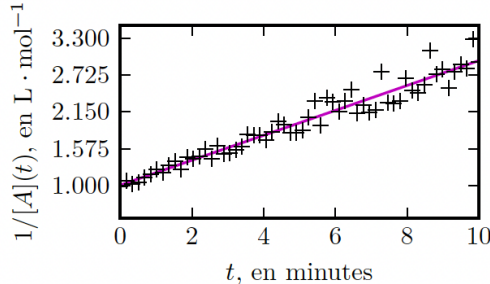
2 - $[B]_0 = [A]_0$.



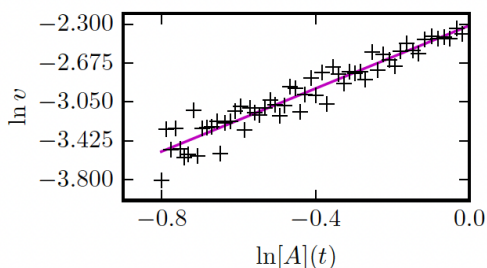
3 - $[B]_0 = 20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



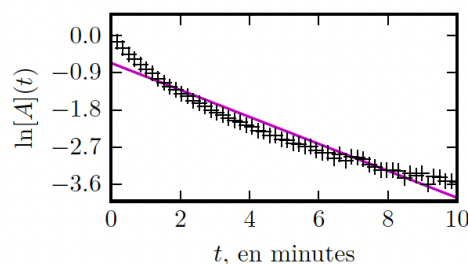
4 - B est le solvant.



5 - $[B]_0 = [A]_0$.



6 - Un système extérieur impose $[B]$ constante.

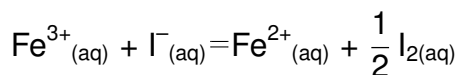


Exercice 3 : Cinétique en phase aqueuse



d'après M. Melzani

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, V_0 le volume totale de la solution (constant). On suppose que cette réaction admet un ordre.

① Traduire l'hypothèse "cette réaction admet un ordre" par une relation donnant la vitesse volumique.

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

| | | | | |
|------------------------------|------|------|-------|-------|
| $[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mol/L) | 1,42 | 7,51 | 17,31 | 24,21 |
| v_0 (mol/L/s) | 0,15 | 0,79 | 1,82 | 2,54 |

② Montrer qu'on a théoriquement une relation du type $\ln(v_0) = A + p \ln([\text{Fe}^{3+}]_0)$, où p est l'ordre partiel en Fe^{3+} , et A une constante pour la série d'expériences considérée.

③ 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 .

Une étude préalable (avec la méthode différentielle) indique que l'ordre partiel en Γ 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 $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol/L}$, à 25°C , mais avec différentes valeurs initiales pour $[\Gamma]$. On a à chaque fois $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\Gamma]_0$.

On détermine cette fois le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

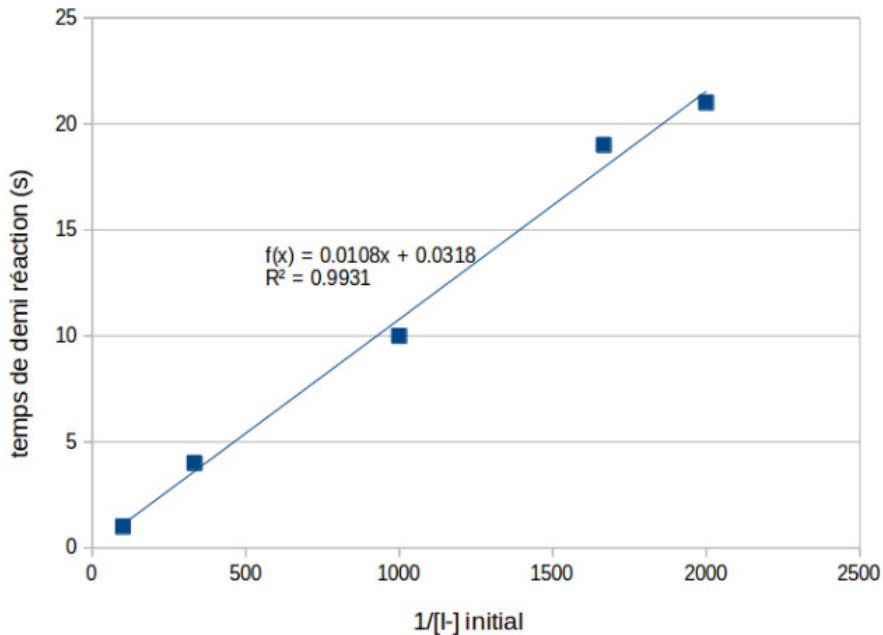
④ Quelle hypothèse peut-on effectuer suite au fait que $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$?

On écrit la vitesse de réaction sous la forme $v = k_0[I^-]^2$.

⑤ En déduire une équation différentielle portant sur $[I^-](t)$, puis l'expression de $[I^-](t)$.

⑥ En déduire l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k_0 et de $[I^-]_0$.

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



⑦ Conclure sur l'ordre partiel en I^- . En déduire également la valeur de la constante de vitesse k de la réaction.

Exercice 4 : Décomposition du peroxydisulfate



d'après E. Thibierge

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse, car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfates SO_4^{2-} , ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25 °C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à 80 °C.

| | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| t (min) | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| C (mmol L ⁻¹) | 10,0 | 7,80 | 6,05 | 4,72 | 3,68 | 2,86 |

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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

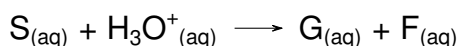
- ① Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxodisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
- ② Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à 80°C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25°C ?
- ③ Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
- ④ Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1 % ?
- ⑤ Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

Exercice 5 : Cinétique du saccharose



d'après E. Thibierge

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à $pH = 5,0$. Cette solution tampon permet à la concentration en ions H_3O^+ de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation :



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

| | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min) | 0 | 100 | 250 | 500 | 750 | 1000 |
| $[S]$ (mol L^{-1}) | 0,400 | 0,345 | 0,280 | 0,195 | 0,140 | 0,100 |

- ① En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S.
- ② Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} en précisant son unité.
- ③ Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur dans ces conditions.

Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à $pH = 3,8$, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente $k_{\text{app},0} = 2,22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

- ④ En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium H_3O^+ .
- ⑤ Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction et préciser son unité.