Exercices C5 : cinétique chimique

Exercice n°1 Décomposition de l'ion péroxodisulfate

Les ions péroxodisulfate **$S_2O_8^{2-}$** sont instables en solution car ils oxydent lentement **l'eau H_2O** en **dioxygène O_2.** Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition , on suit l'évolution de sa concentration au cours du temps à la température de 80°C. On obtient le tableau suivant :

t (min)	0	50	100	150	200	250
$[S_2O_8^{2-}]$ (mmol.L^{-1})	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

1. Ecrire l'équation de la réaction, sachant que l'on forme aussi des ions sulfates: SO_4^{2-} et H^+ (coefficients stoechiométriques entiers).
2. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1. (tracé ou régression linéaire).
3. Déterminer la valeur de la constante de vitesse. De quels paramètres dépend-elle ?
4. La conservation de cette solution se fait à 25°C. A cette température, la constante de vitesse vaut $7{,}54 \cdot 10^{-7}$ min^{-1}. Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1% ?

Exercice n°2 Décomposition du dioxyde d'azote

On considère la réaction de décomposition du dioxyde d'azote NO_2 en monoxyde d'azote et en dioxygène. Plusieurs expériences menées à 30°C, permettent de déterminer les temps de demi-réaction :

$t_{1/2}$(min)	2,0	5,0	8,0	12	15
$10^3 x[NO_2]_o$ (mol.L^{-1})	480	190	120	81	64

1. A l'aide des temps de demi-réaction, proposer une hypothèse quand à l'ordre de la réaction.
2. La vérifier (régression linéaire) et obtenir la valeur de la constante de vitesse de cette réaction.

Exercice n°3 (corrigé) Hydrolyse du 2bromo, méthyl2 propane

La réaction d'hydrolyse d'équation $(CH_3)_3CBr + H_2O = (CH_3)_3COH + HBr$ est réalisée dans un solvant constitué de 10 % d'eau et de 90 % de propanone en masse. Les résultats à 25°C sont les suivants :

t (en heures)	0	2	4	8	12	20	30	40
$[(CH_3)_3CBr]$(mol.L^{-1})	0,100	0,090	0,080	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

L'eau sera considérée comme étant en excès (et de concentration quasi-constante).Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $(CH_3)_3CBr$ et calculer la constante apparente de vitesse.

Correction :

ordre 1 : on trace $\ln[(CH_3)_3CBr]$ en fonction de t. On obtient une droite (iri = 0,999969 ≈ 1). a = -0,055436 = - k et b = -2,29618 k = 0,055436 h^{-1}.

Exercice n°4

On considère la réaction d'équation bilan : $2\ Fe^{3+}_{(aq)} + Sn^{2+}_{(aq)} = Sn^{4+}_{(aq)} + 2\ Fe^{2+}_{(aq)}$

La loi de vitesse s'écrit sous la forme : $v = k\,[Fe^{3+}]^{\alpha}\,[Sn^{2+}]^{\beta}$

1. On opère avec un large excès de Fe^{3+}. On constate alors que le temps de demi-réaction concernant la disparition des ions Sn^{2+} est indépendant de leur concentration initiale. Quelle est la valeur de β ? Justifier.

2. On opère avec un large excès de Sn^{2+} . On constate que, pour différentes concentrations C_0 en ions Fe^{3+}, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à C_0. Quelle est la valeur de α ? Justifier.

Exercice n°5 Dismutation des ions hypochlorites

En solution aqueuse, les ions hypochlorite ClO^- (principe actif de l'eau de Javel) peuvent se dismuter selon la réaction totale : $ClO^-_{(aq)} \rightarrow 1/3\ ClO_3^-{}_{(aq)} + 2/3\ Cl^-_{(aq)}$

À température ambiante, on mesure les temps de demi réactions suivants pour deux solutions d'ions hypochlorite de concentration initiale C_0.

C_0 (mol/L)	0,56	2,23
$t_{1/2}$ (semaines)	20	5

1. Donner, en justifiant, une hypothèse quand à l'ordre de la réaction (en utilisant les données du tableau).

2. On suppose que la vitesse de réaction notée v suit une loi cinétique d'ordre 2, dont la constante cinétique est notée k. On note C_0 la concentration initiale des ions hypochlorites. Donner l'expression de la loi de vitesse liant v, k et $[ClO^-]$.

3. Montrer que la concentration des ions hypochlorites dépend du temps *t* suivant la relation :

$$\frac{1}{[ClO^-]} - \frac{1}{C_0} = kt$$

4. On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration C_0 = 0,10 mol/L. A T = 343 K, la constante cinétique est k = $3{,}1.10^{-3}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$. Au bout de combien de temps, noté t_{30}, aura-t-on obtenu la disparition de 30% des ions hypochlorite à cette température ?

Exercice n°6

La constante de vitesse de la réaction: $2\ N_2O_{5(g)} \rightarrow 4\ NO_{2(g)} + O_{2(g)}$ double quand on passe de 22,50°C à 27,47°C.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Exercice n°7

A 37°C, un antibiotique A est métabolisé avec une constante de vitesse k égale à 3.10^{-5} s^{-1}.
L'efficacité d'un traitement par cet antibiotique implique de maintenir une concentration toujours supérieure à 2 mg par kg de poids corporel. Un patient dont le poids est de 70 kg absorbe à intervalle régulier des comprimés renfermant 400 mg de cet antibiotique.

1. A quel type de loi cinétique le métabolisme de l'antibiotique obéit-il ?

2. On suppose que la distribution du médicament est instantanée et uniforme dans tout l'organisme. Quel doit être l'intervalle maximum de temps entre deux prises de médicaments ? On exprimera les « concentrations » en mg par kg de poids corporel.

3. La constante de vitesse k est fonction de la température T selon la relation d'Arrhenius. Sachant que E_a = 116 kJ.mol^{-1}, que devient cet intervalle de temps pour un patient fébrile à 39°C ? R = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}.

Exercice n°8 (corrigé)

A 298 K, on mélange 100 mL d'une solution aqueuse d'ions cobalt(III) Co^{3+} , de concentration initiale de $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fer(II) Fe^{2+} , de concentration initiale de $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} . On étudie dans la suite la réaction d'oxydoréduction suivante :

$$Fe^{2+} + Co^{3+} = Fe^{3+} + Co^{2+}$$

Expérimentalement, on détermine la concentration molaire des ions Fe^{2+} à différentes dates :

t / *s*	20	40	60	80	100	120
$[Fe^{2+}]$ / *mol.L*$^{-1}$	$2{,}78.10^{-4}$	$1{,}92.10^{-4}$	$1{,}47.10^{-4}$	$1{,}19.10^{-4}$	$1{,}00.10^{-4}$	$0{,}86.10^{-4}$

1. Calculer la concentration initiale des réactifs dans le mélange.

2. Exprimer la vitesse de la réaction si les ordres partiels sont un par rapport à chaque réactif.

3. Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique global d'ordre 2. En déduire, à partir de d'un tracé ou par une régression linéaire, la valeur de la constante de vitesse k.

4. Calculer le temps de demi-réaction.

Correction :

1. **$[Co^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} et $[Fe^{2+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} .**

2. **$v = k.[Co^{3+}].[Fe^{2+}]$**

3. **Tracer la courbe $1/[Fe^{2+}]$ en fonction du temps t :**

y = 80,151x + 1996,6 r^2 = 0,99999 (c'est une droite, la loi est vérifiée).

La constante de vitesse k s'identifie à la pente de la droite : k = 80,15 mol^{-1}.L.s^{-1}.

4. $t_{1/2} = 1/(k.\ \lceil Fe^{2+} \rfloor_0) = 1/(80{,}15 \times 5.10^{-4}) = 24{,}95$ s = 24 s 57' = 25 s.

Extrait CCINP 2016

II.1. Concentration d'une eau oxygénée

L'eau oxygénée, aussi appelée peroxyde d'hydrogène, a pour formule H_2O_2. C'est une espèce chimique soluble dans l'eau sous forme moléculaire : en solution aqueuse, on la note $H_2O_{2(aq)}$.
On donne les numéros atomiques Z, nombres de masse A et masses molaires M suivants :

- pour l'hydrogène H : $Z_H = 1$, $A_H = 1$, $M_H = 1{,}01$ g.mol^{-1} ;
- pour l'oxygène O : $Z_O = 8$, $A_O = 16$, $M_O = 16{,}0$ g.mol^{-1}.

On donne également :

- masse du proton : $m_p = 1{,}673.10^{-27}$ kg ;
- masse du neutron : $m_n = 1{,}675.10^{-27}$ kg ;
- masse de l'électron : $m_e = 9{,}109.10^{-31}$ kg ;
- nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1} ;
- volume molaire d'un gaz à 20 °C et sous 1 bar : $V_m = 24{,}4$ L.mol^{-1} ;
- masse volumique de l'eau liquide, supposée incompressible et indilatable : $\mu_{eau} = 1{,}00.10^3$ kg.m^{-3}.

II.1.a. Donner, en justifiant, la composition précise (nombre et type de nucléons, nombre d'électrons) des atomes d'hydrogène et d'oxygène.

II.1.b. Écrire les configurations électroniques de ces deux atomes dans leurs états fondamentaux. Identifier leurs électrons de valence. En déduire les schémas de Lewis de l'hydrogène et de l'oxygène.

II.1.c. Déterminer les schémas de Lewis du dioxygène O_2, de l'eau H_2O et de l'eau oxygénée H_2O_2. Justifier, en prenant un exemple pour chaque atome, que les règles de l'octet et du duet sont vérifiées.

II.2. Décomposition de l'eau oxygénée

On s'intéresse à la décomposition de l'eau oxygénée

$$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \,. \qquad (4)$$

Cette réaction est lente et sa loi de vitesse est d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée H_2O_2. Une étude expérimentale permet de déterminer sa constante cinétique à 25 °C : $k = 2{,}01.10^{-3}$ SI.

On note $C(t)$ la concentration $\left[H_2O_{2(aq)}\right]$ en eau oxygénée à l'instant t.

À l'instant $t = 0$, la concentration en eau oxygénée est $C_0 = C(t = 0) = 1{,}00.10^3$ mol.m^{-3}.

II.2.a. Exprimer la vitesse de disparition de l'eau oxygénée en fonction de k et de $C(t)$. En déduire, par une analyse dimensionnelle, l'unité SI de k.

II.2.b. Déterminer l'équation différentielle à laquelle obéit la concentration $C(t)$.

II.2.c. En déduire la loi horaire $C(t)$ donnant l'évolution de la concentration en fonction du temps.

II.2.d. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette réaction. L'exprimer littéralement et faire l'application numérique.

II.2.e. Dans certaines notices, on lit qu'une eau oxygénée, en flacon jamais ouvert, est stable pendant douze mois. Commenter cette information.

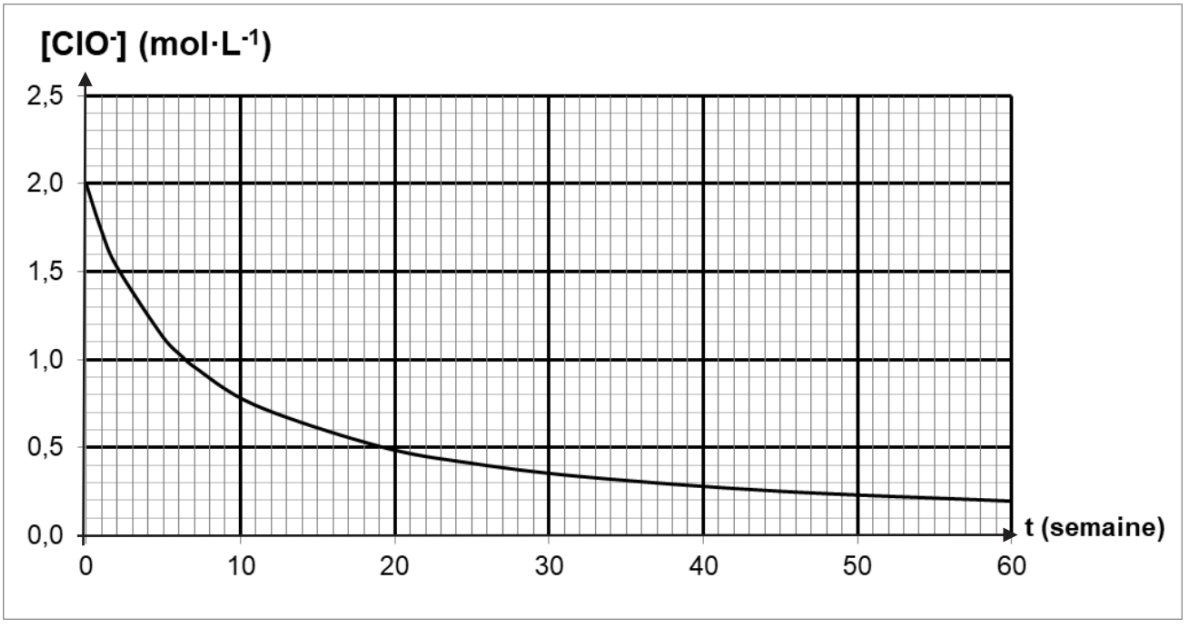
Extrait CCINP 2025

Un traitement de l'eau des piscines grâce aux ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ est aussi envisageable. Comme avec le traitement à l'oxygène actif, le principe actif n'est pas rémanent car $ClO^-_{(aq)}$ peut se décomposer d'après la réaction d'équation :

$$ClO^-_{(aq)} = Cl^-_{(aq)} + ½\ O_{2(g)}. \qquad (7)$$

Il faut sans cesse surveiller le taux de $ClO^-_{(aq)}$ et l'ajuster si nécessaire en utilisant, par exemple, des solutions d'eau de Javel.
La décomposition de l'ion hypochlorite est lente, de sorte que la concentration de l'ion hypochlorite dans les solutions commerciales d'eau de Javel diminue lentement au cours du temps.

La courbe de la **figure 6** représente l'évolution de la concentration en ion hypochlorite $[ClO^-]$ pour une solution de concentration initiale $[ClO^-]_0 = 2{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}$ maintenue à la température $\theta_1 = 30\ °C$.
L'unité utilisée pour l'axe des abscisses est la semaine.



Q66. Préciser la relation entre la vitesse v et la concentration en ion hypochlorite dans le cas d'une réaction d'ordre 2.

Q67. Montrer que les valeurs données dans le **tableau 1** sont en accord avec l'hypothèse d'une réaction de décomposition de l'ion hypochlorite d'ordre 2.

Q68. Formuler un conseil à donner aux utilisateurs quant aux conditions de stockage des solutions de traitement de l'eau, telles que celles à l'oxygène actif ou aux ions hypochlorite, afin d'allonger leur durée de conservation.

Le **tableau 1** donne les valeurs de la vitesse v à différentes dates :

t (semaine)	6,5	19,5
$[ClO^-]$ $(mol{\cdot}L^{-1})$	1	0,5
v $(mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}semaine^{-1})$	0,076	0,019