

Cinétique

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé



Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

C1.1 - La réaction $2\text{NH}_{3(g)} = \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ est d'ordre 0. Déterminer la loi d'évolution $[\text{NH}_3](t)$. **Le calcul sera mené par séparation de variables.**

C1.2 - La réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ est d'ordre 1 par rapport aux deux réactifs. On se place en situation de dégénérescence de l'ordre par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Expliquer ce que cela signifie, et établir la loi d'évolution $[\text{I}^-](t)$. **Le calcul sera mené par séparation de variables.**

La loi de vitesse s'écrit dans ce cas $v \simeq k[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = k_{app}[\text{I}^-]$, d'où on déduit (cf. application 5 pour un calcul identique)

$$[\text{I}^-](t) = [\text{I}^-]_0 e^{-2k_{app}t}.$$

C1.3 - La réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ est d'ordre 1 par rapport aux deux réactifs. On travaille en proportions stœchiométriques : en déduire la relation à imposer entre les concentrations initiales puis la loi de vitesse apparente en fonction de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$. Établir la loi d'évolution $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$.

On doit prendre $[\text{I}^-]_0 = 2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$, ce qui reste vrai à tout instant (cf. application 7 pour un calcul identique). On a alors

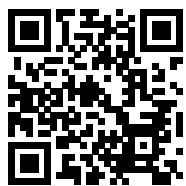
$$v = k[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2$$

d'où on déduit (cf. application 6 pour un calcul identique à un facteur 2 près)

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t) = \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{1 + 2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 t}.$$

C1.4 - Considérons une réaction d'un unique réactif A ayant une loi de vitesse $v = k[A]^p$. On dispose de mesures de $[A](t)$. Expliquer comment estimer p par la méthode différentielle : justifier le tracé à réaliser, et comment calculer numériquement les grandeurs utiles à partir des mesures.

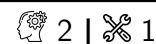
Cahier d'Entraînement



Le *Cahier d'Entraînement* est un projet collaboratif mené par des enseignants de CPGE, proposant aux étudiants des entraînements leur permettant de travailler en autonomie sur des techniques et « réflexes » utiles dans les exercices, en particulier calculatoires. Il est librement téléchargeable en scannant ou cliquant sur le QR-code ci-contre.

→ pour ce chapitre : 22.9, 22.11, 24.2, 24.7, 24.8, 24.9, 25.3, 25.5, 25.7 à 25.12.

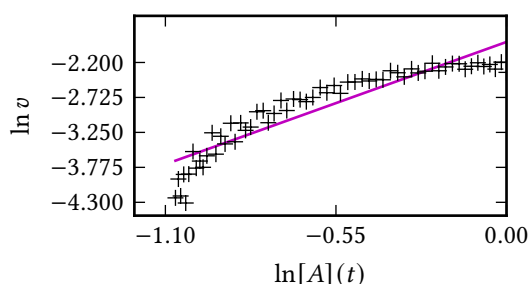
Exercice 1 : Analyse de courbes



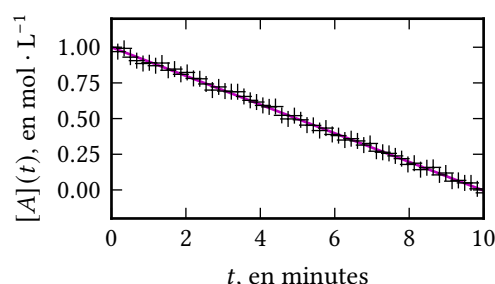
- ▷ Méthode intégrale ;
- ▷ Méthode différentielle.

On simule numériquement des réactions du type $A + B \longrightarrow$ produits. La concentration initiale en espèce A vaut toujours $[A]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Elle est « mesurée » en continu au cours de la réaction, et donne lieu aux courbes ci-dessous. Que peut-on dire sur l'ordre de la réaction dans les différents cas ?

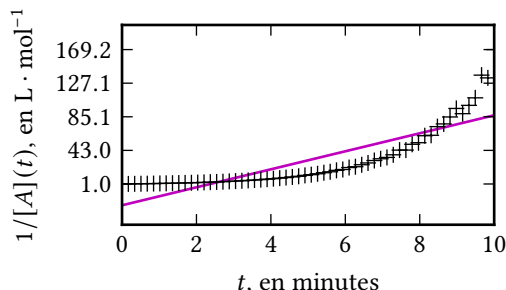
1 - B est le solvant.



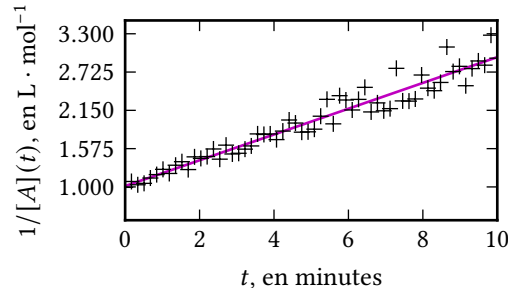
2 - $[B]_0 = [A]_0$.



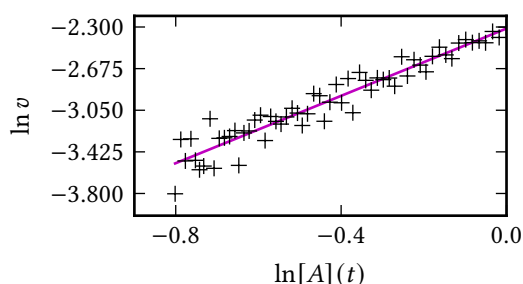
3 - $[B]_0 = 20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



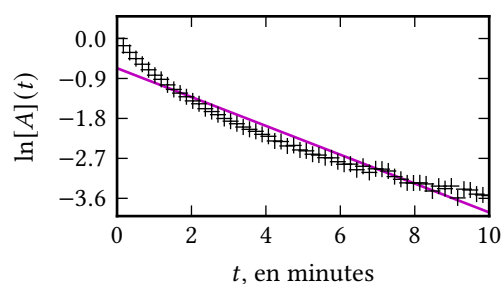
4 - B est le solvant.



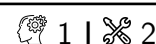
5 - $[B]_0 = [A]_0$.



6 - Un système extérieur impose $[B]$ constante.



Exercice 2 : Calcul d'une énergie d'activation



- ▷ Loi d'Arrhénius.

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.

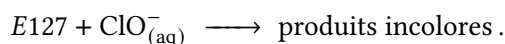
Autour de la méthode intégrale

Exercice 3 : Décoloration de l'érythrosine B



- Suivi spectrophotométrique ;
- Cinétique d'ordre 1 et 2.

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments. En présence d'hypochlorite ClO^- , un des constituants de l'eau de Javel, la coloration s'atténue progressivement sous l'effet de la réaction



On cherche la loi de vitesse de la réaction sous la forme

$$v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta.$$

On prépare dans quatre béchers les solutions listées dans le tableau ci-dessous à partir d'une solution d'hypochlorite de sodium de concentration $C = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À chacune de ces solutions, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse de E127 de concentration $C' = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde à laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

Solution n°	1	2	3	4
Solution d'hypochlorite (mL)	3,0	6,0	9,0	12,0
Eau distillée (mL)	17,0	14,0	11,0	8,0

- 1 - Calculer les concentrations initiales en ClO^- et E127 dans la solution 1 et proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse faisant apparaître une constante de vitesse apparente à définir.
- 2 - Exprimer la concentration $[\text{E127}](t)$ en fonction de l'absorbance $A(t)$ et de valeurs mesurables à l'instant initial.
- 3 - Montrer que dans l'hypothèse $\alpha = 1$ ou 2, l'une des deux courbes de la figure 1 doit s'identifier à une droite. En déduire la valeur probable de α .
- 4 - Déterminer la constante de vitesse apparente $k_{\text{app},1}$ à 298 K.
- 5 - On exploite de même les résultats des manipulations 1 à 4 indiquées ci-dessous. Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à 298 K.

Solution n°	1	2	3	4	5
$[\text{ClO}^-]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,0800	0,100	0,160	0,240	0,320
k_{app} (unité SI)	?	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Exercice 4 : Décomposition de l'éthanal

oral CCINP PSI | 2 | 3 | 4



- Suivi manométrique ;
- Cinétique d'ordre 2 ;
- Temps de demi-réaction.

On place n_0 moles d'éthanal CH_3CHO 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 . Il se décompose en CH_4 et CO . Tous les composés sont gazeux.

- 1 - Nommer les espèces, construire leur schéma de Lewis, et écrire l'équation de réaction.
- 2 - Construire le tableau d'avancement à l'instant t en fonction de l'avancement $\xi(t)$.

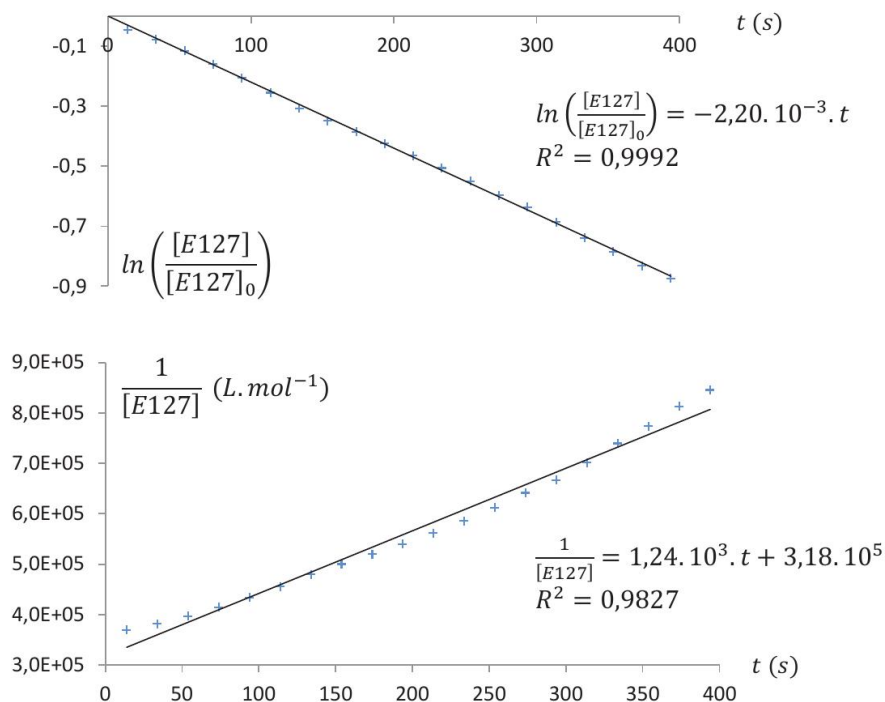


Figure 1 – Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine. Courbes obtenues à partir de la solution 1.

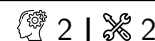
3 - Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

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

4 - Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.

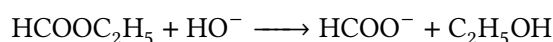
5 - Calculer le temps de demi-réaction.

Exercice 5 : Cinétique de saponification



- Suivi conductimétrique ;
- Cinétique d'ordre 2.

On étudie la cinétique de saponification du méthanoate d'éthyle par une solution aqueuse de soude,



Juste après le mélange, les concentrations sont telles que $[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0 = [\text{HO}^-]_0 = c_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. La transformation est suivie par conductimétrie.

1 - Rappeler la composition de la soude.

2 - Exprimer l'avancement volumique $x(t)$ en fonction de la conductivité $\sigma(t)$ de la solution.

3 - On fait l'hypothèse que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à chaque réactif. Montrer que dans ce cas

$$y(t) = \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 k t.$$

4 - On représente figure y en fonction de t . Conclure et déterminer la constante de vitesse.

5 - Déterminer le temps de demi-réaction.

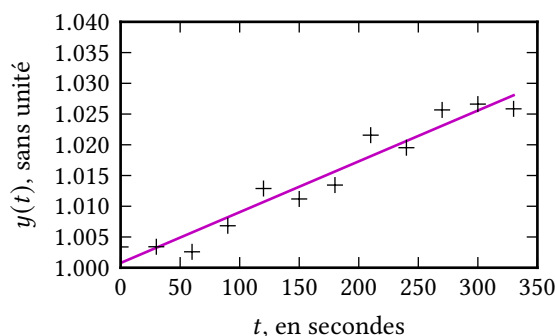
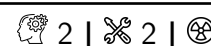


Figure 2 – Suivi cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle. La régression linéaire donne une droite d'équation $y = At + B$ avec $A = 8,3 \cdot 10^{-5}$ et $B = 1,001$.

Exercice 6 : Conservation du peroxydisulfate

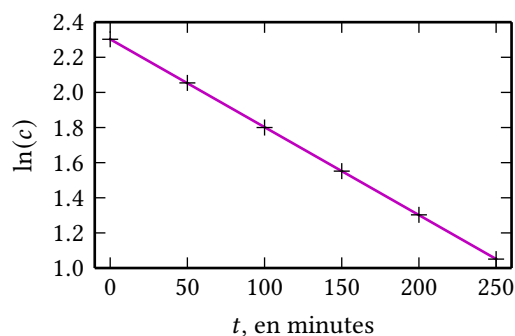


- Suivi manométrique ;
- Cinétique d'ordre 2 ;
- Loi d'Arrhénius.

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfates 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 °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 $C_0 = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. La figure 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 °C ainsi qu'une représentation graphique utile à l'exploitation. Des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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



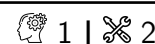
La droite de modélisation a pour équation
 $y = -5,00 \cdot 10^{-3}x + 2,30$.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- 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 °C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25 °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 à température ambiante 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 ?

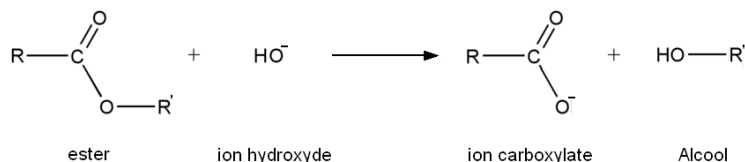
Avec Python

Exercice 7 : Méthode différentielle



- Méthode différentielle ;
- Cinétique d'ordre 2 ;
- Écriture de code Python.

On s'intéresse à l'hydrolyse basique d'un ester E ,

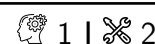


À l'instant initial, 1 mmol de E est introduite dans 100 mL d'une solution de soude de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (s)	0	10	20	30	40	50
$[\text{HO}^-]$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	6,5	4,9	3,9	3,2	2,8

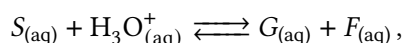
- 1 - Montrer que l'expérience permet de déterminer l'ordre global de la réaction.
- 2 - Écrire un code Python permettant d'estimer l'ordre par la méthode différentielle. Vous êtes chaudement encouragés à prendre un PC, Pyzo et à écrire le code pour de vrai !
- 3 - Écrire un code Python permettant de confirmer cet ordre par la méthode intégrale.
- 4 - Déterminer la constante de vitesse.

Exercice 8 : Hydrolyse du saccharose



- Cinétique d'ordre 1 ;
- Traitement de données avec Python.

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à $\text{pH} = 5,0$ maintenu constant. 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
$[S]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,402	0,344	0,279	0,198	0,138	0,099

- 1 - Identifier la courbe à tracer à partir des données pour montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S .
- 2 - Les données stockées dans deux tableaux numpy S et t . Écrire le code Python permettant de tracer la courbe voulue. Vous êtes encouragés à prendre un PC, Pyzo (ou Bashton) et à faire le tracé vous-même pour être sûr que votre code est fonctionnel !
- 3 - Écrire le code Python permettant d'estimer la constante de vitesse apparente k_{app} et son incertitude-type $u(k_{\text{app}})$ à partir des mesures. Même remarque sur le code : on trouve $k_{\text{app}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

La même réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à $\text{pH} = 3,8$. 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 enfin la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction, sans oublier de préciser son unité.

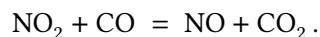
D'autres méthodes de recherche d'une loi de vitesse

Exercice 9 : Vitesses initiales

 2 | ✂ 1


▸ Autre méthode de recherche d'une loi de vitesse.

On s'intéresse à la réaction entre le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone, qui a lieu par exemple dans les gaz d'échappements :



Pour différentes concentrations, on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction. En déduire la loi de vitesse initiale.

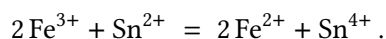
$[\text{NO}_2]_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{CO}]_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0,1	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$
0,1	0,4	$8,0 \cdot 10^{-2}$
0,2	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$

Exercice 10 : Méthode des temps de demi-réaction

 3 | ✂ 2


▸ Temps de demi-réaction.

On réalise à 298 K la réaction



Le temps de demi-réaction est mesuré pour différentes concentrations initiales, voir tableau ci-dessous. Déterminer complètement la loi de vitesse.

$[\text{Fe}^{3+}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1,0	1,0	1,0	0,60	0,40	0,20
$[\text{Sn}^{2+}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,010	0,020	0,50	0,30	0,20	0,10
$t_{1/2} \text{ (s)}$	4,1	4,0	5,9	9,8	14,7	29,4