

TD – Cinétique des réactions chimiques

Remarque : exercice avec ★ : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | [●○○] : difficulté des exercices

I Unité de la constante de vitesse _____ ★ | [●○○]

On considère un ordre apparent en un unique réactif. Dans chacun des cas, donner l’unité dans le système international de la constante de vitesse k .

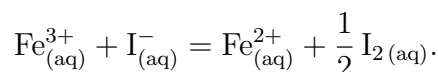
Ordre 0 : $v = k[A]^0$; ordre 1 : $v = k[A]^1$; ordre 2 : $v = k[A]^2$.

II Calcul d’une énergie d’activation _____ ★ | [●○○]

Calculer l’énergie d’activation d’une réaction dont la vitesse double lorsque la température à laquelle elle est réalisée passe de 300 K à 400 K, toutes choses égales par ailleurs.

III Cinétique en solution aqueuse _____ ★ | [●○○]

On étudie la réaction suivante, qui a lieu dans un réacteur fermé :



Il s’agit d’une réaction quasi-totale. On note ξ son avancement, V_0 le volume totale de solution (constant). On suppose que cette réaction admet un ordre.

1 - Traduire l’hypothèse “cette réaction admet un ordre” par une relation donnant la vitesse volumique de réaction en fonction de certaines concentrations, d’une constante cinétique k et d’exposants p et q .

2 - Détermination de l’ordre partiel en Fe^{3+} , méthode différentielle

On réalise une première série d’expériences en partant de la même valeur $[\text{I}^{-}]_0 = 3.45 \text{ mmol/L}$ ($1 \text{ mmol} = 1 \text{ millimole} = 10^{-3} \text{ mol}$), à 25°C , mais avec différentes valeurs initiales pour $[\text{Fe}^{3+}]$. On suit la réaction par mesure d’absorbance, ce qui est possible ici car le diiode est la seule espèce colorée. On mesure alors la vitesse volumique initiale de la réaction v_0 .

$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mmol/L)	1,42	7,51	17,31	24,21
v_0 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,15	0,79	1,82	2,54

a - Montrer qu’on a théoriquement une relation du type $\ln v_0 = A + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$, où p est l’ordre partiel en Fe^{3+} , et A une constante pour la série d’expériences considérée.

b - Quelle grandeur en fonction de quelle grandeur faut-il tracer pour déterminer p à l’aide d’une régression linéaire ?

Effectuer cette régression (à la calculatrice ou sur papier) et donner la valeur de p .

3 - Détermination de l'ordre partiel en I^- , méthode des temps de 1/2 réaction

Une étude préalable (avec la méthode différentielle) indique que l'ordre partiel en I^- est $q = 2$. On veut confirmer ceci par une étude des temps de demi réaction.

On réalise donc une autre série d'expériences en partant de la même valeur $[Fe^{3+}]_0 = 0.10 \text{ mol/L}$, à 25°C , mais avec différentes valeurs initiales pour $[I^-]$. On a à chaque fois $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$.

On détermine cette fois le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

a - Quelle hypothèse peut-on effectuer suite au fait que $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$?

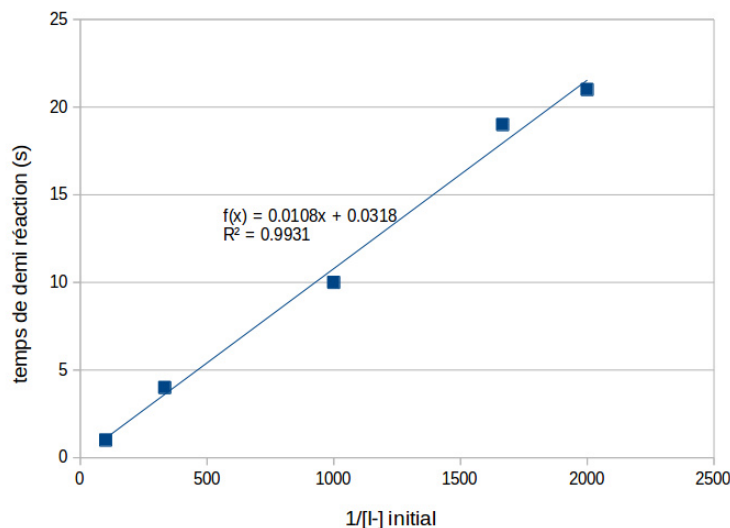
b - On écrit la vitesse de réaction sous la forme $v = k'[I^-]^2$.

En déduire une équation différentielle portant sur $[I^-](t)$, puis l'expression de $[I^-](t)$.

En déduire l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k' et de $[I^-]_0$.

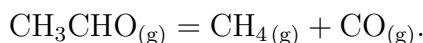
c - Le graphique ci-dessous est le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[I^-]_0$ pour chacune des expériences.

Conclure sur l'ordre de la réaction. En déduire également la valeur de la constante k de la réaction.



IV Pyrolyse de l'éthanal, cinétique en phase gazeuse — [●●○]

On étudie la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal, qui peut s'écrire :



On donne la constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction a lieu dans un réacteur fermé de volume V constant, thermalisé à la température $T = 520^\circ\text{C}$.

La réaction est suivie par manométrie (on mesure la pression dans le réacteur au cours du temps).

On relève, pour différentes valeurs de pression initiale p_0 , la valeur du temps de demi-réaction :

p_0 (bar)	0,13	0,21	0,27	0,38	0,53	0,60
$t_{1/2}$ (s)	1400	860	675	492	355	308

Remarque : Pour un mélange de gaz, on définit la pression partielle p_i du constituant i comme

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}},$$

avec n_i la quantité de matière du constituant i , n_{tot} la quantité de matière totale de gaz et p_{tot} la pression totale du mélange.

Dans l'hypothèse des gaz parfaits, on a

$$p_{\text{tot}}V = n_{\text{tot}}RT,$$

et également pour chaque constituant,

$$p_iV = n_iRT.$$

Ici T et V sont la température et le volume du mélange de gaz.

- 1 - Justifier que la pression partielle de chaque constituant est directement proportionnelle à la quantité de matière du constituant en question.
- 2 - Dresser un tableau d'avancement en quantité de matière. On fera une ligne pour l'instant initial, une pour un avancement ξ quelconque, une pour $t = t_{1/2}$, et une dans l'état final. On ajoutera une colonne qui représente la pression totale du mélange.
Comment faire, par une mesure de pression, pour déterminer le temps de demi réaction ?
- 3 - Supposons que la réaction est d'ordre 2 par rapport à l'éthanal. Montrer que le temps de demi-réaction est alors inversement proportionnel à la pression initiale.
- 4 - Conclure grâce au tableau sur cette hypothèse.
- 5 - Enfin, l'expérience est reproduite pour différentes températures, pour lesquelles on mesure la constante de vitesse.

T (°C)	420	470	520	570	620
k ($\text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.05×10^{-4}	8.8×10^{-4}	cf avant	2.8×10^{-2}	1.2×10^{-1}

Que faut-il tracer en fonction de quoi pour vérifier que cette réaction vérifie la loi d'Arrhénius (on se ramènera à une droite) ?

Comment en déduire alors l'énergie d'activation, et la valeur du facteur pré-exponentiel ?

V Analogie avec la cinétique de désintégration radioactive [●○○]

Résolution de problème

Désintégration nucléaire et cinétique

La cinétique des désintégrations nucléaires peut être étudiée avec les outils développés dans ce chapitre. Si on considère une population de N atomes radioactifs, on définit la vitesse de désintégration de la même façon que la vitesse de disparition : $v(t) = -\frac{dN}{dt}$.

Les désintégrations nucléaires sont aléatoires, et on peut montrer que ceci impose une cinétique d'ordre 1 en N : $v(t) = \lambda N(t)$, avec λ la constante de désintégration (analogue à la constante de vitesse k).

On définit aussi la demi-vie de l'atome comme le temps au bout duquel la population initiale est divisée par deux. (C'est l'analogie du temps de demi-réaction.) Ce temps est caractéristique de l'atome considéré.

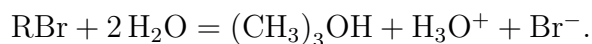
L'iode 131 est un isotope de l'iode se désintégrant avec une demi-vie de 8,02 jours. Il est utilisé dans le cadre du traitement du cancer de la thyroïde : il se fixe préférentiellement sur cet organe, et les particules émises lors de sa désintégration détruisent les cellules cancéreuses.

Il s'agit toutefois d'une source de radioactivité, et des précautions doivent être prises pour l'entourage. On lit ainsi sur le site de la ligue contre le cancer : "Pendant quelques jours, vous serez hospitalisé seul dans une chambre équipée d'installations sanitaires particulières pour recueillir les urines radioactives. Vous ne pourrez pas recevoir de visites de vos proches, mais le personnel passera dans votre chambre plusieurs fois par jour. Cet isolement est destiné à protéger votre entourage d'une irradiation inutile."

- 1 - Si on considère que le patient peut quitter l'hôpital lorsque la dose d'atomes radioactifs initiale a diminué d'un tiers, au bout de combien de temps celui-ci peut-il quitter le confinement ?

VI Étude d'une hydrolyse, méthode intégrale _____ [●●○]

La réaction d'hydrolyse du bromo-2-méthylpropane conduit à la formation du 2-méthylpropanol et de bromure d'hydrogène :



On travaille à 25 °C, les résultats sont les suivants, en notant c la concentration de RBr.

t (heures)	0	2	4	8	12	20	30	40
c (mol/L)	0,100	0,09	0,08	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme : $v = k[\text{RBr}]^p$.

- 1 - Dans l'hypothèse où $p = 1$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration RBr et donner sa solution.
- 2 - Dans l'hypothèse où $p = 2$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration RBr et donner sa solution.
- 3 - Quelle est l'hypothèse vérifiée ? En déduire la valeur de la constante de vitesse k .
- 4 - Dans les mêmes conditions mais à 50 °C, le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Déterminer la relation entre k et $t_{1/2}$. Calculer alors k à cette température.
- 5 - Rappeler la loi d'Arrhénius. En déduire l'énergie d'activation de la réaction. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.