

Exercices – Cinétique chimique

■ Questions de cours

Ex-CC1.1 Pressions partielles [C6/54]

1) Rappeler la définition de la pression partielle d'un gaz.

Exprimer la pression partielle d'un gaz parfait.

Quelle relation existe-t-il entre la pression totale et les pressions partielles dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits ?

Exprimer la pression partielle d'un gaz en fonction de la pression totale.

2) **Application :** Les pressions partielles des principaux constituants de l'atmosphère vénusienne sont : $P(\text{CO}_2) = 95 \text{ bar}$; $P(\text{N}_2) = 3,5 \text{ bar}$; $P(\text{Ar}) = 0,6 \text{ bar}$; $P(\text{O}_2) = 0,3 \text{ bar}$. Calculer la pression totale P et la masse molaire moyenne de cette atmosphère.

Indications : Calculer les fractions molaires. La masse molaire moyenne M d'un mélange est donnée par : $M = \sum_i x_i \cdot M_i$

Rép : 1) Un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait unique de quantité de matière $n = \sum_i n_i$. Chaque gaz a pour pression partielle $P_i = n_i \cdot \frac{RT}{V} = x_i \cdot P$ avec $P = \sum_i P_i = n \cdot \frac{RT}{V}$; 2) $P = 99,4 \text{ bar}$; $x(\text{CO}_2) = 0,956$; $x(\text{N}_2) = 0,035$; $x(\text{Ar}) = 0,006$; $x(\text{O}_2) = 0,003$; $M = 43,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ex-CC1.2 Quantité et fraction molaire

Données : $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) On considère que l'air est un mélange ne comportant que du diazote et du dioxygène. Sachant que $x(\text{N}_2) = 0,79$, déterminer la masse molaire moyenne de l'air (cf. Indication de l'exercice précédent).

2) On considère la combustion du propane en dioxyde de carbone et eau.

a) Écrire l'équation de la réaction.

b) Quelle doit être la fraction molaire initiale du propane dans un mélange propane/dioxygène pour que ce mélange soit stoechiométrique ?

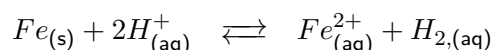
c) Quelle doit être cette fraction molaire pour un mélange stoechiométrique propane/air ?

Rép : 1) $M_{(\text{air})} = 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 2.a) $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; 2.b) mélange stoechiométrique propane/oxygène : $\frac{n(\text{O}_2)}{5} = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_8)}{1}$; avec $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{x(\text{O}_2)}{x(\text{C}_3\text{H}_8)}$ et, initialement : $x(\text{O}_2) + x(\text{C}_3\text{H}_8) = 1$; donc : $x(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,17$; 2.c) mélange stoechiométrique propane/air : $\frac{n(\text{O}_2)}{5} = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_8)}{1}$; avec $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{x(\text{O}_2)}{x(\text{C}_3\text{H}_8)}$ mais aussi $\frac{x(\text{N}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{0,79}{0,21}$ et, initialement : $x(\text{N}_2) + x(\text{O}_2) + x(\text{C}_3\text{H}_8) = 1$; donc : $x(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,00403$

■ Avancement d'une transformation chimique

Ex-CC1.3 Attaque du fer par HCl

On étudie l'attaque du fer métallique par l'acide chlorhydrique. Cette réaction, lente et totale, a pour équation-bilan :

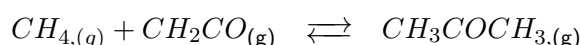


Dans le tube à essais, on a introduit 0,10 g de poudre de fer et 5,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration 1,0 mol.L⁻¹. Dresser un tableau d'avancement afin de déterminer le réactif limitant ainsi que l'état final du système.

Rép : $\xi_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Ex-CC1.4 Formation de propanone à partir du méthane

En phase gazeuse, le méthane CH_4 réagit avec le cétène CH_2CO pour former la propanone (acétone) selon la réaction :



- 1) À partir d'un mélange initial en quantité stœchiométrique, on obtient 0,986 mol d'acétone à l'équilibre à 400 K et sous une pression totale à l'équilibre $P_T = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Calculer K_p à 400 K.
- 2) À 600 K la constante d'équilibre est égale à 1,2. On part du même mélange qu'à la question précédente. Calculer la composition du mélange à l'équilibre sous une pression totale de : **a)** $P_T = 1 \text{ bar}$; **b)** $P_T = 10 \text{ bar}$
- 3) Interpréter ces résultats grâce au principe de Le Chatelier, qui est un principe de modération qu'on peut énoncer ainsi : « dans un système chimique à l'état d'équilibre, toute perturbation induite par la modification d'un des facteurs régissant celui-ci provoque l'évolution du système de manière à **s'opposer** à la perturbation créée ».

Rép : 1) $K_p \simeq 5\,100$; 2.a) $n(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_2\text{CO}) = 0,675 \text{ mol}$; $n(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,325 \text{ mol}$; 2.b) $n(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_2\text{CO}) = 0,28 \text{ mol}$; $n(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,72 \text{ mol}$

Ex-CC1.5 Taux d'avancement et pentachlorure de phosphore

Le pentachlorure de phosphore se dissocie en trichlorure de phosphore et en dichlore suivant la réaction :



On travaille à volume constant V , avec initialement n_0 moles de PCl_5 .

- 1) Faire un bilan de matière en utilisant l'avancement volumique noté x .
- 2) Exprimer les pressions partielles pour chacun des gaz pour un avancement volumique quelconque (faire apparaître la pression initiale P_0 dans l'expression de P_{PCl_5}).
- 3) En déduire que la pression totale évolue en fonction de l'avancement volumique.
- 4) Soit τ_f le taux d'avancement à la fin de la réaction (lorsque l'équilibre final est atteint). Exprimer la pression finale P_f en fonction de τ_f .

Rép : 2) $P_{\text{PCl}_5} = P_0 - x.RT$; $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = x.RT$; 3) $P_T = P_0 + x.RT$; 4) $P_f = P_0(1 + \tau_f)$

Ex-CC1.6 Taux de dissociation du pentachlorure de phosphore

Le pentachlorure de phosphore se dissocie en trichlorure de phosphore et en dichlore suivant la réaction :



L'étude de cette dissociation est faite en employant au départ du pentachlorure de phosphore pur.

À 200°C et sous la pression totale de 1,62 bar, l'équilibre est atteint lorsque 35,5% du pentachlorure de phosphore sont dissociés.

- 1) Exprimer les pressions partielles des constituants dans l'état d'équilibre final.
- 2) Calculer la constante d'équilibre K_p de cet équilibre.

Rép : 1) $P_{\text{PCl}_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}.P_T$; $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha}.P_T$; 2) $K_p = 0,234$

Ex-CC1.7 Dissociation du chlorure de sulfuryle

À des températures supérieures à 250°C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 gazeux se dissocie complètement en $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$. La réaction est suffisamment lente pour qu'on puisse suivre son avancement en mesurant l'augmentation de la pression totale P en fonction du temps.

On mesure, à 279°C, une pression totale finale $P_\infty = 594 \text{ mmHg}$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ ayant été introduit dans un récipient de volume constant préalablement vidé à l'aide d'une pompe à diffusion.

On note C_0 la concentration initiale et C la concentration à l'instant t du chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$.

On rappelle que $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$.

- 1) Faire un tableau de matière et exprimer la concentration des différentes espèces gazeuses ainsi que la concentration totale des espèces gazeuses (à un instant t ainsi qu'à $t = \infty$) en fonction de l'avancement volumique x .
- 2) Déterminer la pression initiale P_0 . Quelle est la relation entre C , C_0 , P et P_0 ?

Rép : 2) $P_0 = \frac{P_\infty}{2}$; $\frac{C}{C_0} = 2 - \frac{P}{P_0}$

■ Méthodes d'étude de l'évolution d'une réaction

CC1

◆ Rappel : Conductimétrie ◆

• En solution très diluée, la **conductivité** σ (en $S.m^{-1}$) d'une solution contenant des ions suit la loi :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ \cdot C_i$$

où :

- C_i est la concentration de l'ion X_i (en $mol.m^{-3}$ [attention!])
- et λ_i° est sa **conductivité molaire limite** (en $S.m^2.mol^{-1}$)

• On définit parfois la conductivité molaire *équivalente* limite de l'espèce X_i , notée $\lambda_{i, |z_i|}^\circ$, où z_i est la charge de l'ion X_i .

Dans ce cas, la conductivité de la solution s'exprime par la relation :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{i, |z_i|}^\circ \cdot |z_i| \cdot C_i$$

• Le conductimètre mesure la **conductance** G (en S) de la cellule plongée dans la solution, reliée à la conductivité par un paramètre, appelé **constante de cellule** k_{cell} (en m^{-1}) dépendant de la géométrie de la cellule de mesure :

$$\sigma = G \cdot k_{cell}$$

◆ Rappel : Spectrophotométrie ◆

• Si une substance absorbe la lumière à la longueur d'onde λ , son **absorbance** A (sans dimension) vérifie la **loi de Beer-Lambert** : $A = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$

où :

- ϵ_λ est le **coefficient d'extinction molaire** (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) caractéristique de la substance soumise à la longueur d'onde λ
- l est la longueur de la cuve contenant la substance traversée par le faisceau lumineux (en cm)
- et C la concentration de la substance (en $mol.L^{-1}$)

• La loi de Beer-Lambert est additive. dans le cas de plusieurs substances :

$$A = l \cdot \sum_i \epsilon_{\lambda, i} \cdot C_i$$

où C_i est la concentration de l'espèce X_i et $\epsilon_{\lambda, i}$ est son coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ .

• La loi de Beer-Lambert reste vraie tant que les concentrations restent faibles, *i.e.* tant que les substances sont des solutés.

Ex-CC1.8 Suivi d'une réaction par spectrophotométrie [C2/79]

On étudie l'oxydation du propan-2-ol (C_3H_8O) par l'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$).

Les couples oxydo-réducteurs mis en jeu sont $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et C_3H_8O/C_3H_6O (propanone). L'ion dichromate absorbe fortement la lumière vers 360 nm , l'ion Cr^{3+} absorbe faiblement la lumière vers 600 nm , et les autres espèces n'absorbent pas la lumière.

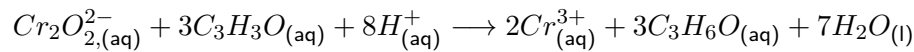
On introduit du dichromate de potassium, dans une solution aqueuse contenant du propan-2-ol en excès, en présence d'acide sulfurique également en excès ; le volume total est $V = 2,0\text{ mL}$.

On mesure l'absorbance de la solution à 360 nm dans une cuve de longueur $l = 1,0\text{ cm}$.

Données : Coefficients d'extinction molaires à 360 nm : $\epsilon_{Cr_2O_7^{2-}}^{360} = 4300\text{ L.mol}^{-1}.cm^{-1}$; $\epsilon_{Cr^{3+}}^{360}$:

négligeable.

1) Montrer que l'équation de la réaction s'écrit :



Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

2) Quel est l'intérêt de mesurer l'absorbance à 360 nm ?

3) Établir la relation entre l'absorbance et l'avancement volumique de la réaction.

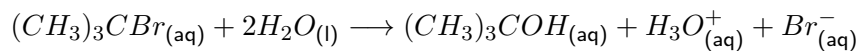
4) L'absorbance initiale vaut $A_0 = 1,24$. Pour quelle valeur de l'avancement l'absorbance a-t-elle diminué de moitié ?

Rép : 2) $A = A^{360} = \epsilon_{Cr_2O_7^{2-}}^{360} \cdot l \cdot [Cr_2O_7^{2-}]$; 3) Comme $V = Cte$, on peut utiliser l'avancement volumique x et effectuer un tableau d'avancement en termes de concentration. $x = \frac{A_0 - A}{l \cdot \epsilon_{Cr_2O_7^{2-}}^{360}}$; 4) $x = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, donc :

$$\xi = x \cdot V = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Ex-CC1.9 Relation entre concentration et conductance au cours d'une réaction [C2/80]

On désire étudier la réaction totale :



Pour cela, on mesure la conductance de la solution avec une cellule conductimétrique de constante de cellule k_{cell} .

Le volume de la solution est supposé constant.

1) Écrire l'expression de la conductivité de la solution en fonction (*a priori*) de la concentration initiale C_0 en $(CH_3)_3CBr$ et de l'avancement volumique.

2) En déduire l'avancement volumique en fonction de la conductance G , et de la valeur de la conductance à la fin de la réaction G_∞ .

Rép : 1) Comme $V = Cte$, on peut utiliser l'avancement volumique x et effectuer un tableau d'avancement en termes de concentration.

$$\sigma = x \cdot \lambda_{H_3O^+}^\circ + x \cdot \lambda_{Br^-}^\circ; 2) \sigma_\infty = C_0 \cdot (\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{Br^-}^\circ); \text{ soit } : \sigma = \sigma_\infty \cdot \frac{x}{C_0}; \text{ donc } : x = C_0 \cdot \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = C_0 \cdot \frac{\sigma \cdot k_{cell}}{\sigma_\infty \cdot k_{cell}} = C_0 \cdot \frac{G}{G_\infty}$$

■ Loi d'Arrhénius

Ex-CC2.1 Synthèse de Williamson (pour apprendre à se servir de sa calculatrice)

Soit la réaction : $CH_3I + C_2H_5ONa \rightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$. Elle est d'ordre total 2 et on note k sa constante de vitesse. On a établi les résultats expérimentaux suivants :

θ (en °C)	0	6	12	18	24	30
k (en $\text{mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$)	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$11,8 \cdot 10^{-5}$	$24,5 \cdot 10^{-5}$	$48,8 \cdot 10^{-5}$	$100 \cdot 10^{-5}$	$208 \cdot 10^{-5}$

En déduire l'énergie d'activation de cette réaction ainsi que son facteur de fréquence.

Rép : $\varepsilon_a = 82,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A = 3,2 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$

Ex-CC2.2 Pyrolyse de l'éthanal

$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ est une réaction d'ordre courant 2 : $v = k \cdot [CH_3CHO]^2$

θ (en °C)	377	457	487	517	537	567	667	927
k (en $\text{mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$)	0,03	0,036	0,118	0,349	0,689	1,8	28,3	50

Déterminer sur quel domaine de température la loi d'Arrhénius vous semble valide pour cette réaction.

Calculer l'énergie d'activation ε_a et le facteur de fréquence A sur ce domaine.

Rép : $\varepsilon_a = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A = 3,3 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$

■ Temps de demi-réaction

Ex-CC2.3 Cinétique de substitution [C19/102]

En solution dans l'éthanol, la potasse KOH est totalement dissociée. On étudie à $20^\circ C$ sa réaction avec le 1-bromo-2-méthylpropane (noté RBr) qui conduit au 2-méthylpropan-1-ol (noté ROH) par substitution.

- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2) Définir le temps de demi-réaction. Dans le cas d'une réaction $A \rightarrow B$ d'ordre n , exprimer $\tau_{1/2}$ en fonction de la constante de vitesse k et de $[A]_0 = a$ pour $n = 0, 1$ ou 2 .
- 3) Une première expérience a pour conditions initiales : $[RBr]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

On détermine $[RBr]$ à t :

t (min)	0	10	20	30	40
$[RBr]$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	1,00	0,50	0,25	0,12	0,06

- 3.a) Pourquoi utiliser des concentrations si différentes en réactifs ?
- 3.b) Déterminer à l'aide du tableau numérique trois valeurs de $\tau_{1/2}$ à différentes origines. Cette réaction admet-elle un ordre ? Si oui, quel est-il et combien vaut k_{app} la constante de vitesse apparente ?

Donnée : $\ln 2 \simeq 0,70$

- 4) On recommence la même expérience avec les conditions initiales : $[RBr]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$

On détermine $[RBr]$ à t :

t (min)	0	10	20	30	40
$[RBr]$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	1,00	0,71	0,50	0,35	0,25

- 4.a) Déterminer des valeurs de $\tau'_{1/2}$ et en déduire éventuellement une constante apparente de vitesse k'_{app} .

- 4.b) En déduire l'ordre partiel par rapport à HO^- .

Donner la loi de vitesse générale. En déduire pourquoi cette substitution est qualifiée de « substitution nucléophile de type SN_2 ».

Rép : 3.b) $k_{\text{app}} = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; 4.a) $k'_{\text{app}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; 4.b) $v = k \cdot [RBr][HO^-]$

Ex-CC2.4 Dismutation de l'eau oxygénée non stabilisée

Mesures pour la réaction :

$$H_2O_2 \xrightarrow{k} H_2O + \frac{1}{2} O_2$$

t (en h)	0,5	1	2	4	6
$[H_2O_2]$ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

Démontrer que $v = k \cdot [H_2O_2]$.

Quelle est le temps de demi-réaction et la concentration initiale ? Conclusion.

Rép : $k = 0,464 \text{ h}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 1,5 \text{ h}$; $[H_2O_2]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

■ Méthodes des vitesses initiales

Ex-CC2.5 Oxydation des ions iodures par le Fe (III)

On considère la réaction $2I^- + 2Fe^{2+} \xrightarrow{k} I_2 + 2Fe^{3+}$ $v = k \cdot [I^-]^p [Fe^{3+}]^q$

Expérience 1 : On travaille avec une concentration initiale $[I^-]_0 = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$.

On détermine la vitesse initiale pour différente concentration en Fe (III) :

$[Fe^{3+}]_0$ (mmol.L^{-1})	1,67	8,21	18,18	25,15
$v(0)$ ($\mu\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,24	1,16	2,56	3,55

Expérience 2 : On travaille avec une concentration initiale $[Fe^{3+}]_0 = 1,67 \text{ mmol.L}^{-1}$.

On détermine la vitesse initiale pour différente concentration en ion iodure I^- :

$[I^-]_0$ (mmol.L^{-1})	4,00	9,60	12,96	13,31
$v(0)$ ($\mu\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,24	1,35	2,47	2,62

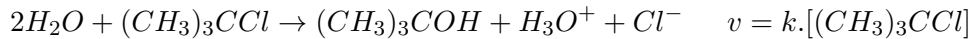
→ Déterminer les valeurs numériques de p , q et k .

Rép : $p = 1$; $q = 2$; $k = 8,9 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

■ Cinétique et conductimétrie

Ex-CC2.6 Hydrolyse du 2-chloro 2-méthyl propane

1) Le 2-chloro 2-méthyl propane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie.

On note γ la conductivité de la solution.

Démontrer que $\ln\left(\frac{\gamma_\infty - \gamma}{\gamma_\infty}\right) = -k \cdot t$ où γ_∞ représente la conductivité de la solution lorsque $t \rightarrow \infty$.

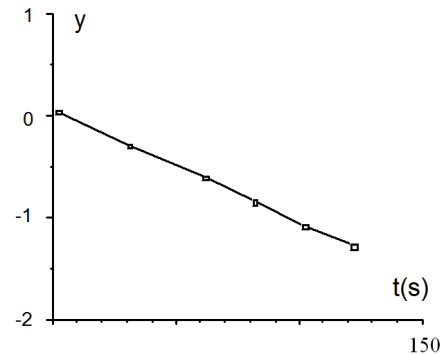
2) On place un bécher de 100 ml contenant 80 cm³ d'un mélange d'eau/acétone et 20 cm³ de (CH₃)₃CCl de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acétone sur l'agitateur magnétique et on y introduit la cellule conductimétrique.

On enregistre $\gamma(t)$

La représentation de $y = \ln\left(\frac{\gamma_\infty - \gamma}{\gamma_\infty}\right) = f(t)$ est donnée ci-contre.

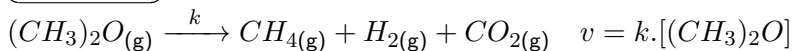
En déduire k . Préciser l'unité.

Rép : $k \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$



■ Réaction en phase gazeuse

Ex-CC2.7 Thermolyse de l'oxyde de méthyle



On note P la pression à la date t et P_0 à $t = 0$.

Initialement, l'oxyde est seul et $P_0 = 0,400 \text{ bar}$. La réaction a lieu dans un réacteur de volume fixe et à température constante. Pour $t = 10 \text{ s}$, $P = 0,405 \text{ bar}$.

1) Déterminer l'évolution de P en fonction de t , k , et P_0 .

2) En déduire k et $\tau_{1/2}$.

Rép : $k = 6,27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 18 \text{ min } 25 \text{ s}$

■ Exercices corrigés

Ex-CC2.8 Vitesse d'une réaction et vitesses de formation [C8/48]

Au cours de la réaction : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t_1 donnée, $v_{d1}(N_2O_5) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En déduire (à cet instant) la valeur de v_1 , la vitesse globale de la réaction, ainsi que celles de $v_{f1}(NO_2)$ et $v_{f1}(O_2)$, vitesses de formation (d'apparition) des deux produits.

Ex-CC2.9 Données expérimentales et ordres de réaction [C23/538]

On réalise quatre expériences pour découvrir comment la vitesse initiale de consommation des ions BrO_3^- dans la réaction $BrO_3^- + 5Br^- + 6H_3O^+ \rightarrow 3Br_2 + 9H_2O$ varie lorsqu'on change les concentrations des réactifs.

1) Utilisez les données expérimentales du tableau ci-dessous pour déterminer l'ordre (initial) de la réaction par rapport à chaque réactif et l'ordre global.

Expériences	$[BrO_3^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[Br^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	$v_d(BrO_3^-)$ (mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,10	0,10	0,10	1,2
2	0,20	0,10	0,10	2,4
3	0,10	0,30	0,10	3,5
4	0,20	0,10	0,15	5,5

2) Écrivez la loi de vitesse de la réaction et déterminez la valeur de k .

Ex-CC2.10 Détermination d'ordres partiels [C2/102]

À 25°C , on étudie la réaction d'oxydation de l'arsenic au degré d'oxydation (III) par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : $\text{As(III)}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{As(V)}_{(\text{aq})} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

Pour cela, on mesure la concentration de l'arsenic (III) restant en solution en fonction du temps t . On appelle k la constante de vitesse de la réaction de transformation de As(III) en As(V) . On néglige les effets de la réaction inverse.

1) On effectue des expériences avec la même concentration en peroxyde d'hydrogène :

• **expérience A** : la concentration initiale en arsenic (III) vaut $C_0^A = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

• **expérience B** : la concentration initiale en arsenic (III) vaut $C_0^B = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration en peroxyde d'hydrogène est grande devant C_0^A .

→ À l'aide du graphique ci-contre, déterminer v_0^A et v_0^B , les vitesses initiales de la réaction pour les expériences A et B. Pour ce faire, on a tracé les tangentes à l'origine pour les deux courbes.

→ En déduire l'ordre partiel initial de la réaction par rapport à la concentration de As(III) .

Hyp : On supposera qu'il s'agit également de l'ordre courant par rapport à As(III) .

→ Justifier qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au peroxyde d'hydrogène. En déduire k_{app} , la constante apparente de vitesse.

2) Afin de déterminer l'ordre partiel q par rapport à H_2O_2 , on réalise une série d'expériences, où les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en As(III) sont égales à C_i , au cours desquelles on mesure les temps de demi-réaction correspondant.

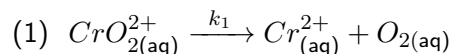
Montrer la relation entre $\tau_{1/2}$ et C_i sous la forme : $\ln \tau_{1/2} = \ln B - q \ln C_i$.

Exprimer B . Dépend-elle de la température ? Justifier.

Rép : 1) $v_0^A = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $v_0^B = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $k_{\text{app}} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; 2) $B = \frac{2^q - 1}{qk}$

Ex-CC2.11 [C11/73]

1) Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :

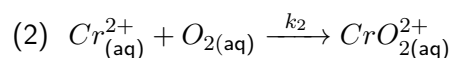


La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. À l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$ la concentration en ion CrO_2^{2+} est : $[\text{CrO}_2^{2+}]_{t_1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. → Quel est l'ordre de cette réaction ?

2) Calculer la concentration initiale en CrO_2^{2+} ?

3) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes, pour la réaction (1).

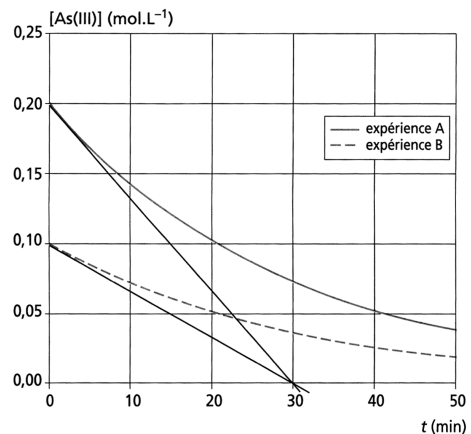
4) Dans une deuxième expérience on effectue, dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



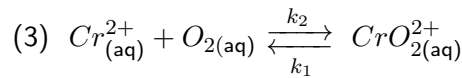
Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

→ Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes.

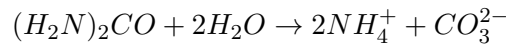


5) En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2), déterminer la constante d'équilibre $K_3 = \frac{[CrO_2^{2+}]}{[Cr^{2+}][O_2]}$ de la réaction (3) suivante :



Ex-CC2.12 Étude cinétique de la décomposition de l'urée en solution [C11/77]

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



- 1) Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres p et q les ordres partiels de réaction.
 - 2) En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à $T_1 = 350 \text{ K}$ est $k_1 = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.
 - 3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_t de l'urée.
 - 4) Calculer t_1 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à $T_1 = 350 \text{ K}$.
 - 5) Exprimer k la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation \mathcal{E}_a et du facteur de fréquence A .
 - 6) L'énergie d'activation de la réaction est $\mathcal{E}_a = 166 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer k_2 la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 300 \text{ K}$ et t_2 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
 - 7) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$ devient $k'_2 = 3.10^4 \text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?
 - 8) Donner l'expression de l'énergie d'activation \mathcal{E}'_a en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de \mathcal{E}'_a .
- Donnée : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Ex-CC2.13 Ordre d'une réaction en phase gazeuse (**) [C2/103]

La décomposition en phase gazeuse de la phosphine est étudiée à la température de 600°C , dans une enceinte de volume constant : $4PH_{3(g)} \rightarrow P_{4(g)} + 6H_{2(g)}$

Les valeurs expérimentales de la pression totale régnant dans l'enceinte sont portées dans le tableau ci-contre :

$t \text{ (s)}$	0	20	40	50	60	80	100
$P \text{ (mmHg)}$	625	670	705	735	360	800	825

- 1) Déterminer l'ordre de la réaction.
- 2) Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

Solution Ex-CC2.8

La vitesse (volumique) de disparition de N_2O_5 vaut $v_d(N_2O_5) = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$.

La vitesse (volumique) la réaction est définie par : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[O_2]}{dt}$

Soit : $v_1 = \frac{1}{2} v_d(N_2O_5) = \frac{1}{4} v_{f1}(NO_2) = v_{f1}(O_2)$

→ donc : $v_1 = v_{f1}(O_2) = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $v_{f1}(NO_2) = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Solution Ex-CC2.9

1) La vitesse (volumique) de la réaction est de la forme : $v = k[BrO_3^-]^p[Br^-]^q[H_3O^+]^r$

1.a) Ordre partiel (initial) de BrO_3^- : entre les expériences (1) et (2), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de BrO_3^- qui double. Alors :

$$\left. \begin{aligned} v_{0(1)} &= k[BrO_3^-]_{0(1)}^p [Br^-]_0^q [H_3O^+]_0^r \\ v_{0(2)} &= k[BrO_3^-]_{0(2)}^p [Br^-]_0^q [H_3O^+]_0^r \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{v_{0(2)}}{v_{0(1)}} = \frac{[BrO_3^-]_{0(2)}^p}{[BrO_3^-]_{0(1)}^p}$$

$$\rightarrow p = \frac{\ln\left(\frac{v_{0(2)}}{v_{0(1)}}\right)}{\ln\left(\frac{[BrO_3^-]_{0(2)}}{[BrO_3^-]_{0(1)}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{2,4}{1,2}\right)}{\ln\left(\frac{0,20}{0,10}\right)} = \frac{\ln 2}{\ln 2} = 1$$

1.b) Ordre partiel (initial) de Br^- : entre les expériences (1) et (3), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de Br^- qui triple. Alors :

$$\left. \begin{aligned} v_{0(1)} &= k[BrO_3^-]_0^p [Br^-]_{0(1)}^q [H_3O^+]_0^r \\ v_{0(3)} &= k[BrO_3^-]_0^p [Br^-]_{0(3)}^q [H_3O^+]_0^r \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{v_{0(3)}}{v_{0(1)}} = \frac{[Br^-]_{0(3)}^q}{[Br^-]_{0(1)}^q}$$

$$\rightarrow q = \frac{\ln\left(\frac{v_{0(3)}}{v_{0(1)}}\right)}{\ln\left(\frac{[Br^-]_{0(3)}}{[Br^-]_{0(1)}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{3,5}{1,2}\right)}{\ln\left(\frac{0,30}{0,10}\right)} = \frac{\ln 2,9}{\ln 3} \simeq 0,969$$

Dans les limites de l'erreur expérimentale, on peut conclure que $q = 1$

1.c) Ordre partiel (initial) de H_3O^+ : entre les expériences (2) et (4), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de H_3O^+ qui est multipliée par 1,5. Alors :

$$\left. \begin{aligned} v_{0(2)} &= k[BrO_3^-]_0^p [Br^-]_0^q [H_3O^+]_{0(2)}^r \\ v_{0(4)} &= k[BrO_3^-]_0^p [Br^-]_0^q [H_3O^+]_{0(4)}^r \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{v_{0(4)}}{v_{0(2)}} = \frac{[H_3O^+]_{0(4)}^r}{[H_3O^+]_{0(2)}^r}$$

$$\rightarrow r = \frac{\ln\left(\frac{v_{0(4)}}{v_{0(2)}}\right)}{\ln\left(\frac{[H_3O^+]_{0(4)}}{[H_3O^+]_{0(2)}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{5,5}{2,4}\right)}{\ln\left(\frac{0,15}{0,10}\right)} = \frac{\ln 2,3}{\ln 1,5} = 2,045$$

Dans les limites de l'erreur expérimentale, on peut conclure que $r = 2$

$$\rightarrow \boxed{p = q = 1 \quad r = 2}$$

2) Finalement : $\boxed{v = k[BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2}$

Solution Ex-CC2.10

1) La vitesse (volumique) de réaction : $v = -\frac{d[As(III)]}{dt}$

La vitesse initiale : $v_0 = -\left(\frac{d[As(III)]}{dt}\right)_{(t=0)}$

Il s'agit de l'opposé de la pente de la tangente à la courbe donnant $[As(III)]$ en fonction du temps au point ($t = 0$; $[As(III)]_0 = C_0$). Pour les deux expériences, les tangentes coupent l'axe des

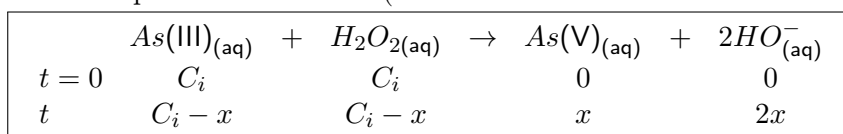
abscisses au temps $t_1 = 30 \text{ min}$, donc :

$$\left\{ \begin{aligned} v_0^A &= \frac{C_0^A}{t_1} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ v_0^B &= \frac{C_0^B}{t_1} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned} \right.$$

Dans les deux cas, on a : $v_0 = k_{\text{app}}[As(III)]_0$ avec $\boxed{k_{\text{app}} = \frac{1}{t_1} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}$

La réaction est donc d'ordre partiel initial $p = 1$ par rapport à $As(III)$

2) Bilan de quantité de matière (en termes de concentrations et d'avancement volumique)



La vitesse (volumique) de la réaction s'écrit : $v = -\frac{d[As(III)]}{dt} = -\frac{d(C_i - x)}{dt}$

$$= k[H_2O_2]^q [As(III)] = k(C_i - x)^{1+q}$$

On en déduit, par séparation des variables et par intégration : $\int_{x=0}^x -\frac{d(C_i - x)}{d(C_i - x)^{1+q}} = k \cdot \int_{t=0}^t dt$

Comme q est supposé non nul, $1+q \neq 1$, et l'intégration conduit à : $\frac{1}{q} \left(\frac{1}{(C_i - x)^q} - \frac{1}{C_i} \right) = k \cdot t$ \odot

Lorsque le temps de demi-réaction $t = \tau_{1/2}$ est atteint : $C_i - x_{1/2} = \frac{C_i}{2}$.

En reportant dans la loi cinétique \odot , on obtient : $\frac{2^q - 1}{C_i^q} = qk \cdot \tau_{1/2}$ soit : $\tau_{1/2} = \frac{2^q - 1}{qk} \cdot \frac{1}{C_i^q}$

En prenant le logarithme népérien de cette expression, on a :

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{2^q - 1}{qk} - q \ln C_i = \ln B - q \ln C_i \quad \text{avec} \quad B = \frac{2^q - 1}{qk}$$

La constante B dépend de la température car k dépend de la température (loi d'Arrhénius).

Solution Ex-CC2.11

1) L'unité de k (s^{-1}) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 1 (Cf CC2/Ex-CC2.3)

2) Soit C_0 la concentration initiale de CrO_2^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (1). Si la réaction suit une cinétique d'ordre 1 la vitesse de la réaction (qui s'identifie avec la vitesse de disparition de CrO_2^{2+}) s'écrit $v_1 = v_d = -\frac{dC}{dt} = k_1 C$.

En intégrant cette équation, on peut écrire : $C = C_0 \cdot \exp(-k_1 t)$

$$\text{soit : } [CrO_2^{2+}]_0 = C_0 = \frac{C_1}{\exp(-k_1 t_1)} = 1,926 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) Pour une cinétique d'ordre 1 : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$ avec, ici : $\alpha = 1$ et $k = k_1$. D'où : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 2773 \text{ s}$

4) La réaction (2) est la réaction inverse de la réaction (1). Soit C_0 la concentration initiale de Cr^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (2).

• L'unité de k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 2 (Cf CC2/Ex-CC2.3)

• Les réactifs sont initialement en proportions stoechiométriques : $C_0 = \frac{[Cr^{2+}]_0}{1} = \frac{[O_2]_0}{1}$, ils le sont donc à chaque instant : $\forall t \ C = [Cr^{2+}] = [O_2]$

• Si la réaction suit une cinétique d'ordre 2 la vitesse de la réaction (qui s'identifie avec la vitesse de disparition de Cr^{2+}) s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} v_2 &= -\frac{dC}{dt} \\ &= k_2 [Cr^{2+}]^p [O_2]^q = k_2 C^{p+q} = k_2 C^2 \end{aligned} \right\} \rightarrow \int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} = k_2 \cdot \int_0^t dt \rightarrow \text{Soit : } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t \quad \odot$$

• Au temps $t = \tau_{1/2}$: $C = \frac{C_0}{2}$ et \odot donne : $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} = 4,17 \cdot 10^{-5}$

5) La réaction (3) résulte des deux réactions (1) et (2) se faisant en sens inverses.

Bien comprendre : C'est un équilibre lorsque les 2 réactions ont la même vitesse, donc lorsque $v_1 = v_2$.

$$\text{Donc : } v_1 = k_1 [CrO_2^{2+}] = v_2 = k_2 [Cr^{2+}][O_2] \Rightarrow K_3 = \frac{[CrO_2^{2+}]}{[Cr^{2+}][O_2]} = \frac{k_2}{k_1} = 6,410^{11}$$

Solution Ex-CC2.12

1) La vitesse de la réaction peut s'exprimer à partir de la disparition de l'urée :

$$\left. \begin{aligned} v &= -\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} \\ &= k \cdot [(H_2N)_2CO]^p \cdot [H_2O]^q \end{aligned} \right\}$$

2) En solution diluée à $T_1 = 350 \text{ K}$, la constante cinétique est $k_1 = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$

On peut affirmer que l'ordre de la réaction est 1, car :

argument 1 : la constante de vitesse est homogène à l'inverse d'un temps (ici, exprimée en s^{-1}),

ce qui ne se produit que pour les réactions d'ordre 1.

argument 2 : en solution diluée, la concentration de l'eau $[H_2O] = \text{constante}$. Il y a donc dégénérescence de l'ordre de « $p + q$ » à « p » :

$$v = k \cdot [(H_2N)_2CO]^p \cdot [H_2O]^q = k_{\text{app}} \cdot [(H_2N)_2CO]^p \quad \text{avec } k_{\text{app}} = k[H_2O]^q$$

Il apparaît donc évident (à cause de l'unité utilisée pour k) que dans l'équation de vitesse ci-dessus, $p = 1$.

$p = 1$ est non seulement l'ordre partiel par rapport à l'urée mais, ici, il représente aussi l'ordre global (apparent) de la réaction qui est donc réaction d'ordre 1 :

$$V = -\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} = k \cdot [(H_2N)_2CO]$$

3) La loi de vitesse effective de la réaction (c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_i de l'urée) en fonction du temps est, après intégration de la loi différentielle ci-dessus :

$$\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} + k \cdot [(H_2N)_2CO] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{[(H_2N)_2CO] = [(H_2N)_2CO]_0 \cdot \exp(-k.t)}$$

$$\Leftrightarrow C_t = C_0 \cdot \exp(-k.t) \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\ln \frac{C_0}{C_t} = k.t}$$

4) Pour décomposer 80% de l'urée à $T_1 = 350 \text{ K}$, il faut une durée t_1 telle que :

$$\left. \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_1)} = k_1 \cdot t_1 \\ C(t_1) = \frac{20}{100} C_0 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{t_1 = \frac{1}{k_1} \ln 5 = 40\,250 \text{ s}} \quad \text{Noter : } t_1 \simeq 11 \text{ h}$$

Cl : À 350 K , 80% de l'urée est décomposée après $40\,250 \text{ s}$, soit environ 11 heures.

5) Loi d'Arrhénius : $\boxed{k = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)}$

6) • La relation précédente, appliquée aux deux températures d'étude :

• $T_1 = 350 \text{ K}$ et la constante de vitesse à cette température : $k_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_1}\right) = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$

• $T_2 = 300 \text{ K}$ et la constante de vitesse à cette température : $k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_2}\right)$

$$\text{Donc : } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\mathcal{E}_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\mathcal{E}_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$\text{D'où, à } T_2 = 300 \text{ K : } \boxed{k_2 = k_1 \cdot \exp\left(\frac{\mathcal{E}_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}}$$

• Pour décomposer 80% de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$, il faut une durée t_2 telle que :

$$\left. \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_2)} = k_2 \cdot t_2 \\ C(t_2) = \frac{20}{100} C_0 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{t_2 = \frac{1}{k_2} \ln 5 = 4.10^8 \text{ s}} \quad \text{Noter : } t_2 \simeq 10 \text{ ans}(!)$$

7) En présence d'uréase, la constante de vitesse à 300 K est $k'_2 = 3.10^4 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle trouvée ci-dessus ($k_2 = 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$).

Cl : L'uréase est un **catalyseur enzymatique dont le rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction**.

8) En présence d'uréase, si la vitesse de la réaction est plus grande, c'est parce que l'énergie d'activation (\mathcal{E}_a) est différente (plus faible) :

$$\text{À } T_2 = 300 \text{ K : } k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_2}\right) \quad \text{et} \quad k'_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}'_a}{RT_2}\right)$$

$$\text{Donc : } \ln \frac{k'_2}{k_2} = \frac{1}{RT_2} (\mathcal{E}_a - \mathcal{E}'_a) \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}'_a = \mathcal{E}_a - RT_2 \ln \frac{k'_2}{k_2} = 91,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$