

# CINÉTIQUE CHIMIQUE



Svante August Arrhenius

## EXERCICES

---

### Chapitre 1

#### 1 LOI D'ARRHENIUS

L'expérience montre que, à la température de  $\theta \geq 150^\circ\text{C}$ , le pentaoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_5$  se décompose en phase gazeuse en dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et en dioxygène.

- 1) Écrire l'équation de la réaction de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$ , avec un nombre stœchiométrique 1 devant  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Une étude cinétique permet d'établir que la réaction admet un ordre  $\alpha$ , de déterminer cet ordre ainsi que la constante cinétique  $k$ .

En travaillant à différentes températures, on a pu mesurer les constantes cinétiques suivantes :

$t$ en $^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
$k$ en $\text{s}^{-1}$	0,1783	0,3867	0,713	1,342	2,198

L'incertitude sur la mesure de la température est négligeable (utilisation d'un thermostat très efficace, couplé à un thermomètre de haute précision) par rapport à l'incertitude sur la mesure de  $k$ . Celle-ci a été évaluée avec une **incertitude-type de 3,5% (distribution normale)** pour toutes les valeurs fournies.

- 2) Quelle donnée du tableau nous renseigne sur la valeur de l'ordre  $\alpha$  de la réaction ? En déduire la loi de vitesse de la réaction, c'est-à-dire l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du réactif et de la constante cinétique  $k$ .
- 3) Déterminer si ces résultats expérimentaux sont compatibles avec la loi d'Arrhenius et déterminer les paramètres  $\mathcal{A}$  (facteur pré-exponentiel) et  $E_a$  (énergie d'activation), assortis de leur incertitude.

#### 2 SYNTHÈSE D'UN ÉTHER-OXYDE

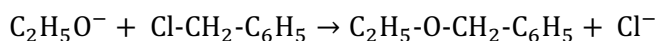
*Cet exercice présente la démarche usuelle pour déterminer un ordre : on l'estime par une méthode différentielle, puis on le vérifie par méthode intégrale.*

*Notez également que l'on travaille en quantités stœchiométriques, l'étude cinétique permet donc d'accéder à l'ordre global.*

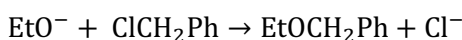
Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration  $\frac{1}{9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sont conservées à basse température. À chacune d'elles on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1,0 mL d'une solution alcoolique fraîche de chlorure de benzyle de concentration  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On scelle alors l'ampoule et on la porte très rapidement dans un thermostat, où on admet que sa température monte instantanément à la température d'équilibre.

Les ampoules sont alors retirées du thermostat après des durées variables, rapidement brisées dans un mélange d'acide sulfurique et d'éther qui bloque instantanément la réaction.

La réaction qui s'est produite dans l'ampoule a l'équation suivante :



On pourra utiliser la symbolisation simplifiée suivante :



On titre alors les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats suivants :

$t/\text{min}$	10	20	30	40	60	90	120	240
$n_{\text{Cl}^-}/(10^{-4} \text{ mol})$	1,7	2,8	3,7	4,4	5,5	6,4	7,0	8,3

- 1) Tracer le graphe des valeurs de  $[\text{Cl}^-]$  aux différents instants du tableau (à l'aide du tableur Libre\_Office\_Calc).  
La méthode utilisée ici pour suivre la cinétique de la réaction est-elle une méthode chimique ou une méthode physique ? En quoi les contraintes liées à ce type de méthode sont-elles respectées ?
- 2) Pour chaque valeur de  $t$ , donner une valeur approchée de la valeur de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité) en utilisant une méthode numérique.
- 3) En utilisant les résultats de la question précédente, réaliser une estimation de l'ordre global de la réaction. Discuter qualitativement de la fiabilité du résultat.  
*Indication : Calculer les concentrations initiales, en déduire une simplification de la loi de vitesse, puis linéariser l'expression  $v = k[\text{ClCH}_2\text{Ph}]^\alpha[\text{EtO}^-]^\beta$  et tracer le graphe adéquat.*
- 4) Vérification par la méthode intégrale : déterminer quelle expression de la concentration en  $\text{Cl}^-$  on doit porter en fonction de  $t$  pour obtenir une représentation linéaire permettant de vérifier l'ordre estimé précédemment.  
Tracer alors le graphe, confirmer l'ordre de la réaction et déterminer la valeur de la constante cinétique  $k$  en estimant son incertitude.
- 5) Proposer une adaptation de la méthode permettant de déterminer les ordres partiels.

### 3 DÉCOMPOSITION DU PENTAOXYDE DE DIAZOTE

Cet exercice est consacré à un suivi cinétique en phase gazeuse ; le point crucial est d'établir l'expression de la pression totale en fonction du temps (question 2) et de la linéariser.

On se propose de déterminer la valeur de la constante cinétique  $k$  de la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote en phase gazeuse, d'équation :  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , qui est une réaction d'ordre 1.

Pour obtenir la valeur de  $k$  à  $\theta = 160^\circ\text{C}$ , on utilise une enceinte thermostatée de volume constant, munie d'un manomètre permettant de mesurer la pression à chaque instant.

À l'instant initial  $t = 0$ , on introduit  $\text{N}_2\text{O}_5$  pur dans l'enceinte, à la concentration notée  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ . On note  $p_0$  la pression initiale régnant alors dans l'enceinte.

Les gaz sont supposés parfaits. La constante des gaz parfaits vaut :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

- 1) Exprimer la concentration  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction de  $t$ ,  $k$  et  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ , puis la pression partielle  $p_{\text{N}_2\text{O}_5}$  en fonction de  $t$ ,  $k$  et  $p_0$ .
- 2) Dans le dispositif utilisé, ce n'est pas la pression partielle  $p_{\text{N}_2\text{O}_5}$  qui est mesurée, mais la pression totale  $p$  dans l'enceinte.

Les mesures manométriques au cours du temps ont fourni le tableau de résultats suivants :

$t/s$	0	600	1200	2400	3600	4800	6000	7200
$p/\text{mmHg}$	348	478	581	707	784	815	842	855

*Note : le millimètre de mercure (mmHg) est une unité de pression héritée des anciens baromètres à colonnes de mercure. Par définition : 1 atm = 1,01325 bar = 760 mmHg*

Montrer que la pression totale  $p$  en fonction de  $t$ ,  $k$  et  $p_0$  devrait suivre la loi modèle :

$$p = \frac{p_0}{2}(5 - 3 \exp(-kt))$$

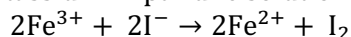
Quelle fonction de la pression  $F(p)$  doit-on porter en fonction de  $t$  pour obtenir une représentation **linéaire** ? Utiliser le tableau de valeurs expérimentales ci-dessus pour déterminer la valeur de la constante cinétique  $k$  et estimer son incertitude  $u(k)$ .

- 3) À 160°C, une autre source indique : « il faut 37 minutes et 30 secondes pour que  $\frac{2}{3}$  de  $\text{N}_2\text{O}_5$  ait réagi (précision  $\pm 2$  s). » Déduire de cette donnée la valeur de la constante cinétique à cette température : cette valeur est-elle compatible avec celle trouvée à la question précédente ?
- 4) Calculer le temps de demi-réaction à 160°C. Que deviendrait-il si on réalisait la même manipulation en doublant la pression initiale ?
- 5) Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de  $103 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . À quelle température faudra-t-il réaliser la réaction si on veut que 95% du réactif soit transformé au bout de 30 minutes ?

## 4 OXYDATION DES IONS IODURES PAR LES IONS FERRIQUES

*Cet exercice est consacré à l'étude des ordres partiels par la méthode des vitesses initiales. On travaille par séries de linéarisations.*

On oxyde une solution d'iodure de potassium KI par une solution de nitrate ferrique :



On réalise deux séries d'expériences à température constante. Pour chacune d'elles, on détermine la vitesse initiale par une méthode dite de « l'horloge à iode », non exposée ici.

Pour la première série, la concentration initiale en  $\text{I}^-$  est la même :  $[\text{I}^-]_0 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$[\text{Fe}^{3+}]_0 / (10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1,67	8,21	18,18	25,15
$v_0 / (10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0,12	0,58	1,28	1,78

Pour la deuxième série, la concentration initiale en  $\text{Fe}^{3+}$  est la même :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[\text{I}^-]_0 / (10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	4,00	9,59	12,96	13,31
$v_0 / (10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0,12	0,68	1,24	1,31

Les incertitudes sur les valeurs des concentrations seront supposées négligeables devant celles sur les mesures de  $v_0$ . Pour estimer ces dernières, on considérera que les chiffres donnés dans le tableau sont garantis (autrement dit, la précision est :  $\pm 0,005 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Montrer que la réaction admet un ordre initial ; déterminer les ordres partiels par rapport à  $\text{I}^-$  et par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$ , ainsi que la constante cinétique correspondante.

## 5 UTILISATION DU SOUFRE RADIOACTIF COMME TRACEUR BIOLOGIQUE

*Les méthodes de la cinétique chimique peuvent également s'appliquer pour une transformation nucléaire.*

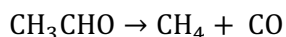
L'isotope  $^{38}\text{S}$  est radioactif avec une période (ou durée de demi-vie) de  $\tau = 2,84 \text{ h}$  ; il est utilisé pour étudier le métabolisme des protéines. On considère un échantillon de protéine marqué avec l'isotope

$^{38}\text{S}$  ; cet échantillon présente une activité initiale de  $4,8 \cdot 10^4$  désintégrations par minute. Calculer l'activité de cet échantillon au bout de 8 h et au bout de 24 h.

## 6 DÉCOMPOSITION DE L'ÉTHANAL GAZEUX

On étudie ici une vitesse de réaction par la méthode des temps de demi-réaction. S'agissant d'une réaction en phase gazeuse, il faut exprimer le temps de demi-réaction en fonction de la pression initiale...

À 518°C, la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal se réduit à :



On réalise la réaction à volume constant pour diverses valeurs de la pression initiale dans l'enceinte, et on détermine alors le temps de demi-réaction  $\tau$ .

Les gaz sont supposés parfaits. La constante des gaz parfaits vaut :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

- Proposer une méthode expérimentale pour déterminer  $\tau$  au moyen d'un capteur de pression.
- On a obtenu les résultats expérimentaux suivants :

$p_0/\text{mmHg}$	100	161	204	290	400	459
$\tau/\text{s}$	1400	860	675	492	355	308

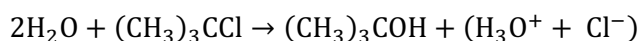
Note : le millimètre de mercure (mmHg) est une unité de pression héritée des anciens baromètres à colonnes de mercure. Par définition :  $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$

Expliquer pourquoi une simple analyse rapide des résultats permet de prévoir que la réaction est d'ordre 2. En déduire la représentation graphique qui permet de confirmer cette hypothèse. Déterminer la valeur de la constante cinétique.

## 7 HYDROLYSE DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE

On utilise ici la méthode conductimétrique pour le suivi d'une réaction en solution aqueuse produisant des ions. N'oubliez pas de remarquer la situation de dégénérescence de l'ordre.

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction quantitative :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie. On note  $\sigma$  la conductivité de la solution et  $\lambda_{i0}$  la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion  $i$ .

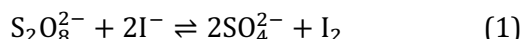
- En supposant la réaction d'ordre 1, de constante cinétique  $k$ , établir la relation entre  $C$ ,  $C_0$ ,  $k$  et  $t$  où  $C = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$  à l'instant  $t$  et  $C_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$  à l'instant  $t = 0$ .  
En déduire :  $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$ , où  $\sigma_\infty$  représente la conductivité de la solution quand  $t$  tend vers l'infini.
- On place sur un agitateur magnétique un becher contenant 80 mL d'un mélange eau-acétone et 20 mL de  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  de concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'acétone, puis on y introduit la cellule conductimétrique. On enregistre  $\sigma$  en fonction du temps  $t$ , et les valeurs de  $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = f(t)$  sont données dans le tableau ci-dessous :

$t \text{ (s)}$	0	29	60	80	100	120
$y$	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13	-1,33

Vérifier graphiquement que la réaction est d'ordre 1.  
En déduire la valeur de la constante cinétique  $k$ .

## 8 CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

On étudie la réaction en solution aqueuse à 25°C :



Sa constante d'équilibre vaut  $K = 10^{46,3}$ .

### 1) Réaction étudiée

- Exprimer la constante d'équilibre  $K$  en fonction des diverses concentrations à l'équilibre.
- D'après la valeur de  $K$ , la réaction est-elle, dans l'état final  $t \rightarrow +\infty$ , totale ? quasi-totale ?
- Dans cette réaction, seul le diiode est coloré. Préciser la couleur du diiode en solution aqueuse.

### 2) Suivi de la réaction

La réaction (1) est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

- Qu'appelle-t-on absorbance d'une solution ? Quelle est son unité ? Comment la mesure-t-on ?
- Énoncer la loi de Beer-Lambert. Si on souhaite utiliser cette loi, par exemple pour mesurer des concentrations, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Pourquoi ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?
- Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

### 3) Étude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel  $p$  par rapport aux ions iodure et un ordre partiel  $n$  par rapport aux ions peroxodisulfate.

À l'instant  $t = 0$ , on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à  $0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 15 mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium à  $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. En déduire à quel ordre partiel  $n$  ou bien  $p$  on pourra accéder par cette expérience. Donner l'expression de la constante cinétique apparente.

On obtient les résultats suivants :

$t$ (min)	0	4	8	12	16
$A$	0	0,349	0,670	0,940	1,178

Après plusieurs heures, l'absorbance se fixe à la valeur  $A_\infty = 2,925$ .

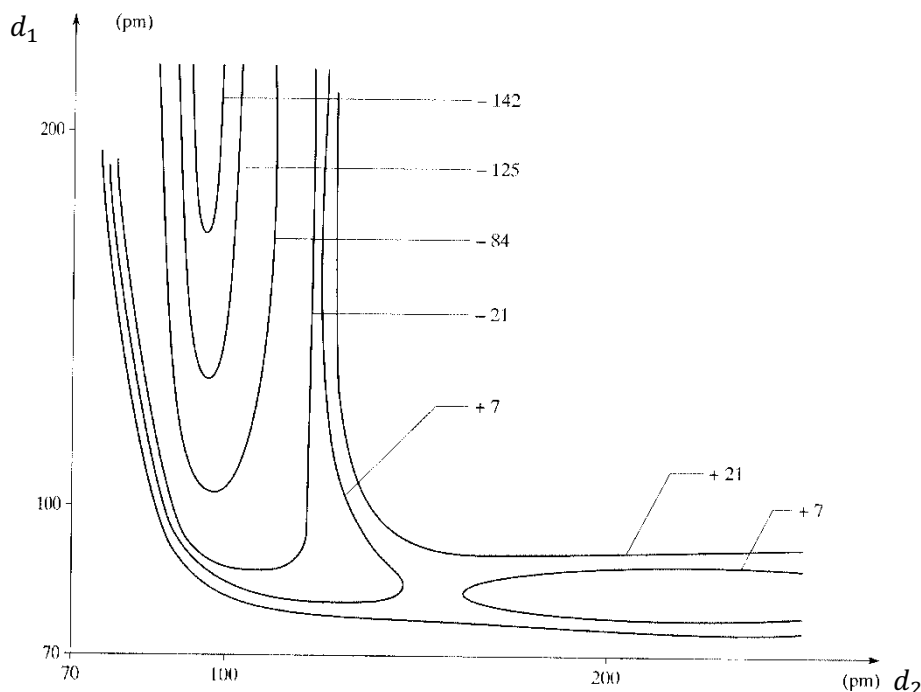
- On fait l'hypothèse que la cinétique est d'ordre 1. Déterminer quelle expression de l'absorbance et de  $A_\infty$  il faut porter en fonction du temps pour obtenir une représentation linéaire.
- Faire le tracé précédent, l'exploiter : vérifier que l'ordre est 1 et déterminer la constante apparente de vitesse.
- Expliquer dans quelles conditions de concentrations il faut se placer pour que l'expérience donne accès à l'ordre global de la réaction.
- On trouve alors que l'ordre global vaut 2. Donner  $n$ ,  $p$  et la constante cinétique réelle  $k$  de la réaction.

## Chapitre 2

### 9 PROFIL ÉNERGÉTIQUE D'UN CHOC

Le diagramme figurant ci-après représente les courbes de niveau de la surface d'énergie potentielle pour la réaction élémentaire :  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$  au cours de laquelle les trois atomes restent alignés.

L'unité d'énergie pour les courbes de niveau est le  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



On porte sur les axes les distances interatomiques H – H (notée  $d_{\text{HH}}$ ) et F – H (notée  $d_{\text{FH}}$ ). Ces distances sont provisoirement notées  $d_1$  et  $d_2$  sur le graphique ; on les attribuera à  $d_{\text{HH}}$  et  $d_{\text{FH}}$  dans la question 1).

- On sait qu'une molécule  $\text{H}_2$  isolée a pour longueur de liaison  $\ell_{\text{HH}} = 83 \text{ pm}$ , alors qu'une molécule  $\text{FH}$  isolée a pour longueur de liaison  $\ell_{\text{FH}} = 95 \text{ pm}$ . Attribuer à  $d_1$  et  $d_2$  les distances interatomiques  $d_{\text{HH}}$  et  $d_{\text{FH}}$  et identifier, sur le diagramme, la région représentant les réactifs et celle correspondant aux produits.
- Sur certaines courbes de niveau, l'énergie potentielle est négative, alors que sur d'autres, elle est positive : quelle référence, selon vous, a été choisie pour le « zéro » d'énergie ?
- La réaction est-elle exo ou endothermique ? Évaluer, sur le diagramme, la variation d'énergie qui accompagne la réaction. L'énergie de liaison de  $\text{H}_2$  est voisine de  $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; en déduire l'énergie de liaison de  $\text{FH}$ .
- Représenter, sur le diagramme, le chemin réactionnel le plus probable. Définir la coordonnée de réaction C.R. correspondante.
- Représenter, sur un diagramme  $E_p = f(\text{C.R.})$ , l'évolution du système. Faire apparaître l'état de transition. Évaluer l'énergie d'activation. Cette énergie d'activation est-elle directement liée aux énergies de liaison de  $\text{H}_2$  et de  $\text{FH}$  ?

## 10 ACTES ÉLÉMENTAIRES

Pour chacune des réactions suivantes, déterminer s'il est probable ou non qu'elles correspondent à un processus élémentaire. Justifier.

- |  |   |
|--|---|
| a) $\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightarrow \text{HS} + \text{OH}$                   | b) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                           |
| c) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ | d) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO}$ (méthanal) + $\text{H}_2\text{O}$ |
| e) $\text{C} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_4$                                      | f) $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                  |
| g) $\text{N}_2 + \text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$              | h) $\text{N}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{Cl}$                       |

Lorsqu'un acte élémentaire est supposé, quelle loi de vitesse devrait suivre la réaction ?