

TD11 : Cinétique chimique

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

- ▷ Relier la vitesse de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit : TLB1, ex5
- ▷ Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre : TLB1,5, ex1,2,3,5
- ▷ Déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée : TLB2,4,5, ex1,2
- ▷ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates par une méthode graphique : ex5
- ▷ Déterminer un ordre de réaction à l'aide des temps de demi-réaction : TLB3, ex2,3
- ▷ Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures : TLB4, ex3
- ▷ Déterminer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques : TLB5, ex2,5

1 Tester les bases

TLB1 : dismutation des ions hypobromite

La réaction d'équation $3\text{BrO}_{(aq)}^- = \text{BrO}_3^- + 2\text{Br}_{(aq)}^-$ admet un ordre, et a une constante de vitesse égale à $5,61 \times 10^{-2}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 25°C .

1. Exprimer les vitesses volumiques de formation des produits de la réaction et la vitesse volumique de disparition du réactif. Quel est le lien entre la vitesse volumique de réaction et ces vitesses ?
2. Quel est l'ordre de la réaction par rapport aux ions hypobromite BrO^- ? Écrire la loi de vitesse correspondante.
3. On part d'une solution contenant les ions BrO^- à la concentration $5,00 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le temps de demi-réaction.

TLB 2 : ordres à l'instant initial

Un expérimentateur étudie la cinétique de l'une des nombreuses transformations se déroulant dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion. Celle-ci a pour équation bilan : $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$.

Il fait plusieurs expériences à différentes concentrations initiales et détermine la vitesse initiale v_0 de la réaction :

Expérience	$[\text{NO}_2]_0$ (mol · L $^{-1}$)	$[\text{CO}]_0$ (mol · L $^{-1}$)	v_0 (mol · L $^{-1}$ · s $^{-1}$)
1	0,1	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$
2	0,1	0,4	$8 \cdot 10^{-2}$
3	0,2	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$

1. Déterminer les ordres partiels initiaux par rapport à chacun des réactifs.

2. Calculer la constante de vitesse k.

TLB 3 : dissociation du chlorure de sulfuryle

On étudie la réaction de dissociation du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 :



Le temps de demi-réaction a été mesuré pour différentes pressions initiales en SO_2Cl_2 :

P_0 (bar)	0,5	0,75	1	1,5	2,0
$t_{1/2}$ (min)	35	36	35	34	35

En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse.

TLB4 : réaction en phase gazeuse

La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation : $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$ est déterminée à différentes températures :

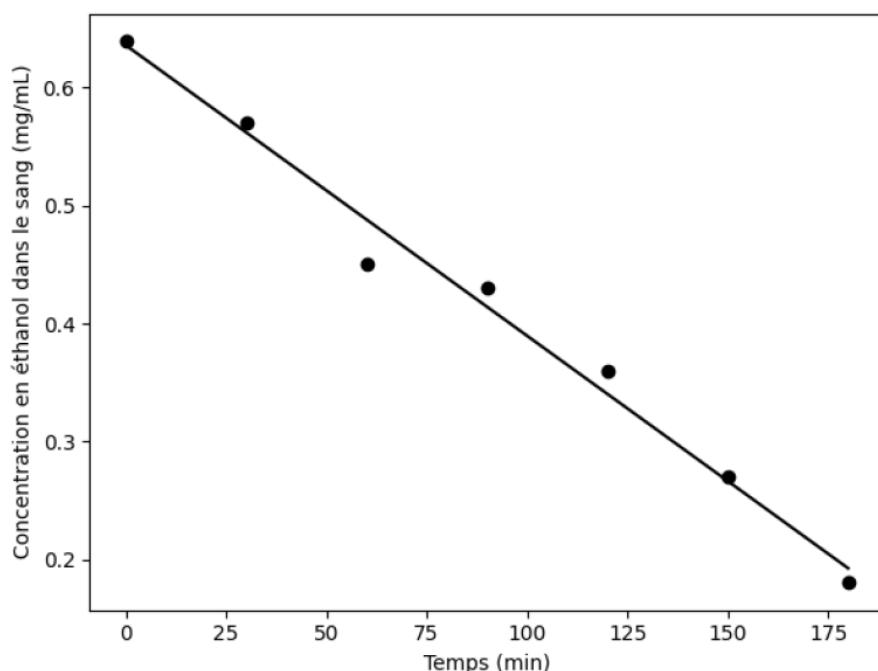
T (K)	600	650	700	750	800
$k (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0,028	0,22	1,3	6,0	23

1. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.
2. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 685K.

TLB5 : cinétique d'ordre 0

L'alcool contenu dans les boissons est l'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Il n'est pas transformé dans le tube digestif et passe dans le sang très rapidement après l'ingestion. L'alcool se répand dans l'organisme par la circulation sanguine et se concentre au niveau du cerveau, du foie, du coeur, des reins et des muscles. C'est dans le foie que la majeure partie (95% de la quantité d'alcool ingérée) est éliminée à une vitesse moyenne de 0,17 g par litre de sang et par heure. La métabolisation de l'éthanol dans le foie est principalement assurée par l'alcool déshydrogénase (ADH), qui intervient dans la conversion de l'éthanol en éthanal.

La cinétique d'absorption-élimination de l'éthanol dans le corps est complexe. Pour simplifier ce processus, on peut considérer que l'absorption de l'éthanol est très rapide devant la durée de dégradation de ce dernier (oxydation de l'éthanol en éthanal grâce à l'alcool déshydrogénase (ADH)). On cherche à déterminer la loi de vitesse de cette réaction d'élimination de l'éthanol. Pour cela, on mesure par des prélèvements successifs l'évolution de la concentration en éthanol dans le sang de huit personnes au cours du temps après qu'elles ont ingéré une certaine quantité d'éthanol. On effectue ensuite une moyenne des mesures. Seule une partie de la courbe est représentée ; on choisit arbitrairement $t = 0$ comme origine des temps. On obtient le graphique suivant (avec un coefficient de corrélation $r = -0,9924$) :



Temps (min)	0	30	60	90	120	150	180
Concentration en éthanol dans le sang (mg/mL)	0,64	0,57	0,45	0,43	0,36	0,27	0,18

Dans les conditions de l'expérience, la loi de vitesse peut s'écrire : $v = k_{app}[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^\alpha$ avec k_{app} une constante et α l'ordre partiel par rapport à l'éthanol. Le coefficient stœchiométrique de l'éthanol est de 1 dans l'équation de la réaction.

1. À l'aide de la représentation graphique fournie, déterminer la valeur de α . Une démonstration est attendue.
2. Calculer la valeur de la constante k_{app} dans les conditions de l'expérience.
3. Expliquer si la valeur obtenue précédemment est en accord avec la phrase présente dans le texte introductif du problème (« l'éthanol est éliminé à une vitesse moyenne de 0,17 g par litre de sang et par heure »).

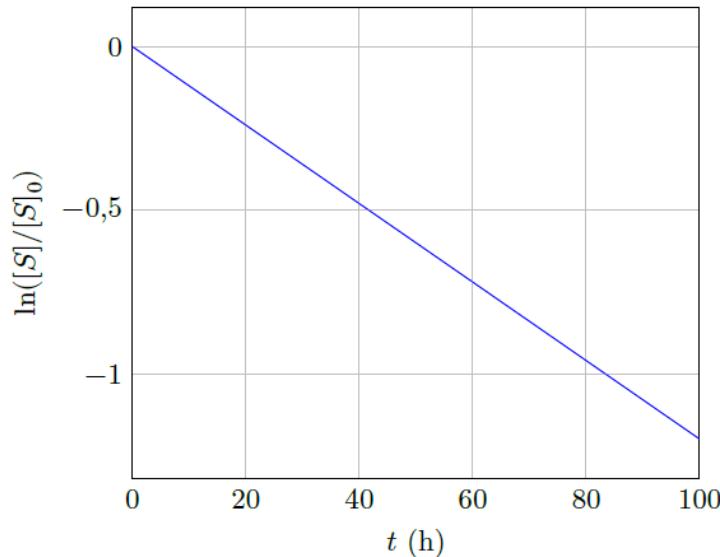
2 Exercices

Exercice 1 : étude cinétique de décomposition d'un substrat (CCS 2021)

On note k la constante de vitesse associée à la réaction d'hydrolyse du substrat S en produits P , $S \longrightarrow P$. On remarque que cette réaction peut être accélérée en ajoutant des enzymes. La réaction d'hydrolyse peut être modélisée par une cinétique d'ordre 1 par rapport au substrat S .

1. Donner la définition d'un catalyseur. Sur quelle grandeur thermodynamique a-t-il une action ?
2. Exprimer $[S](t)$ en fonction de la concentration initiale en substrat $[S]_0$, de k et de t .

La figure ci-dessous donne l'évolution de $\ln([S]/[S]_0)$ en fonction du temps.



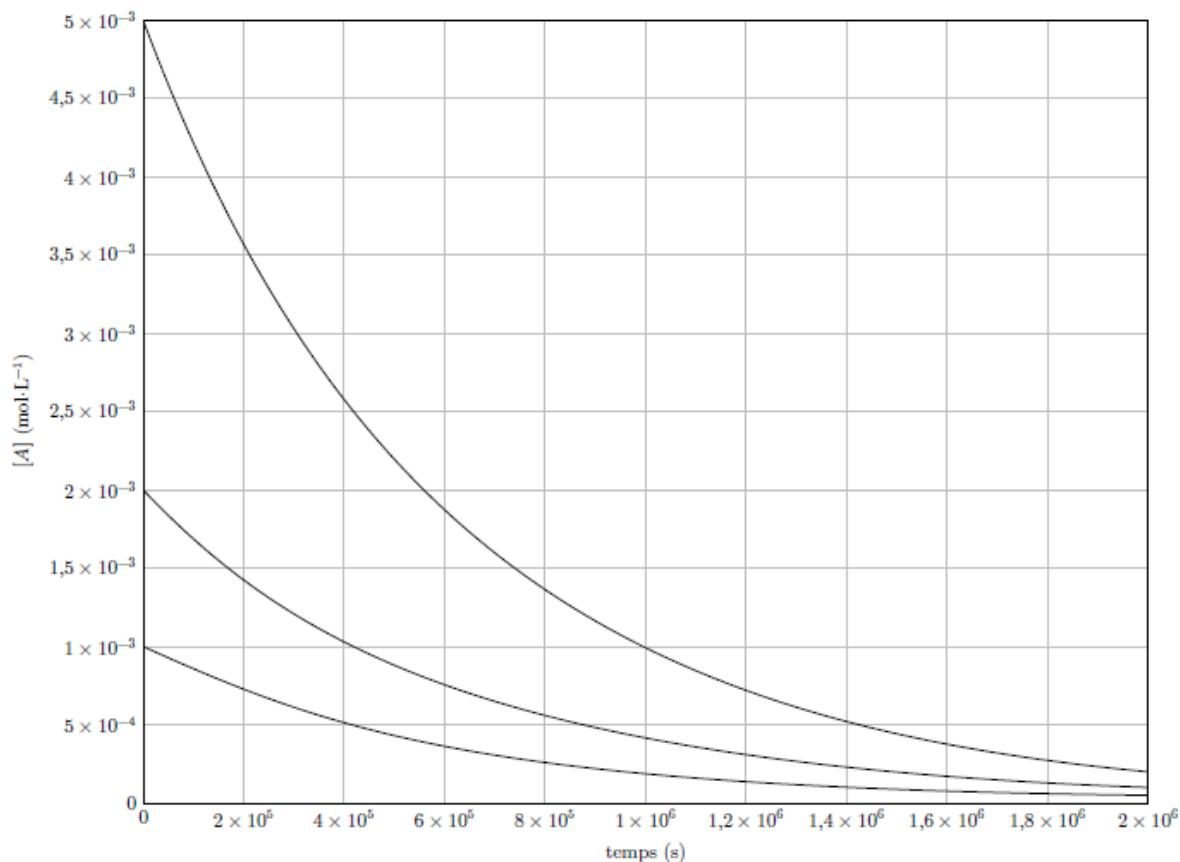
3. Déterminer graphiquement la valeur de k .
4. Rappeler la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Établir son expression en fonction de k et calculer sa valeur.
5. Relever le temps de demi-réaction sur la figure ci-dessus. Comparer ce résultat à celui de la question précédente.

Exercice 2 : étude cinétique de la décomposition des molécules de chloro-glycine (CCS 2019)

En 2012, en reproduisant les conditions d'exposition aux rayons ultra-violets solaires qui règnent sur Mars, l'université de Weber (Utah, États-unis) a étudié, en solution aqueuse, les réactions de formation d'acides α -aminés chlorés (chloro-glycine et chloro-alanine) à partir des ions hypochlorite (constituant issu de réactions de réduction des ions chlorate sur Mars) et d'acides α -aminés (glycine et alanine). Exposée aux rayons ultraviolets, la chloro-glycine (que nous désignons par $A_{(aq)}$ par la suite), par exemple, est un constituant instable.

Nous nous intéressons ici, à la température de 298 K, à la cinétique de la réaction de décomposition de ce constituant en solution aqueuse selon la réaction d'équation écrite formellement : $A_{(aq)} = \text{produits}_{(aq)}$.

Trois expériences ont été réalisées avec des concentrations en quantité de matière initiales $[A]_0$ valant $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'évolution temporelle de la concentration en A est représentée sur la figure ci-dessous :



1. Définir le temps de demi-réaction. L'estimer graphiquement pour chacune des

trois expériences. Que remarque-t-on ?

2. Cette réaction est une réaction avec ordre. Quel est la valeur de l'ordre de cette réaction ? Justifier la réponse.

3. On note k la constante de vitesse. Quelle est l'équation différentielle satisfaite par $[A]$?

4. Exprimer $[A]$ au cours du temps en fonction de la concentration initiale $[A]_0$, de la constante de vitesse et du temps.

5. Calculer la constante de vitesse k .

6. L'université de Weber a obtenu une valeur de k égale à $1,65 \times 10^{-6}$ SI. La valeur trouvée à la question précédente est-elle en bon accord avec cette valeur ?

Exercice 3 : décomposition de l'ozone en solution aqueuse

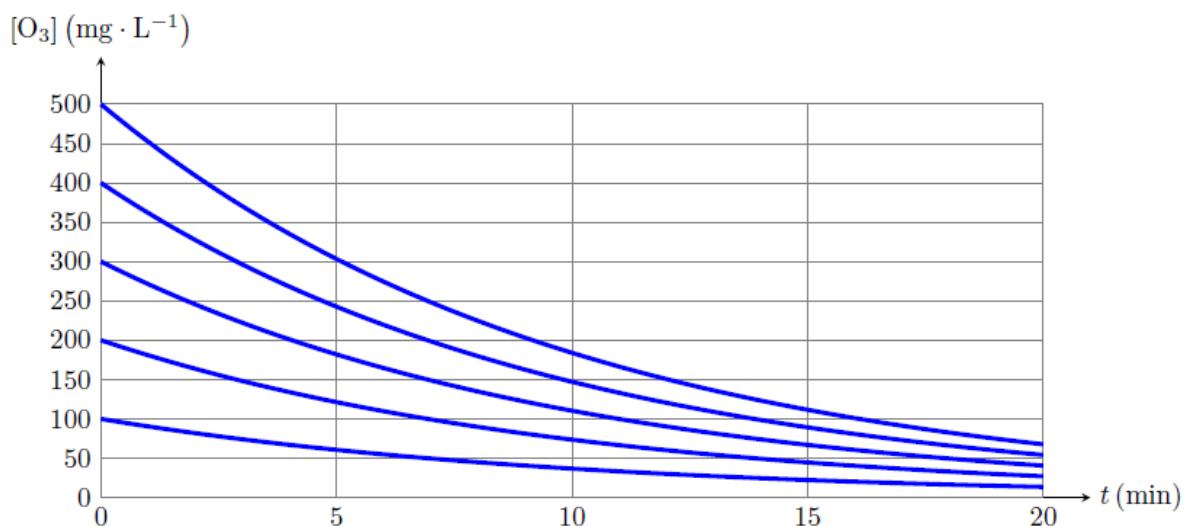
Lors de la préparation d'eau potable, l'ozone O_3 joue le rôle de désinfectant et dégrade les substances organiques. La cinétique de la dégradation de l'ozone, selon la réaction d'équation $O_{3(aq)} = \frac{3}{2}O_{2(aq)}$, est très sensible aux conditions opératoires et l'ordre par rapport à la réaction fait encore l'objet d'études.

Les questions suivantes se placent dans le cadre particulier d'une initiation de réaction par voie thermique. La réaction est supposée admettre un ordre α par rapport à l'ozone O_3 et tous les autres ordres partiels sont nuls. La constante de vitesse est notée k .

1. Si $\alpha = 1$, quelle est l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration d'ozone $[O_3]$? La résoudre. En déduire l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2. Mêmes choses si $\alpha = 2$.

Les résultats suivants sont obtenus, à la température $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et à $\text{pH} = 7,0$, pour diverses concentrations initiales en ozone dissous et en présence de charbon actif :



3. À partir des temps de demi-réaction, indiquer la valeur probable de α . En déduire, à la température T_1 , la valeur de la constante de vitesse $k(T_1)$,

4. À $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et à $\text{pH} = 7,0$, en l'absence de charbon actif, le temps de demi-réaction vaut 13,1 min. Indiquer alors le rôle du charbon actif.

5. À $T_2 = 30^\circ\text{C}$ et à $\text{pH} = 7,0$, en présence de charbon actif, la constante de vitesse vaut $k(T_2) = 0,18 \text{ min}^{-1}$. La constante des gaz parfaits est $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie d'activation est supposée indépendante de la température. Montrer qu'elle s'exprime selon la relation

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.$$

Faire l'application numérique.

Exercice 4 : dégradation photochimique d'un pesticide

Le thiabendazole, le diazinon et le diméthoate sont des pesticides très utilisés dans l'agriculture en Côte d'Ivoire. Pour limiter la pollution des eaux naturelles par ces composés, des processus de dégradation par voie photochimique ont été étudiés. L'étude cinétique de la photolyse de ces trois polluants a été menée à $\lambda = 254\text{nm}$, à 25°C .

Le processus de dégradation de chaque pesticide suit une cinétique d'ordre apparent 1, dont la constante de vitesse à 25°C est donnée ci-dessous :

	k_{app}
thiabendazole	$2,0 \times 10^{-3}$
diazinon	$9,4 \times 10^{-3}$
diméthoate	$6,9 \times 10^{-2}$

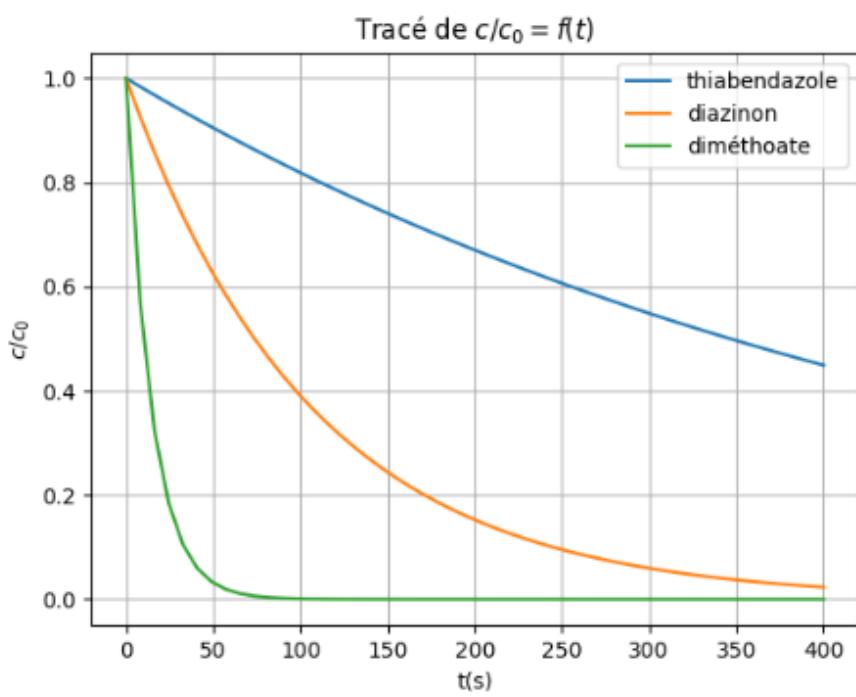
1. Établir l'équation horaire $\frac{c}{c_0} = f(t)$, où c_0 et c sont respectivement les concentrations du pesticide à l'instant $t = 0$ et à l'instant t .

2. Compléter le script Python ci-dessous, permettant de tracer la courbe $\frac{c}{c_0} = f(t)$:

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 kapp1, kapp2, kapp3 = .....
5
6 t = np.linspace(0,400,50)
7 c_sur_c0_1 = .....
8 c_sur_c0_2 = .....
9 c_sur_c0_3 = .....
10
11 plt.plot(.....)
12 plt.plot(.....)
13 plt.plot(.....)
14 plt.title('Tracé de $c/c_0=f(t)$')
15 plt.xlabel(.....)
16 plt.ylabel(.....)
17 plt.legend()
18 plt.grid()
19 plt.show()
```

Une fois le programme complété et exécuté, le graphique suivant s'affiche dans la console :



3. Déterminer graphiquement, puis par le calcul, le temps de demi-vie de chaque pesticide. Commenter.

Exercice 5 : cinétique d'ordre 2 (CCINP 2025)

Un traitement de l'eau des piscines grâce aux ions hypochlorite $\text{ClO}_{(aq)}^-$ est envisageable. Le principe actif n'est pas rémanent car $\text{ClO}_{(aq)}^-$ peut se décomposer d'après la réaction d'équation : $\text{ClO}_{(aq)}^- = \text{Cl}_{(aq)}^- + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$.

Il faut sans cesse surveiller le taux de $\text{ClO}_{(aq)}^-$ 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.

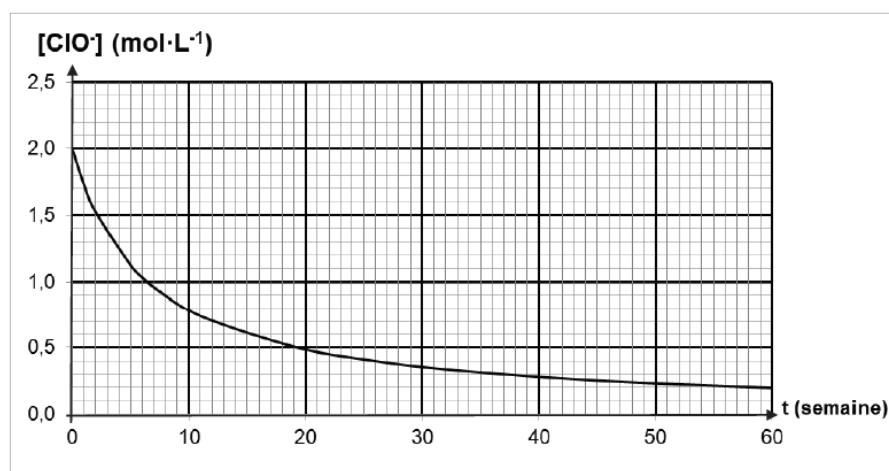


FIGURE 1 – Évolution de la concentration en ions hypochlorite au cours du temps

La courbe ci-dessus représente l'évolution de la concentration en ion hypochlorite $[ClO^-]$ pour une solution de concentration initiale $[ClO^-]_0 = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Donner l'expression de la vitesse volumique v de disparition de l'ion hypochlorite.
2. En expliquant votre démarche, calculer à l'aide du graphique (en moles par litre par semaine) la valeur de cette vitesse juste après la date $t = 0$ semaine.
3. Préciser, toujours à l'aide du graphique, comment évolue la valeur de la vitesse v au cours du temps. Expliquer qualitativement l'origine de cette évolution. Le tableau 1 donne les valeurs de la vitesse v à différentes dates :

t (semaine)	6,5	19,5
$[ClO^-]$ (mol·L ⁻¹)	1	0,5
v (mol·L ⁻¹ ·semaine ⁻¹)	0,076	0,019

Tableau 1 - Données expérimentales de vitesses de disparition de l'ion $ClO^-_{(aq)}$

4. Préciser la relation entre la vitesse v et la concentration en ion hypochlorite dans le cas d'une réaction d'ordre 2.
5. 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.
6. Formuler un conseil à donner aux utilisateurs quant aux conditions de stockage des solutions de traitement de l'eau, telles que celles aux ions hypochlorite, afin d'allonger leur durée de conservation.