

TD : Cinétique

1 Applications directes du cours

App1 : Détermination de l'ordre initial d'une réaction

La pyrolyse est la décomposition d'un corps sous l'action de la chaleur. La pyrolyse étudiée dans l'exercice s'effectue en phase gazeuse. On étudie la pyrolyse d'un composé A à 504°C . On note P_A la pression partielle de A. On définit la vitesse de réaction, en phase gazeuse, $v_p = -\frac{dP_A}{dt}$. On cherche à montrer que la loi de vitesse s'écrit $v_p = k_p P_A^q$. On a déterminé, à 504°C , la vitesse initiale v_{p0} de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale P_{A0} du composé A.

$P_{A0}(\text{Pa})$	8550	13700	27600	39500	55300	$\log(P_{A0}/1\text{Pa})$	3,93	4,14	4,44	4,60	4,74
$v_{p0}(\text{Pa}\cdot\text{min}^{-1})$	46,2	119	484	989	1936	$\log(v_{p0}/1\text{Pa}\cdot\text{min}^{-1})$	1,66	2,08	2,68	3,00	3,29

Grâce aux données expérimentales, vérifier la loi de vitesse et déterminer l'ordre initial de la réaction par rapport au composé A ainsi que la constante de vitesse k_p .

App2 : Accident dans une centrale nucléaire

La radioactivité β^- , est l'émission par un noyau instable d'un électron (particule β^-) et d'une particule notée sans masse ni charge appelé antineutrino. Suite à un accident dans une centrale nucléaire, des nucléides radioactifs comme l'iode 131 et le césium 137 peuvent se répandre dans l'atmosphère.

- Donner la composition de ces deux nucléides.
- L'iode 131 est un émetteur β^- . Écrire l'équation bilan de la transformation nucléaire qui s'effectue.
- L'iode 131 et le césium 137 ont respectivement pour période radioactive $T_1 = 8$ jours et $T_2 = 30$ ans.
 - Définir la période radioactive.
 - Donner la relation liant masse de nucléide et nombre de noyaux de nucléide.
 - A la date $t = 0$, on considère deux échantillons d'iode 131 et de césium 137 de même masse $m_0 = 1$ g. Sachant que la cinétique d'une désintégration radioactive est d'ordre 1 de constante de vitesse λ , montrer que $m(t) = m_0 \exp(-\lambda t)$. Exprimer λ en fonction de la période radioactive T . Calculer pour chaque nucléide la masse m présente aux dates $t = 8$ jours, $t = 1$ an et $t = 30$ ans.

App3 : Décomposition du bromure de nitrosyle

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse s'écrit : $\text{NOBr}(\text{g}) = \text{No}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{g})$ suit la loi de vitesse $r = k[\text{NOBr}]^2$.

Temps (s)	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
$[\text{NOBr}]$ (mol/L)	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112
$\ln([\text{NOBr}]/1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	-3,69	-3,96	-4,12	-4,24	-4,38	-4,49
$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}/[\text{NOBr}]$	40,0	52,4	61,7	69,4	80,0	89,3

Déterminer l'ordre par rapport au bromure de nitrosyle et la constante de vitesse de la réaction.

App4 : Hydrolyse d'un bromure d'alkyle

On considère la réaction $\text{R}-\text{Br} + \text{HO}^- = \text{R}-\text{OH} + \text{Br}^-$. On mesure les vitesses initiales v_i :

$[\text{R}-\text{Br}]_0$	$[\text{HO}^-]_0$	v_i
$10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,125\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
$2\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$3\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,372\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

La vitesse de cette réaction étant de la forme $v_i = k[R - Br]^\alpha [HO^-]^\beta$ avec α et β des entiers. Donner la valeur de k , α et β .

App5 : Conversion cyclopropane en propène (BTS Chimie)

- Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données suivantes :

T (K)	750	800	850	900
k (s^{-1})	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26
$\ln(k/s^{-1})$	-8,6	-5,9	-3,5	-1,3

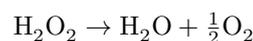
- Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500°C ?

2 Exercices

EX1 : Décomposition de l'eau Oxygénée

→ Grécias

En présence de perchlorure de fer jouant le rôle de catalyseur, l'eau oxygénée en solution se décompose suivant la réaction totale :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction à une température fixée T .

Pour cela, on effectue des prélèvements du milieu réactionnel échelonnés dans le temps et on dose immédiatement H_2O_2 restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium en milieu acide. L'équation de réaction est la suivante :



A chaque essai, on opère sur 10 cm^3 de prélèvement et on dose avec v (cm^3) de permanganate. On appelle C_0 la concentration initiale de H_2O_2 et C_1 la concentration de permanganate.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de v obtenues à différents instants

t (s)	0	180	360	540	720	900
v	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

- Quelles sont les caractéristiques d'une bonne réaction de dosage ?
- Montrer que la concentration C en H_2O_2 restante est proportionnelle au volume de permanganate versé.
- On postule un ordre 1 par rapport à H_2O_2 ; établir la relation existant entre le volume v à t , le volume v_0 à $t = 0$, la constante de vitesse k et le temps t .
- Vérifier graphiquement l'ordre de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.
- En déduire graphiquement la constante k et le temps de demi-réaction.

EX2 : Étude cinétique suivie par spectroscopie (ENSTIM)

→ Grécias

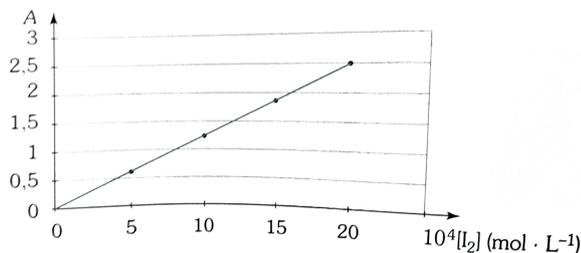
1) Réaction étudiée On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation d'ions iodures par les ions peroxydisulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en solution aqueuse :



Dans cette réaction totale, seule la solution de I_2 est colorée. Préciser cette couleur.

2) Suivi de la réaction La réaction sera suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps. On rappelle la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance A d'une solution de diode de concentration C est $A = \epsilon_\lambda \ell C$ où ϵ_λ est le coefficient d'extinction molaire à λ .

1. Si l'on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail? Quelle courbe doit-on tracer pour trouver λ ?
2. Faire le lien entre λ et la couleur du diode.
À la longueur d'onde 454nm, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diode, préparées à partir d'une solution mère à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient la courbe suivante :



3. Expliquez comment vous prépareriez 20 mL de la solution de diode à $5 \cdot 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de la solution mère. Précisez la verrerie utilisée.
4. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée?

3) Étude de la réaction On suppose que la réaction admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodures et n par rapport aux ions peroxodisulfates. À l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution de iodure de potassium à 0.250 mol.L^{-1} et 15 mL de solution de peroxodisulfates d'ammonium à $6.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

5. Calculer les concentrations initiales des réactifs juste après le mélange (la réaction n'a pas commencée). Montrer sans calcul que ces conditions permettront de calculer l'ordre de la réaction par rapport au ions peroxodisulfates. Donner l'expression de la constante apparente de vitesse.
6. À l'aide d'un bilan de quantité de matière, déterminer la concentration en peroxodisulfate à l'instant t en fonction de la concentration en diode.
7. En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfates, établir quelle fonction de $[S_2O_8^{2-}]$ il faut tracer pour le vérifier.
8. Expliquez brièvement comment à partir de la mesure de l'absorbance à $\lambda = 454 \text{ nm}$, du mélange au cours de la réaction, on pourra déterminer à tout instant la concentration en peroxodisulfate.
9. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	4	8	12	16
A	0	0.349	0.670	0.940	1.178

 Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1. On tracera la courbe adéquate après avoir présenté un tableau de valeurs.
10. Calculer la constante de vitesse apparente.

EX3 : Isotope de l'iode

L'iode compte 37 isotopes identifiés, parmi lesquels un seul est stable : $^{127}_{53}\text{I}$. Les autres sont tous radioactifs.

1. Donner la composition du noyau d'iode 127.
2. Définir des isotopes.
L'iode 123 et l'iode 125 sont utilisés en médecine. Leur temps de demi-vie sont respectivement de 13 heures et 59 jours.
3. Préciser la composition des noyaux d'iode 123 et d'iode 125. Donner la notation $^A_Z X$ associé à ces noyaux.
4. Lequel de ces isotopes est le plus adapté à une utilisation en tant que traceur radioactif en imagerie médicale? Justifier.
Un échantillon de matière contient, à l'instant initial N_0 , atomes d'iode 123. Pendant un

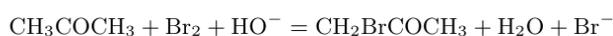
intervalle infinitésimal dt , le nombre d'atomes fils créé dN est proportionnel à l'intervalle de temps dt et le nombre d'atome d'iode 123 $N(t)$:

$$dN = -k \times N(t)dt$$

- Mettre l'équation différentielle sous forme canonique puis la résoudre.
- En déduire la valeur numérique de k .
- L'iode 131 se désintègre selon une émission de type β^- avec émission d'un électron. Écrire l'équation de désintégration associée. Identifier le noyau fils issu de cette désintégration.

EX4 : Détermination des ordres globaux et partiels de la synthèse de la bromacétone

La propanone CH_3COCH_3 est une cétone peut réagir sur le dibrome Br_2 en milieu aqueux basique selon la réaction totale



Soit F le composé organique final. La réaction est étudiée en milieu de **pH constant**. On réalise trois expériences.

Expérience 1 : $[\text{propanone}]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$; $[\text{Br}_2]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ et $[\text{HO}^-]_0 = \text{cste} = 0,01 \text{ mol/L}$.

t (en s)	0	20	40	60	100	140	200
$[\text{Br}_2]$ (en mol/L)	0,1	0,08	0,067	0,055	0,037	0,025	0,014
$\ln\left(\frac{[\text{Br}_2]}{C^\circ}\right)$	-2,3	-2,53	-2,7	-2,9	-3,3	-3,69	-4,27
$\frac{1}{[\text{Br}_2]}$ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)	10	12,5	14,9	18,2	27,0	40	71,4

Expérience 2 : $[\text{propanone}]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$; $[\text{Br}_2]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ et $[\text{HO}^-] = \text{cste} = 0,02 \text{ mol/L}$.

t (en s)	0	10	20	30	45	60	80
$[\text{Br}_2]$ (en mol/L)	0,1	0,082	0,068	0,056	0,041	0,031	0,02
$\ln\left(\frac{[\text{Br}_2]}{C^\circ}\right)$	-2,3	-2,5	-2,69	-2,88	-3,19	-3,47	-3,91
$\frac{1}{[\text{Br}_2]}$ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)	10	12,2	14,7	17,9	24,4	32,3	50

Expérience 3 : $[\text{propanone}]_0 = 1 \text{ mol/L}$; $[\text{Br}_2]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ et $[\text{OH}^-] = \text{cste} = 0,02 \text{ mol/L}$.

t (en s)	0	1	2	3	4	5
$[\text{Br}_2]$ (en mol/L)	0,1	0,080	0,061	0,042	0,025	0,0074
$\ln\left(\frac{[\text{Br}_2]}{C^\circ}\right)$	-2,3	-2,5	-2,80	-3,17	-3,69	-4,91
$\frac{1}{[\text{Br}_2]}$ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)	10	12,2	16,4	23,8	40	135,1

On cherche, si elle existe, une loi de vitesse de la forme $v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha[\text{Br}_2]^\beta[\text{HO}^-]^\gamma$.

- En utilisant l'expérience 1, déterminer les ordres partiels $\alpha + \beta$ par rapport à la propanone et au dibrome.
- En utilisant les expériences 1 et 2 déterminer l'ordre partiel γ .
- Qu'apporte l'expérience 3 ? Que pouvez-vous en conclure quant à α et β ?
- Déterminer la constante de vitesse k en précisant bien les unités utilisées.

3 Problèmes

Pb1 : Décoloration du vert de malachite de réaction

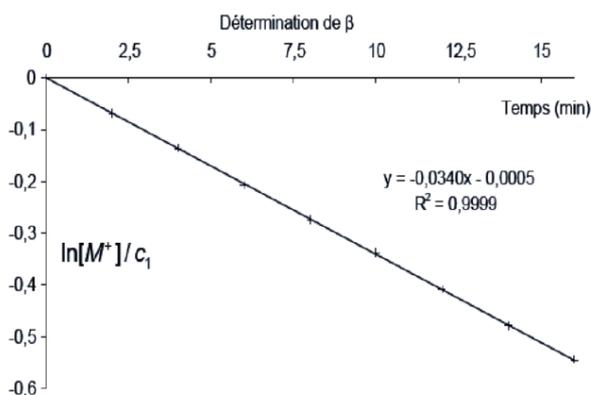
Le vert malachite ($M^+ + Cl^-$) a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le carbocation M^+ , entraînant la décoloration de la solution suivant une réaction supposée totale :



- Pourquoi la cinétique de cette réaction peut être suivie par spectrophotométrie ?
- On prépare initialement un mélange de volume supposé constant, en introduisant :
 - 20,0mL d'une solution de vert malachite de concentration $C_1 = 7,50 \cdot 10^{-5}$ mol/L.
 - 75,0mL d'eau.
 - 5,0mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/L.

On déclenche simultanément le chronomètre. On mesure l'évolution temporelle de l'absorbance à $\lambda = 620$ nm et on considère que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution. On recueille les valeurs expérimentales dans le tableau ci-contre.

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652	0,612	0,571	0,532	0,498
$[M^+]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	c_1	14,0	13,1	12,2	11,4	10,7	9,98	9,30	8,70



On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport à l'ion M^+ . α et β sont pris entiers. On admet par ailleurs que la vitesse volumique de réaction ne dépend pas d'autres concentrations que celles de ces deux réactifs.

2.a. Proposer une expression de la loi de vitesse, en notant k la constante de vitesse.

2.b. Calculer les concentrations initiales après dilution en vert malachite et en ions hydroxyde, notées respectivement c_1 et c_2 . En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente.

2.c. Montrer que la courbe permet de vérifier que $\beta = 1$ et de trouver la valeur de k_{app} .

- De nouvelles expériences sont réalisées, en faisant varier la concentration C_2 en ions hydroxyde.

C_2 (mol.L^{-1})	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
c_2 (mol.L^{-1})	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
k_{app} (min^{-1})	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	$13,6 \cdot 10^{-2}$

$\ln(c_2/1\text{mol.L}^{-1})$	-4,61	-4,20	-3,91
$\ln(k_{app}/1\text{min}^{-1})$	-2,70	-2,27	-2,00

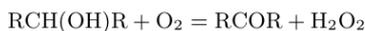
Les résultats précédents sont introduits dans Regressi, on modélise les résultats par une fonction affine telle que :

$$\ln k_{app} = 1,0239 \times \ln c_2 + 2,0167$$

Déterminer les valeurs de α et de k . Indiquer les résultats obtenus en précisant les unités.

Pb2 : Oxydation d'un alcool secondaire

En présence d'un initiateur I, un alcool secondaire s'oxyde en phase liquide selon la réaction



étude expérimentale est réalisée à 100°C en mesurant la vitesse initiale de la réaction V_0 pour différentes concentrations en réactifs et l'initiateur I. On suppose la vitesse de la réaction de la forme :

$$v = k[\text{RCH(OH)R}]^a p(\text{O}_2)^b [\text{I}]^c$$

1. Pour des pressions en O_2 comprises entre 300 et 500 mmHg, la vitesse initiale V_0 ne varie pas. Que peut-on en conclure sur b ?
2. Pour une série d'expériences, on impose $p_{\text{O}_2} = 400\text{mmHg}$; $[\text{alcool}]_0 = 10\text{mol/L}$. On mesure V_0 pour différentes valeurs $[\text{I}]_0$.

$[\text{I}]_0$ en mol/L	0,015	0,030	0,060	0,090
$10^6 V_0$ en mol/L.s ⁻¹	40,4	57,1	80,8	99,0

$\log([\text{I}]_0/1\text{mol.L}^{-1})$	-1,82	-1,52	-1,22	-1,05
$\log(10^6 V_0/1\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	1,61	1,76	1,91	2,00

Déduire grâce à une régression linéaire l'ordre partiel c de la réaction par rapport à I.

3. Pour une série d'expériences, on impose $p_{\text{O}_2} = 400\text{mmHg}$; $[\text{I}]_0 = 0,03\text{mol/L}$. On mesure V_0 pour différentes valeurs $[\text{alcool}]_0$.

$[\text{alcool}]_0$ en mol/L	2	4	6	8	10
$10^6 V_0$ en mol/L.s ⁻¹	11,5	22,8	34,5	45,6	57,1

$\log([\text{alcool}]_0/1\text{mol.L}^{-1})$	0,30	0,60	0,78	0,90	1,0
$\log(10^6 V_0/1\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	1,06	1,36	1,54	1,66	1,76

Déduire grâce à une régression linéaire l'ordre partiel de la réaction a par rapport à l'alcool.

4. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

