



TD 13-Cinétique chimique

Compétences et capacités scientifiques mises en œuvre dans ce TD

- Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique
- Établir une loi de vitesse à partir d'un suivi temporel d'une grandeur
- Exprimer la loi de vitesse d'une réaction admettant un ordre et déterminer la constante de vitesse
- Évaluer l'ordre d'une réaction à l'aide de la méthode intégrale ou des temps de demi-réaction

| Parcours | Programme d'entraînement |
|----------|----------------------------|
| Facile | Exercices 1, 2, 3, 6 |
| Moyen | Exercices 2, 3, 4, 5, 6, 8 |
| Avancé | Exercices 3, 4, 5, 6, 7, 8 |

Exercice n° 1 : Manipulation des expressions de vitesse (★)

Considérons la réaction d'équation : $4 \text{ NH}_3 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ NO} + 6 \text{ H}_2\text{O}$

À 298K, on mesure la vitesse volumique de disparition de NH_3 : $v(\text{NH}_3) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- 1) Donner les diverses expressions de la vitesse volumique de la réaction en utilisant les dérivées des concentrations des divers réactifs et produits par rapport au temps.
- 2) Donner la valeur de la vitesse volumique de la réaction dans ces conditions expérimentales.

Exercice n° 2 : Réaction d'ordre 1(★)

La réaction de dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 a pour équation : $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)} \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$
 Elle admet un ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée et sa constante de vitesse est égale à $k = 0.03 \text{ min}^{-1}$ 25°C.

- 1) Établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en H_2O_2 .
- 2) Résoudre l'équation précédente sachant que la solution contient initialement H_2O_2 la concentration C_0 .
- 3) Exprimer puis calculer le temps de demi-réaction.
- 4) À quelle date 75 % de l'eau oxygénée s'est décomposé ? Comparer ce temps à $t_{1/2}$.
- 5) On donne les mesures expérimentales suivantes. Vérifier que ces résultats sont compatibles avec les résultats de la question 2.

| t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 35 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| [H_2O_2] $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $7,30 \times 10^{-2}$ | $5,25 \times 10^{-2}$ | $4,20 \times 10^{-2}$ | $2,35 \times 10^{-2}$ | $1,21 \times 10^{-2}$ | $0,90 \times 10^{-2}$ |

Exercice n° 3 : Réaction d'ordre 2 (★)

On étudie la réaction totale $2 \text{N}_2\text{O} = 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$, effectuée dans un réacteur de volume constant.

- 1) Donner l'expression de la vitesse volumique réaction en fonction de l'avancement volumique puis en fonction de dérivée de la concentration du réactif.

On suppose que la réaction est d'ordre 2. On notera $[\text{N}_2\text{O}]_0 = C_0$ la concentration du réactif à l'état initial.

- 2) Exprimer la loi de vitesse de la réaction.
 3) Établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en N_2O .
 4) Résoudre l'équation précédente sachant que la solution contient initialement N_2O la concentration C_0 .
 5) Exprimer le temps de demi réaction $t_{1/2}$
 6) On dispose des données de $[\text{N}_2\text{O}]$ en fonction du temps. Vérifier que cette réaction est bien d'ordre 2, déterminer k .

| t(s) | 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|---|----|------|------|------|-------|-------|-------|
| [\text{N}_2\text{O}] (mmol.L⁻¹) | 10 | 4.18 | 2.23 | 1.27 | 0.876 | 0.672 | 0.458 |

Exercice n° 4 : Détermination d'un ordre par la méthode des $t_{1/2}$ (★★)

Soit la réaction totale des ions hydroxydes HO^- sur le bromoéthane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, noté A, en solution aqueuse à 25°C : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{Br}_{(\text{aq})}^-$.

Cette réaction admet un ordre. On notera k la constante de vitesse et p_1 et p_2 les ordres partiels par rapport aux réactifs. On réalise plusieurs expériences. Pour chaque expérience, on évalue le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale $[\text{A}]_0$. Les réactifs sont toujours introduits en quantité égale.

| [\text{A}]₀ (mol.L⁻¹) | 10 | 25 | 50 | 75 | 100 |
|--|------|-----|-----|-----|-----|
| $t_{1/2}$ (min) | 1110 | 440 | 220 | 150 | 110 |

- 1) Commenter les conditions initiales.
 2) Simplifier alors l'expression de la loi de vitesse en fonction de k , $[\text{A}]$, p_1 et p_2 .
 3) Montrer que les mesures sont compatibles avec une réaction d'ordre 2.

Exercice n° 5 : Oxydation du monoxyde d'azote (★★)

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation : $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$.

On suppose que la vitesse se met sous la forme $v = k[\text{NO}]^p [\text{O}_2]^q$

Pour déterminer les ordres partiels p et q , et la constante de vitesse de la réaction, on effectue deux séries de mesures.

1^{ère} série :

En présence d'un large excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote ; on examine la variation de la concentration en monoxyde d'azote en fonction du temps.

$$[\text{O}_2](0) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{NO}](0) = 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

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

2^{ème} série :

En présence d'un large excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène ; on examine la variation de la concentration en dioxygène en fonction du temps.

$$[\text{NO}](0) = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{O}_2](0) = 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

| Temps (s) | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 240 | 360 |
|--|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{O}_2]$ ($10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) | 9,3 | 8,6 | 8 | 6,4 | 4,1 | 1,7 | 0,7 |

- 1) Comparer les concentrations initiales pour chaque série de mesure et conclure quant à la méthode utilisée.
- 2) Exprimer dans ces conditions la loi de vitesse pour chaque série de mesure.
- 3) Montrer que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 2 pour NO et un ordre 1 pour O_2 . Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les 2 séries de mesures et la constante de vitesse de réaction.

Exercice n° 6 : Durée d'action d'un antibiotique (★★)

À 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 intervalles réguliers des comprimés renfermant 400 mg de cet antibiotique.

- 1) À l'aide d'une analyse dimensionnelle, déterminer l'ordre de la réaction.
- 2) Établir la loi cinétique $[A](t)$ à laquelle obéit la concentration de l'antibiotique.
- 3) Quel doit être l'intervalle maximum de temps entre deux prises de médicaments ?
- 4) Que devient cet intervalle de temps pour un patient fébrile à 39°C ? La constante de vitesse est alors égale à 4.10^{-5} s^{-1} .
- 5) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction de dégradation métabolique de l'antibiotique ?

Exercice n° 7 : Dégazage du Coca-Cola (★★★)

Dans le Coca-Cola, il y a du dioxyde de carbone. Le dégazage du Coca-Cola n'est pas instantané. On s'intéresse ici à la cinétique de dégazage d'une solution qui contient du CO_2 .

Le mode opératoire suivi est le suivant :

Un volume de 512 mL de CO_2 gazeux a été dissous dans une bouteille d'eau. Celle-ci est débouchée au temps $t = 0$. La température et la pression sont constantes.

- Pendant l'intervalle de $t = 0$ à 2 jours, on recueille 256 mL de CO_2 gazeux.
- De $t = 2$ à 4 jours, on recueille 128 mL.
- De $t = 4$ à 6 jours, on recueille 64 mL.

- 1) Commenter les mesures effectuées. En déduire l'ordre de la réaction.
- 2) Calculer la constante de vitesse *k*.
- 3) Estimer la durée d'un dégazage d'une solution qui contient du CO_2 gazeux.

Exercice n° 8 : L'âge d'Ötzi (Résolution de problème)

Document n° 1 : Désintégration radioactive

La désintégration radioactive est un processus qui obéit à une cinétique d'ordre 1. On appelle activité A le nombre de désintégration par seconde d'un échantillon composé de N noyaux radioactifs telle que $A = -\frac{dN}{dt}$.

Elle s'exprime en becquerel : 1 Bq = 1 désintégration par seconde.

La période T d'un radioélément correspond au temps de demi-réaction.

Document n° 2 : D'après une publication du CEA Clefs CEA n°14 automne 1989

Isotope radioactif du carbone, le « carbone 14 » noté ^{14}C est formé continuellement dans la haute atmosphère. Il est très réactif et donne rapidement du « gaz carbonique » (dioxyde de carbone) qui, en quelques mois, se mélange avec l'ensemble du gaz carbonique de notre atmosphère. Il sera donc assimilé par les plantes au même titre que le gaz carbonique produit avec du carbone stable (les isotopes ^{12}C et ^{13}C). On le retrouvera donc comme constituant de la matière organique des animaux herbivores et carnivores. [...]

Vers 1950, le chimiste américain W Libby a démontré [...] que tous les êtres vivants sont caractérisés par le même rapport du nombre de noyaux de ^{14}C au nombre de noyaux de ^{12}C : $N(^{14}\text{C}) / N(^{12}\text{C})$. En conséquence, un gramme de carbone pur extrait d'un être vivant présente une activité due au ^{14}C , voisine de 13,6 désintégrations par minute, ce qui correspond à « un âge zéro ». Dans un animal ou un végétal mort (tronc d'arbre, coquille fossile, os... trouvé dans une grotte), le ^{14}C « assimilé » par l'animal ou la plante quand il était vivant, décroît exponentiellement en fonction du temps du fait de sa radioactivité à partir de l'instant de sa mort. La comparaison de cette activité résiduelle aux 13,6 désintégrations par minute (*) fournit directement l'âge de l'échantillon fossile [...].

J.C Duplessy et C. Laj

(*) On suppose que la valeur 13,6 désintégrations par minute, pour un organisme vivant, est restée constante au cours des derniers millénaires.

Document n° 3 : Découverte d'Ötzi

En septembre 1991, un touriste découvre Ötzi, un être humain momifié naturellement, dans les Alpes Italiennes, à 3210 m d'altitude. Une activité de 0,121 Bq pour 1 gramme de carbone a été mesurée.



Dater la mort d'Ötzi.

Données : Pour le carbone 14, $T = 5730$ ans