

Cinétique chimique

QUESTIONS DE COURS

- ↪ Définir le temps de demi-réaction d'une réaction chimique.
- ↪ Définitions : vitesse de formation, vitesse de disparition d'une espèce chimique, vitesse de réaction.
- ↪ Définir la vitesse volumique de réaction d'une réaction chimique (cas où $V=cte$). Comment la détermine-t-on graphiquement ? Quelle est la relation entre la vitesse volumique de réaction et la dérivée des concentrations des espèces chimiques apparaissant dans une équation bilan ?
- ↪ Définir un facteur cinétique et en donner 3 exemples.
- ↪ Ordre d'une réaction de type $aA + bB = cC + dD$: à quelle condition peut-on dire qu'une telle réaction chimique admet un ordre ? Ecrire la loi de vitesse et définir l'ordre global et l'ordre partiel par rapport à un réactif. On précisera l'unité de la constante de vitesse k dans le cas où l'ordre global vaut 0,1 ou 2.
- ↪ Loi d'Arrhénius (l'énergie d'activation E_a est constante). On précisera le nom et l'unité de chacun des termes apparaissant dans cette loi.
- ↪ Qu'est-ce que la méthode de dégénérescence de l'ordre ? Comment s'écrit alors la loi de vitesse (faire apparaître une constante de vitesse apparente) ? A-t-on accès à l'ordre global ou à l'ordre partiel de la réaction ?
- ↪ Quel est l'intérêt de placer les réactifs dans des conditions initiales stœchiométriques (faire apparaître une constante de vitesse apparente) ? A-t-on accès à l'ordre global ou à l'ordre partiel de la réaction ?
- ↪ Réaction $aA + bB = cC$: détermination de l'expression de $[A](t)$ et de $t_{1/2}$ dans les cas suivants (au choix du professeur) :
 - ▷ Ordre global nul : ordre 0 par rapport à B et 0 par rapport à A.
 - ▷ Ordre global 1 :
 - ordre 0 par rapport à B et 1 par rapport à A.
 - dégénérescence de l'ordre : ordre 1 par rapport à A et B en excès (faire apparaître une constante de vitesse apparente).
 - A et B en proportions stœchiométriques (faire apparaître une constante de vitesse apparente).
 - ▷ Ordre global 2 :
 - ordre 0 par rapport à B et 2 par rapport à A.
 - dégénérescence de l'ordre : ordre 2 par rapport à A et B en excès (faire apparaître une constante de vitesse apparente).
 - A et B en proportions stœchiométriques (faire apparaître une constante de vitesse apparente).
 - A et B en proportions stœchiométriques : ordre 1 par rapport à B et 1 par rapport à A (faire apparaître une constante de vitesse apparente).
- ↪ Expliquer comment déterminer un ordre de réaction et une constante de vitesse à l'aide de la méthode différentielle.
- ↪ Expliquer comment déterminer un ordre de réaction et une constante de vitesse à l'aide de la méthode des temps de demi-réaction.
- ↪ Expliquer comment confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale.

SAVOIR-FAIRE

Savoir-faire 1 - Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode différentielle

On étudie la réaction $N_2O_5(aq) \longrightarrow N_2O_4(aq) + \frac{1}{2} O_2$ à 45°C. On a pu déterminer la vitesse volumique v de la réaction en fonction de la concentration c en N_2O_5 .

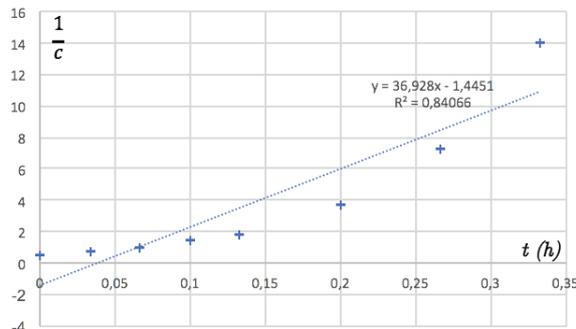
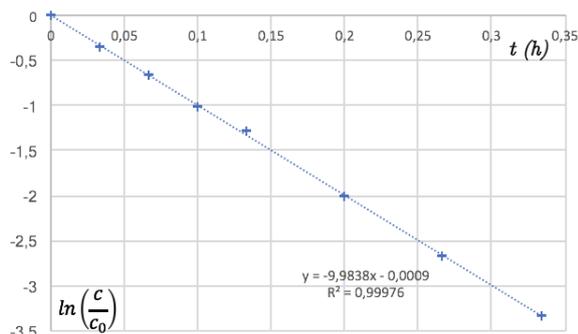
| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| $v \cdot 10^3$ (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹) | 1,5 | 0,96 | 0,67 | 0,38 | 0,23 |
| c (mol · L ⁻¹) | 2,33 | 1,5 | 1,11 | 0,64 | 0,37 |

Déterminer l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

Savoir-faire 2 - Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode intégrale

On étudie toujours la réaction $N_2O_5(aq) \longrightarrow N_2O_4(aq) + \frac{1}{2} O_2(g)$ à 45°C. On veut vérifier l'ordre intuité au SF précédent.

On mesure la concentration $c = N_2O_5$ à différents instants et on trace deux courbes :



- 1/ Déterminer $c(t)$ dans le cas d'un ordre 1.
- 2/ Déterminer $c(t)$ dans le cas d'un ordre 2.
- 3/ En déduire l'ordre.

Savoir-faire 3 - Faire le lien entre la grandeur mesurée et la concentration du réactif

Pour chaque réaction, on donne la grandeur mesurée lors de l'expérience. Déterminer le lien entre la concentration du réactif précisé et la grandeur mesurée.

- 1/ $N_2O_5(aq) = N_2O_4(aq) + \frac{1}{2} O_2(g)$. On mesure par titrage la concentration en N_2O_4 au cours du temps.
- 2/ $2I^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) = I_2(aq) + 2H_2O(l)$. I^- et H^+ sont en excès et on mesure l'absorbance A due à l'espèce I_2 colorée.
- 3/ $CH_3COOC_2H_5(aq) + OH^-(aq) = CH_3COO^-(aq) + C_2H_5OH(aq)$. La soude et l'éthanoate d'éthyle $CH_3COOC_2H_5$ ont été introduits dans les proportions stoechiométriques. On mesure la conductivité de la solution.
Données : Conductivités ioniques molaires (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) $\lambda_{Na^+} = 2,0 \cdot 10^{-2}$; $\lambda_{OH^-} = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,0 \cdot 10^{-3}$.
- 4/ $2N_2O(g) = 2N_2(g) + O_2(g)$. On mesure la pression totale $P(t)$.

LES INCONTOURNABLES

Exercice classique qui doit être maîtrisé avant d'aller plus loin.

Exercice 1 : Hydrolyse du bromo-2-méthylpropane

La réaction d'hydrolyse du bromo-2-méthylpropane conduit à la formation du 2-méthylpropanol et de bromure d'hydrogène : $RBr + 2H_2O = (CH_3)_3OH + H_3O^+ + Br^-$

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 : $v = k[RBr]^p$

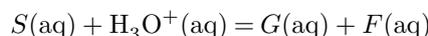
- 1/ Dans l'hypothèse où $p = 1$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration RBr et donner sa solution.
- 2/ Dans l'hypothèse où $p = 2$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration RBr et donner sa solution.
- 3/ Quelle 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. Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

POUR S'ENTRAÎNER

Ces exercices sont un peu plus étoffés et permettent d'approfondir la maîtrise des outils abordés jusqu'alors.

Exercice 2 : Hydrolyse du saccharose

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à $\text{pH} = 5,0$. Cette solution tampon permet à la concentration en ions H_3O^+ de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation :



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous :

| t (min) | 0 | 100 | 250 | 500 | 750 | 1000 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[S]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0,400 | 0,345 | 0,280 | 0,195 | 0,140 | 0,100 |

- 1/ En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S .
- 2/ Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} en précisant son unité.
- 3/ Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur dans ces conditions.

Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à $\text{pH} = 3,8$, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente $k'_{\text{app}} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

- 4/ En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium H_3O^+ .
- 5/ Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction, et préciser son unité.

Exercice 3 : Réaction en phase gazeuse

La réaction $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ est du premier ordre en N_2O . Tous les corps sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

On travaille à V constant dans un récipient fermé à température constante.

À $t = 0$ min, N_2O est seul sous la pression $P_0 = 1$ bar pour une quantité de matière n_0 .

On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale $P(t)$ dans le récipient en fonction du temps.

Lorsqu'on effectue les mesures à la température $T_1 = 283$ K, la pression mesurée au bout de $t_1 = 20$ min est $P_1 = 1,006$ bar.

- 1/ Construire le tableau d'avancement et y ajouter une colonne de quantité de matière totale n_{tot} .
- 2/ Ecrire la loi de vitesse. Exprimer la vitesse volumique v en fonction de la pression partielle p_{NO_2} . (On généralisera aux gaz la formule de $[\text{NO}_2] = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V}$).
- 3/ Après intégration de la loi de vitesse, en déduire l'expression de $p_{\text{NO}_2}(t)$ puis l'expression de l'avancement $\xi(t)$.
- 4/ Montrer que l'expression de $P(t)$ la pression totale est $P(t) = P_0(A - Be^{-2kt})$, où $A, B \in \mathbb{R}$ à déterminer.
- 5/ Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse pour $T = T_1$.

POUR ALLER PLUS LOIN

Un exercice plus théorique. À ne chercher que si le reste est bien traité.

Exercice 4 : Décomposition de l'éthanal

On étudie la décomposition de l'éthanal CH_3CHO en CH_4 et CO . Tous les composés sont gazeux.

On place n_0 moles d'éthanal seul dans une enceinte fermée, indéformable, de volume V à la température T . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est p_0 .

- 1/ Écrire l'équation de réaction.
- 2/ Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

On constate expérimentalement que la fonction $F(t) = \frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$ est proportionnelle à t .

- 3/ Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.
- 4/ Calculer le temps de demi-réaction.
- 5/ Même question pour un volume $2V$.

DEVOIR-MAISON : DÉCOMPOSITION DU PÉROXODISULFATE

Cet exercice est un premier pas vers le travail du devoir surveillé. Assurez-vous que vos réponses manifestent d'une maîtrise des compétences données ci-après.

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfate SO_4^{2-} , ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à $25^\circ C$ d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à $80^\circ C$.

| t (min) | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| C ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$) | 10,0 | 7,80 | 6,05 | 4,72 | 3,68 | 2,86 |

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Donnée : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$.

- 1/ Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxydisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
- 2/ Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à $80^\circ C$ alors que la pièce de stockage n'est qu'à $25^\circ C$?
- 3/ Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
- 4/ Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1% ?
- 5/ Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?