

Cinétique chimique

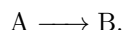
Prérequis

Avancement. Spectrophotométrie. Catalyse. Équations différentielles.

Vitesse de réaction et notion d'ordre

Entraînement 1.1 — Constante de vitesse.

On considère une transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



On suppose que la réaction admet un ordre, on note k la constante de vitesse et v la vitesse volumique de réaction.

a) On suppose que k s'exprime en s^{-1} .

Parmi ces relations fausses laquelle a au moins le mérite d'être homogène ?

(a) $v = k \times [B]$

(b) $v = k^2 \times [A]$

(c) $v = \frac{k}{[A]}$

(d) $v = \ln(k) \times [A]$

.....

b) La constante k s'exprime en $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Quel est l'ordre probable de la réaction ?

(a) 0

(b) $\frac{1}{2}$

(c) 2

(d) 3

.....

L'unité de k s'écrit $\text{mol}^\alpha \cdot \text{L}^\beta \cdot \text{s}^\gamma$.

c) Quelle est la valeur de γ quel que soit l'ordre de la réaction ?

(a) 0

(b) 1

(c) -1

(d) 2

.....

d) Quelle est la valeur de α si l'ordre de la réaction est 2 ?

(a) 0

(b) 1

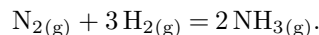
(c) -1

(d) 2

.....

Entraînement 1.2 — Exprimer des vitesses de réaction.

On considère l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac NH_3 à partir du diazote N_2 et du dihydrogène H_2 , en phase gazeuse :



a) Exprimer la vitesse volumique de formation du produit en fonction de sa concentration.

(a) $v_{\text{form}}(\text{NH}_3) = + \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$

(c) $v_{\text{form}}(\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$

(b) $v_{\text{form}}(\text{NH}_3) = - \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$

(d) $v_{\text{form}}(\text{NH}_3) = 2 \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$

.....

b) Exprimer la vitesse volumique de disparition de H_2 en fonction de sa concentration.

(a) $v_{\text{disp}}(\text{H}_2) = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$

(c) $v_{\text{disp}}(\text{H}_2) = 3 \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$

(b) $v_{\text{disp}}(\text{H}_2) = - \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$

(d) $v_{\text{disp}}(\text{H}_2) = -3 \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$

.....

c) Choisir les bonnes réponses parmi les propositions suivantes définissant la vitesse volumique v de réaction.

(a) $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$

(c) $v = - \frac{d[\text{N}_2]}{dt}$

(b) $v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$

(d) $v = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$

.....

d) Exprimer la vitesse de disparition des réactifs et la vitesse de formation du produit en fonction de la vitesse volumique v de réaction.

(a) $\frac{1}{2}v ; v ; v$

(c) $v ; 3v ; 2v$

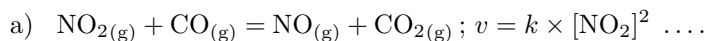
(b) $v ; -3v ; -2v$

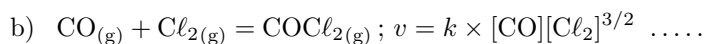
(d) $v ; -v ; -v$

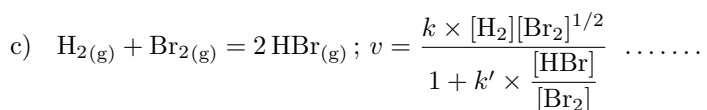
.....

Entraînement 1.3 — Notion d'ordre.

Indiquer si les réactions suivantes possèdent un ordre global et si oui préciser sa valeur.







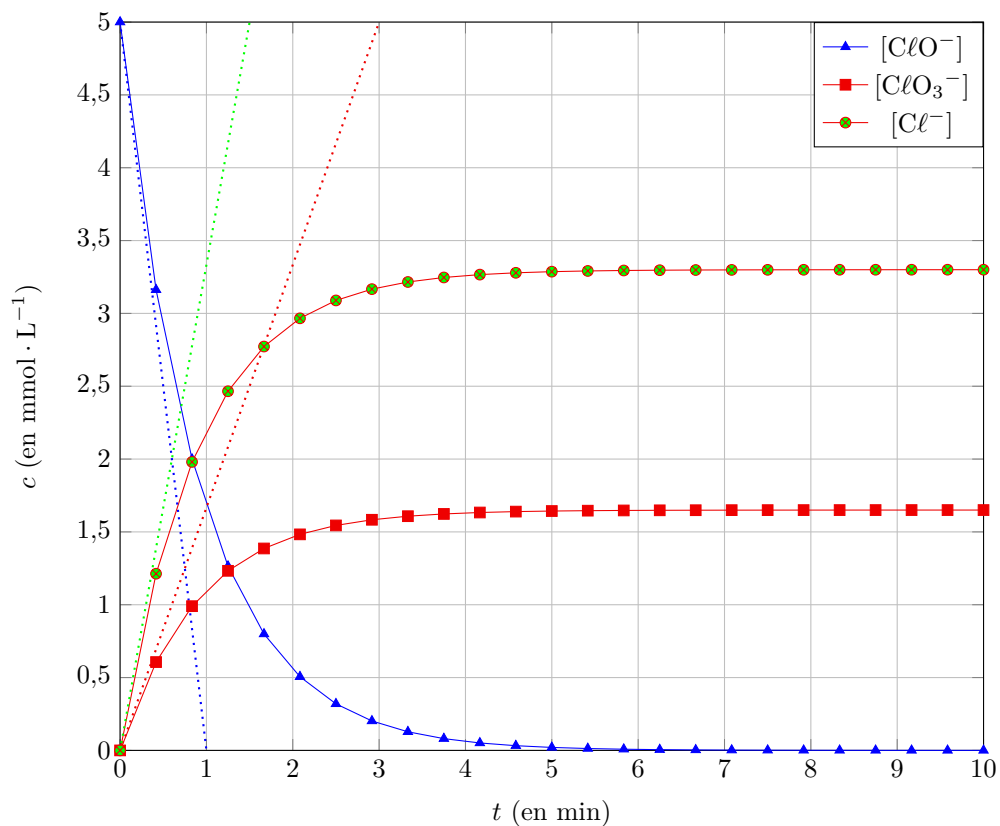
Entraînement 1.4 — Déterminer graphiquement des vitesses.



On considère la transformation chimique d'équation suivante :



Le profil de concentration des réactifs et des produits est présenté ci-dessous :



Déterminer graphiquement, à l'instant $t = 0 \text{ min}$:

a) la vitesse de disparition des ions hypochlorite ClO^-

b) la vitesse de formation des ions chlorate ClO_3^-

c) la vitesse de formation des ions chlorures Cl^-

d) la vitesse de réaction v

Autour de la loi d'Arrhenius

La constante de vitesse k d'une réaction est donnée par la relation d'Arrhenius :

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (*)$$

où A est le facteur de fréquence indépendant de la température, E_a l'énergie d'activation de la transformation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

Entraînement 1.5 — Exploiter la loi d'Arrhenius.



a) À l'aide de (*), exprimer E_a en fonction de k , A , R et T

La valeur de k double entre $T_1 = 25^\circ\text{C}$ et $T_2 = 35^\circ\text{C}$.

b) Déterminer la valeur de E_a

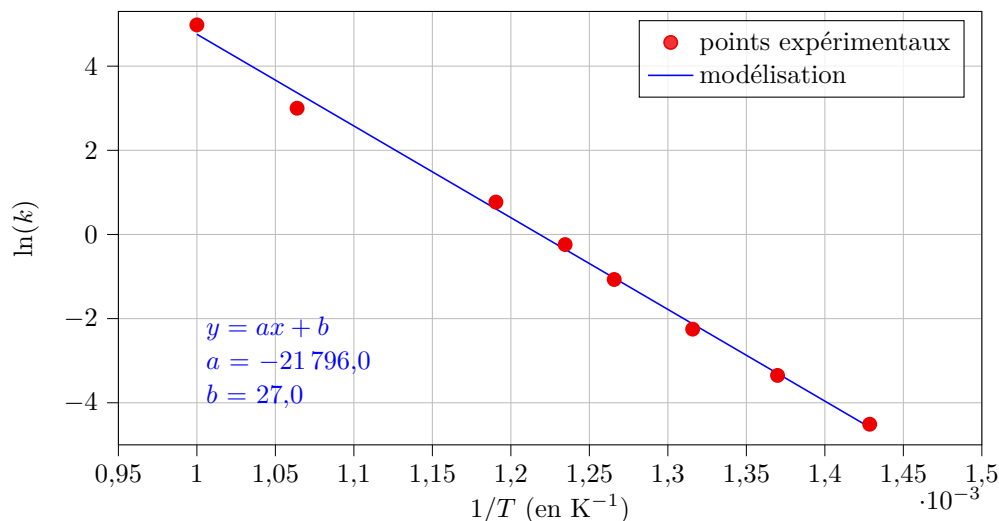
Entraînement 1.6 — Exploiter la loi d'Arrhenius linéarisée.



Dans cet entraînement, la constante de vitesse k est exprimée en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

a) À l'aide de (*), exprimer $\ln(k)$ en fonction de E_a , A , R et T

On considère la régression linéaire ci-dessous.

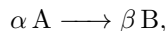


b) À l'aide cette régression, déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a

c) À l'aide cette régression, déterminer la valeur du facteur de fréquence A

Autour des réactions admettant un ordre

On considère une transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



où A et B sont des composés chimiques et où α et β sont les coefficients stoechiométriques correspondants.

La constante de vitesse de la réaction est notée k .



Entraînement 1.7 — Établir une loi d'ordre 0.



- a) Donner l'expression de v la vitesse volumique de réaction en fonction de $[A]$.

.....

- b) La réaction est supposée d'ordre 0 par rapport à A. Quelle est l'autre expression de v ?

.....

- c) En déduire, par intégration, la concentration $[A]$ en fonction du temps.

On notera $[A]_0$ la concentration initiale.

.....



Entraînement 1.8 — Établir une loi d'ordre 1.



- a) La réaction est supposée d'ordre 1 par rapport à A. Quelle est l'autre expression de v ?

.....

- b) En déduire, par intégration, la concentration $[A]$ en fonction du temps.

On notera $[A]_0$ la concentration initiale.

.....



Entraînement 1.9 — Établir une loi d'ordre 2.



- a) La réaction est supposée d'ordre 2 par rapport à A. Quelle est l'autre expression de v ?

.....

- b) En déduire, par intégration, l'expression de $\frac{1}{[A]}$ en fonction du temps.

On notera $[A]_0$ la concentration initiale.

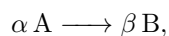
.....

- c) En déduire l'expression de $[A]$ en fonction du temps.

.....

**Entraînement 1.10 — Exprimer un temps de demi-réaction.**

On considère une transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



où A et B sont des composés chimiques et où α et β sont les coefficients stœchiométriques correspondants.

On appelle *temps de demi-réaction* et on note $t_{1/2}$, le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée. On note $[A]_0$ la concentration initiale en A.

Exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour chaque expression de $[A]$:

a) $[A] = [A]_0 - \alpha kt$

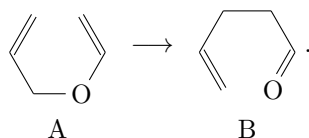
b) $[A] = [A]_0 \times \exp(-\alpha kt)$

c) $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$

Détermination expérimentale d'ordre

Entraînement 1.11 — Appliquer la méthode du temps de demi-réaction.

On considère la réaction d'isomérisation ci-dessous dont on a mesuré le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en réactif :



$[A]_0$ (en mol · L ⁻¹)	2,66	3,24	4,03	4,87
$t_{1/2}$ (en s)	877	876	878	877

On rappelle ci-dessous les expressions des temps de demi-réaction pour des réactions d'ordre 0, 1 ou 2.

Ordre	0	1	2
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln(2)}{k}$	$\frac{1}{[A]_0 k}$

a) Déterminer l'ordre de la réaction

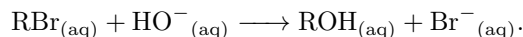
b) Calculer la constante de vitesse

Entraînement 1.12 — Appliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre.



On étudie dans cet entraînement la réaction de transformation du 1-bromo-2-méthylpropane (noté RBr) en 2-méthylpropan-1-ol (noté ROH) par l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse.

L'équation associée à cette réaction, de constante de vitesse k , est :



Pour étudier sa cinétique, on mesure la concentration en réactif [RBr] au cours du temps, au cours d'une expérience pour laquelle la concentration initiale en ions hydroxyde est $[\text{OH}^{-}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Temps t (en min)	0	20	70	140	280
Concentration c (en 10^{-3} mol/L)	1,00	0,80	0,50	0,25	0,06

a) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à l'aide du tableau.

(a) $t_{1/2} = 20 \text{ min}$

(c) $t_{1/2} = 140 \text{ min}$

(b) $t_{1/2} = 70 \text{ min}$

(d) $t_{1/2} = 280 \text{ min}$

.....

b) On suppose que l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs est de 1.

La loi de vitesse peut s'écrire (*plusieurs réponses sont possibles*) :

(a) $v = k[\text{RBr}][\text{HO}^{-}]$

(c) $v = k_{\text{app}}[\text{RBr}]$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^{-}]_0$

(b) $v = k_{\text{app}}[\text{HO}^{-}]$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{RBr}]_0$

(d) $v = k[\text{RBr}]^2$

.....

c) Indiquer le graphique à tracer pour déterminer la valeur de la constante apparente k_{app} .

(a) [RBr] en fonction du temps

(b) $\ln ([\text{RBr}])$ en fonction du temps

(c) $\frac{1}{[\text{RBr}]}$ en fonction du temps

(d) $\exp ([\text{RBr}])$ en fonction du temps

.....

d) On trouve $k_{\text{app}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. En déduire la valeur de k .

(a) $k = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

(c) $k = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

(b) $k = 1,0 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

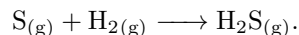
(d) $k = 1,0 \times 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

.....

Entraînement 1.13 — Appliquer la méthode différentielle.



On étudie la synthèse du sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ à partir de vapeurs de soufre $\text{S}_{(\text{g})}$ et de dihydrogène gazeux $\text{H}_{2(\text{g})}$ suivant la réaction d'équation :



On suppose que la vitesse initiale est de la forme $v_0 = k \times [\text{S}]_0^n \times [\text{H}_2]_0^m$.

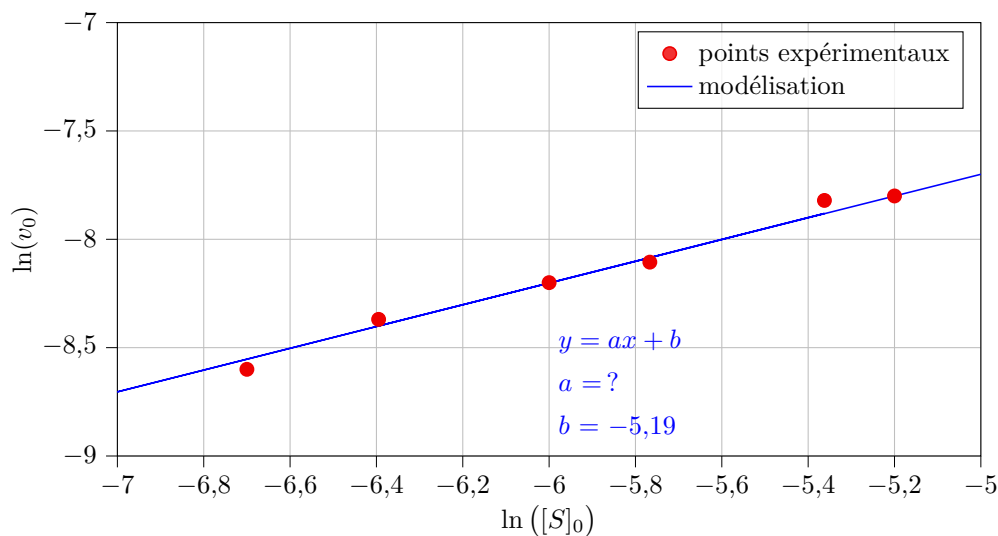
Deux séries d'expériences ont été effectuées afin de déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.

Série 1			
$[\text{S}]_0$ (en $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,67	1,67	1,67
$[\text{H}_2]_0$ (en $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,62	1,24	1,86
v_0 (en $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,75	1,50	2,25

a) Déterminer la valeur de m par exploitation des données expérimentales de la série 1.

.....

La deuxième série d'expériences donne la régression linéaire suivante pour $[\text{H}_2]_0 = 1,86 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



b) Exprimer $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln[\text{S}]_0$ et montrer que ces entités sont reliées par une fonction affine.

.....

c) Exploiter la régression linéaire afin de déterminer la valeur de n

d) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k

Corrigés

1.1 a) C'est (a) car la vitesse volumique s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.1 b) C'est (d) car la vitesse volumique s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Une analyse dimensionnelle sur $v = k[A]^3$ donne k en $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.2 a) Par définition, on a $v_{\text{form}}(\text{NH}_3) = + \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$.

1.2 b) Par définition, on a $v_{\text{disp}}(\text{H}_2) = - \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$.

1.2 c) Par définition, en utilisant les coefficients stœchiométriques, on a $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = - \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$.

1.2 d) On a $v_{\text{disp}}(\text{N}_2) = v$; $v_{\text{disp}}(\text{H}_2) = 3v$; $v_{\text{form}}(\text{NH}_3) = 2v$.

1.3 a) La réaction admet un ordre global égal à 2.

1.3 b) La réaction admet un ordre global égal à $\frac{5}{2}$.

1.3 c) La réaction n'admet pas d'ordre global.

1.4 a) On utilise la tangente à la courbe à $t = 0 \text{ min}$ et on calcule le coefficient directeur de la tangente.

La vitesse de disparition du réactif est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe.

On en déduit : $v_{\text{disp}}(\text{ClO}^-)_{0 \text{ min}} = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.4 b) On utilise la tangente à la courbe à $t = 0 \text{ min}$ et on calcule le coefficient directeur de la tangente. La vitesse de formation du produit est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe. On en déduit

$$v_{\text{form}}(\text{ClO}_3^-)_{0 \text{ min}} = 1,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

1.4 c) On utilise la tangente à la courbe à $t = 0 \text{ min}$ et on calcule le coefficient directeur de la tangente. La vitesse de formation du produit est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe. On en déduit

$$v_{\text{form}}(\text{Cl}^-)_{0 \text{ min}} = 3,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

1.4 d) Par définition, la vitesse de réaction est égale à $v = \frac{1}{|\nu_i|} v_{\text{disp/form}}$.

On en déduit ici que $v(t = 0 \text{ min}) = \frac{1}{3} v_{\text{disp}}(\text{ClO}^-)_{0 \text{ min}} = 1,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.5 a) On a $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$. On en déduit : $E_a = RT(\ln(A) - \ln(k))$.

1.5 b) On a $E_a = RT_1(\ln(A) - \ln(k))$ et $E_a = RT_2(\ln(A) - \ln(2k))$. On en déduit

$$E_a \left(\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2} \right) = \ln(2),$$

puis $E_a = \frac{-R \ln(2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$. L'application numérique donne : $E_a = 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.6 a) On a $k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ donc $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$.

1.6 b) Le coefficient directeur de la droite a est égal à $a = -\frac{E_a}{R}$. On en déduit donc que l'énergie d'activation E_a vaut $E_a = -a \times R = 1,8 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.6 c) L'ordonnée à l'origine de la droite b est égale à $b = \ln(A)$. On en déduit donc le facteur de fréquence A vaut $A = \exp(b) = 5,3 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.7 a) On a $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$.

1.7 b) Par définition de l'ordre d'une réaction, on a $v = k[A]^0 = k$.

1.7 c) On a donc $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$ donc $d[A] = -\alpha k dt$. Il vient par intégration : $\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -\alpha k \int_{t=0}^t dt$.

Ainsi, on a $\left[[A] \right]_{[A]_0}^{[A]} = -\alpha k [t]_{t=0}^t$, ce qui donne $[A] = [A]_0 - \alpha k t$.

1.8 a) Par définition de l'ordre d'une réaction, on a $v = k[A]^1 = k[A]$.

1.8 b) On a donc $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$ donc $\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt$. Il vient par intégration : $\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k \int_{t=0}^t dt$.

Ainsi, on a $\left[\ln[A] \right]_{[A]_0}^{[A]} = -\alpha k [t]_{t=0}^t$, ce qui donne $\ln([A]) - \ln([A]_0) = -\alpha k(t - 0)$.

Finalement, on trouve $[A] = [A]_0 \times \exp(-\alpha k t)$.

1.9 a) Par définition de l'ordre d'une réaction, on a $v = k[A]^2$.

1.9 b) On a donc $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ donc $-\frac{d[A]}{[A]^2} = \alpha k dt$. Il vient par intégration : $\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \alpha k \int_{t=0}^t dt$.

Ainsi, on a $\left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = \alpha k [t]_{t=0}^t$, ce qui donne $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$.

1.9 c) On a donc $[A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + \alpha k t} = \frac{[A]_0}{1 + \alpha [A]_0 k t}$.

1.10 a) Lorsque $t = t_{1/2}$, on a $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$. On a donc $\frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -\alpha k t_{1/2}$. On en déduit alors : $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$.

1.10 b) À $t = t_{1/2}$, on a l'égalité $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \times \exp(-\alpha k \times t_{1/2})$. En simplifiant de part et d'autre par $[A]_0$, il reste $\frac{1}{2} = \exp(-\alpha k t_{1/2})$, soit $\ln(2) = \alpha k \times t_{1/2}$. On en déduit l'expression du temps de demi-réaction : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}$.

1.10 c) À $t = t_{1/2}$, on a l'égalité $\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \times k \times t$, soit $\frac{1}{[A]_0} = \alpha \times k \times t_{1/2}$. On en déduit l'expression du temps de demi-réaction : $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \alpha k}$.

1.11 a) Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale. La réaction est d'ordre 1.

1.11 b) Pour l'ordre 1, on a $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{1 \times k}$. La moyenne des temps de demi-réaction obtenus est de 877 s.

On en déduit que $k = \frac{\ln(2)}{877} = 7,90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

1.12 a) D'après l'énoncé, les ions hydroxyde sont en large excès donc RBr est le réactif limitant de la transformation. On constate qu'au bout de 70 minutes, la concentration en RBr est divisée par deux et qu'au bout de 140 minutes, soit 2×70 minutes, la concentration est divisée par quatre. On en déduit que $t_{1/2} = 70 \text{ min}$ (réponse **(b)**).

1.12 b) L'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs étant de 1, on peut écrire la vitesse $v = k[\text{RBr}]^1[\text{HO}^-]^1$. La réponse **(a)** est donc correcte. En outre, les ions hydroxyde sont en large excès par rapport au 1-bromo-2-méthylpropane, donc on suppose leur concentration constante au cours de la transformation. Ainsi, on introduit une constante de vitesse apparente $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^-]_0$; la vitesse peut donc s'écrire $v = k_{\text{app}}[\text{RBr}]$ (réponse **(c)**).

1.12 c) L'ordre partiel par rapport à RBr valant 1, la concentration en RBr vérifie $[\text{RBr}] = [\text{RBr}]_0 \times \exp(-k_{\text{app}} t)$, soit $\ln([\text{RBr}]) = \ln([\text{RBr}]_0) - k_{\text{app}} \times t$. Donc, le tracé de $\ln([\text{RBr}])$ en fonction du temps devrait être une droite de coefficient directeur $-k_{\text{app}}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln([\text{RBr}]_0)$. C'est la réponse **(b)** qui est correcte.

1.12 d) On a $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^-]_0$ donc $k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{HO}^-]_0}$ donc $k = 1,0 \times 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, ce qui correspond à **(d)**.

1.13 a) Dans la série 1, $[S]_0$ est fixe. De plus, v_0 est doublée/triplée lorsque $[\text{H}_2]_0$ est doublée/triplée donc v_0 est proportionnelle à $[\text{H}_2]_0$. Ainsi, on a $m = 1$.

1.13 b) On a $v_0 = k \times [S]_0^n \times [\text{H}_2]_0^m$ donc $\ln(v_0) = \ln(k \times [\text{H}_2]_0^m) + n \times \ln([S]_0)$. C'est bien une fonction affine de coefficient directeur n et d'ordonnée à l'origine $\ln(k \times [\text{H}_2]_0^m)$.

1.13 c) Le coefficient directeur de la modélisation est de l'ordre de 0,5. On en déduit que $n = \frac{1}{2}$.

1.13 d) Grâce à la valeur de l'ordonnée à l'origine, on trouve $k = \frac{\exp(-5,19)}{1,86 \times 10^{-3}} = 3,00 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$.