

CINÉTIQUE CHIMIQUE



Svante August Arrhenius

PLAN DU COURS

Chapitre 1 : Facteurs cinétiques

I La vitesse d'une réaction chimique

- 1) Obtention expérimentale des courbes cinétiques et définitions des vitesses
- 2) Facteurs cinétiques
Loi de vitesse ; réactions chimiques avec ordre et sans ordre

II Le facteur cinétique température, loi d'Arrhenius

III Le facteur cinétique concentration, détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique et de la constante cinétique

- 1) Deux situations initiales particulières
- 2) Les méthodes de détermination d'ordre pour une réaction $A \rightarrow$ produits
 - a) Méthodes dites « différentielles »
 - b) Méthode dite « intégrale »
 - c) Méthode du temps de demi-réaction

Capacités à maîtriser à l'issue de ce chapitre :

Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit

Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique

Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée

Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique

- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction
- Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques
- À l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures
- Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou diminuer une vitesse de réaction

Chapitre 2 : Dynamique microscopique

I Profil énergétique d'un processus à l'échelle microscopique

- 1) Présentation des concepts sur le choc colinéaire : $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$
- 2) Généralisation à un événement quelconque, acte élémentaire
Interprétation microscopique de l'influence de la température pour un acte élémentaire

II Mécanismes réactionnels

- 1) Intermédiaires réactionnels
- 2) Lien entre le mécanisme réactionnel et la loi de vitesse observée

Capacités à maîtriser à l'issue de ce chapitre :

Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire

Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé

Tracer et commenter un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs

Donner la loi de vitesse d'une réaction de déroulant en un seul acte élémentaire

DOCUMENTS

Document 1 : Obtention expérimentale des courbes cinétiques

On appelle **courbe cinétique**, la représentation graphique de la concentration d'un constituant A_i en fonction du temps.

On la trace à partir d'un tableau de valeurs obtenu lors de la réalisation d'une **expérience** :

t	0	t_1	t_2	t_3	t_4	...
$[A_i]$						

Il faut donc disposer d'un moyen de **mesurer** les concentrations $[A_i]$ à différents instants. Pour cela, il existe deux types de méthodes :

I) LES MÉTHODES CHIMIQUES

Elles consistent à effectuer un **titrage** de A_i dans le milieu réactionnel à chaque instant t_n .

Ce sont des méthodes **destructives** : en effet, cette méthode de dosage consiste à introduire un réactif titrant dans le milieu réactionnel, ce qui modifie le système et rend donc le suivi cinétique ultérieur impossible. Pour contourner ce problème, il faut donc doser des **prélèvements** du milieu réactionnel.

De plus, il faut avoir un moyen de bloquer la réaction à l'instant précis t_n , le temps de réaliser le titrage. Pour ce faire on peut réaliser une opération appelée **trempe**, qui consiste à verser le prélèvement dans une grande quantité de solvant froid : cela a le double effet d'abaisser brusquement la température et les concentrations, et donc de ralentir fortement la réaction.

Les méthodes chimiques sont fastidieuses à mettre en œuvre, même s'il est parfois possible de les automatiser. On les utilise quand il n'existe pas de méthode physique appropriée.

II) LES MÉTHODES PHYSIQUES

Elles consistent à mesurer une grandeur physique que l'on peut directement relier à la concentration ou à la quantité de matière.

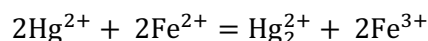
On utilise un appareil de mesure approprié, par exemple :

- Un **manomètre** mesure la **pression** p dans une enceinte gazeuse, que l'on peut relier à la quantité de matière **totale** de gaz par la loi des gaz parfaits $pV = nRT$;
- Un **conductimètre** mesure la **conductivité** σ d'une solution, que l'on peut lier à la concentration des ions par $\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i [A_i]$;
- Un **spectrophotomètre** mesure l'**absorbance** A d'un milieu, qu'on lie à la concentration de la substance absorbant la lumière par la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon_i \ell [A_i]$;
- Un **polarimètre** mesure le **pouvoir rotatoire** d'une solution, qu'on lie à la concentration de la substance chirale par la loi de Biot : $\alpha = [\alpha]_i \ell [A_i]$ (voir cours de stéréochimie).

Chaque appareil permet de mesurer une grandeur **en temps réel**, avec un faible intervalle entre les mesures, sans intervention de l'utilisateur. On peut très facilement les interfacer avec un ordinateur. Les méthodes physiques sont donc très simples d'emploi et permettent d'obtenir un très grand nombre de points.

Exemple d'une courbe cinétique

On étudie la réaction de réduction des ions mercuriques Hg^{2+} par les ions ferreux Fe^{2+} en solution aqueuse thermostatée selon l'équation de réaction :



Les concentrations initiales suivantes sont **choisies** par l'expérimentateur :

$$[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1,000 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{Hg}_2^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.$$

La réaction est suivie par **spectrophotométrie**, ce qui permet de déterminer la concentration en ions ferriques Fe^{3+} à différents instants.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de l'expérience, menée à 80°C .

t/s	0	$0,5 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	1 mois
$[\text{Fe}^{3+}]/(10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0,416	0,652	0,796	0,878	1,000

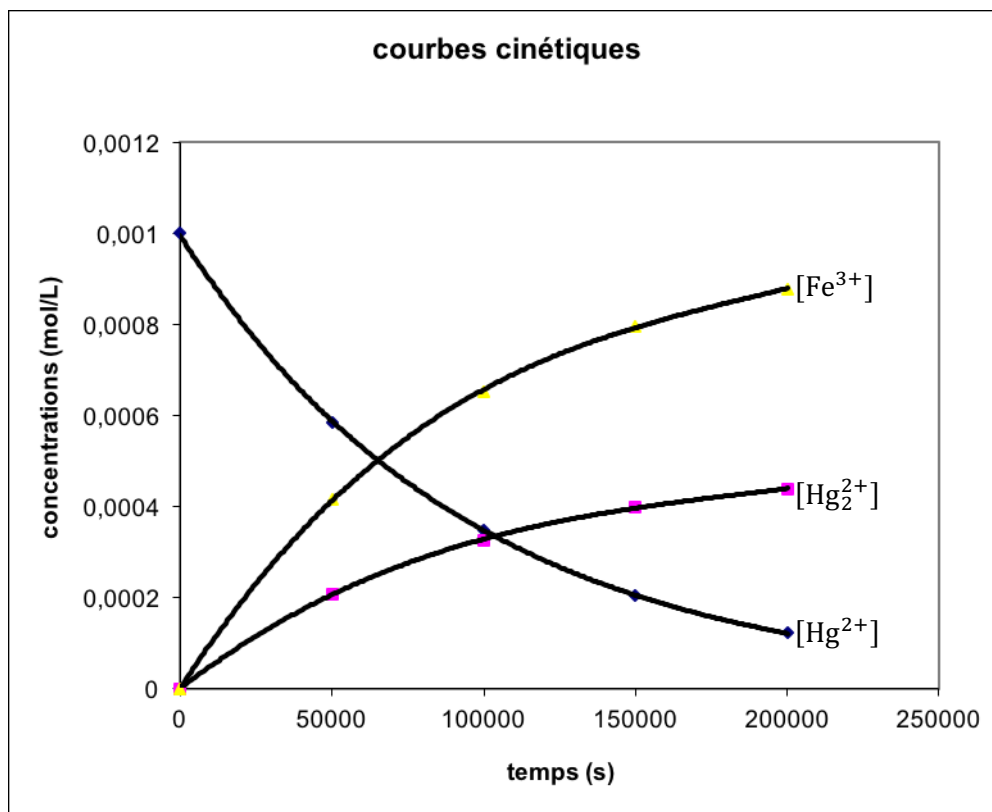
Ces résultats permettent, en réalisant un bilan de matière, d'en déduire les concentrations des trois autres réactants de l'équation, en supposant qu'aucune autre réaction les mettant en jeu n'a lieu dans le système.

	Avancement volumique x	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Hg_2^{2+}	Fe^{3+}
$t = 0$	0	$1,000 \times 10^{-3}$	0,100	0	0
$t = 0,5 \cdot 10^5 \text{ s}$	$0,208 \times 10^{-3}$	$0,584 \times 10^{-3}$	0,099584	$0,208 \times 10^{-3}$	$0,416 \times 10^{-3}$
$t = 1,0 \cdot 10^5 \text{ s}$	$0,326 \times 10^{-3}$	$0,348 \times 10^{-3}$	0,099348	$0,326 \times 10^{-3}$	$0,652 \times 10^{-3}$
$t = 1,5 \cdot 10^5 \text{ s}$	$0,398 \times 10^{-3}$	$0,204 \times 10^{-3}$	0,099204	$0,398 \times 10^{-3}$	$0,796 \times 10^{-3}$
$t = 2,0 \cdot 10^5 \text{ s}$	$0,439 \times 10^{-3}$	$0,122 \times 10^{-3}$	0,099122	$0,439 \times 10^{-3}$	$0,878 \times 10^{-3}$
$t = 1 \text{ mois}$	$0,500 \times 10^{-3}$	$0,000 \times 10^{-3}$	0,099	$0,500 \times 10^{-3}$	$1,000 \times 10^{-3}$
$t \text{ quelconque}$	x	$1,000 \times 10^{-3} - 2x$	$0,100 - 2x$	x	$2x$

(valeurs en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Le réactif Fe^{2+} , initialement introduit en très large excès, voit sa concentration quasiment inchangée pendant l'expérience (elle varie de 1% au maximum).

Pour les trois autres réactants, on peut tracer les **courbes cinétiques** :

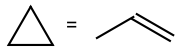



Document 2 : Lois de vitesse expérimentales

N.B. Dans les exemples ci-dessous, on s'intéresse à des réactions se déroulant dans le sens direct. On a donc à chaque instant étudié : $Q < K^\circ$.

On étudie la dépendance de la vitesse de la réaction en fonction des concentrations des différents constituants apparaissant dans l'équation chimique.

Remarque : les lois indiquées ne sont pas toujours valables aux temps très courts ($t \rightarrow 0$) ou très longs ($t \rightarrow +\infty$)

	Équation de la réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	Ordre global courant
1	$S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$	$v = k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]$	2
2	$HO^- + C_2H_5Br = C_2H_5OH + Br^-$	$v = k_2 \cdot [HO^-] \cdot [C_2H_5Br]$	2
3	 = 	$v = k_3 \cdot [\text{cyclopropane}]$	1
4	$CH_3OCH_3 = CH_4 + HCHO$	$v = k_4 \cdot [CH_3OCH_3]^2$	2
5	$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$	$v = k_5 \cdot [N_2O_5]$	1
6	$2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$	$v = k_6 \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$	3
7	$2NO + O_2 = 2NO_2$	$v = k_7 \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$	3
8	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	$v = k_8 \cdot [SO_2] \cdot [SO_3]^{-\frac{1}{2}}$	Pas d'ordre
9	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	$v = \frac{k[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$	Pas d'ordre

Les réactions 1 et 2 sont réalisées en solution aqueuse (l'indice « aq » est sous-entendu pour toutes les espèces) ; les réactions 3 à 9 sont réalisées en phase gazeuse (l'indice « g » est sous-entendu pour toutes les espèces)

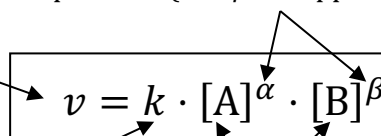
L'observation des lois de vitesse permet de classer les réactions en deux catégories :

❖ Les réactions 1 à 7 sont des **réactions avec ordre**. Leur loi de vitesse est le produit d'une constante par les concentrations des réactifs élevées à une puissance positive.

Loi de vitesse d'une réaction $s_A A + s_B B \rightarrow$ produits admettant un ordre :

α et β : ordres *partiels* de A et B, **nombre rationnels ≥ 0** , déterminés par l'expérience ($\alpha + \beta$ est appelé ordre *global* de la réaction)

v : vitesse de la réaction ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) > 0

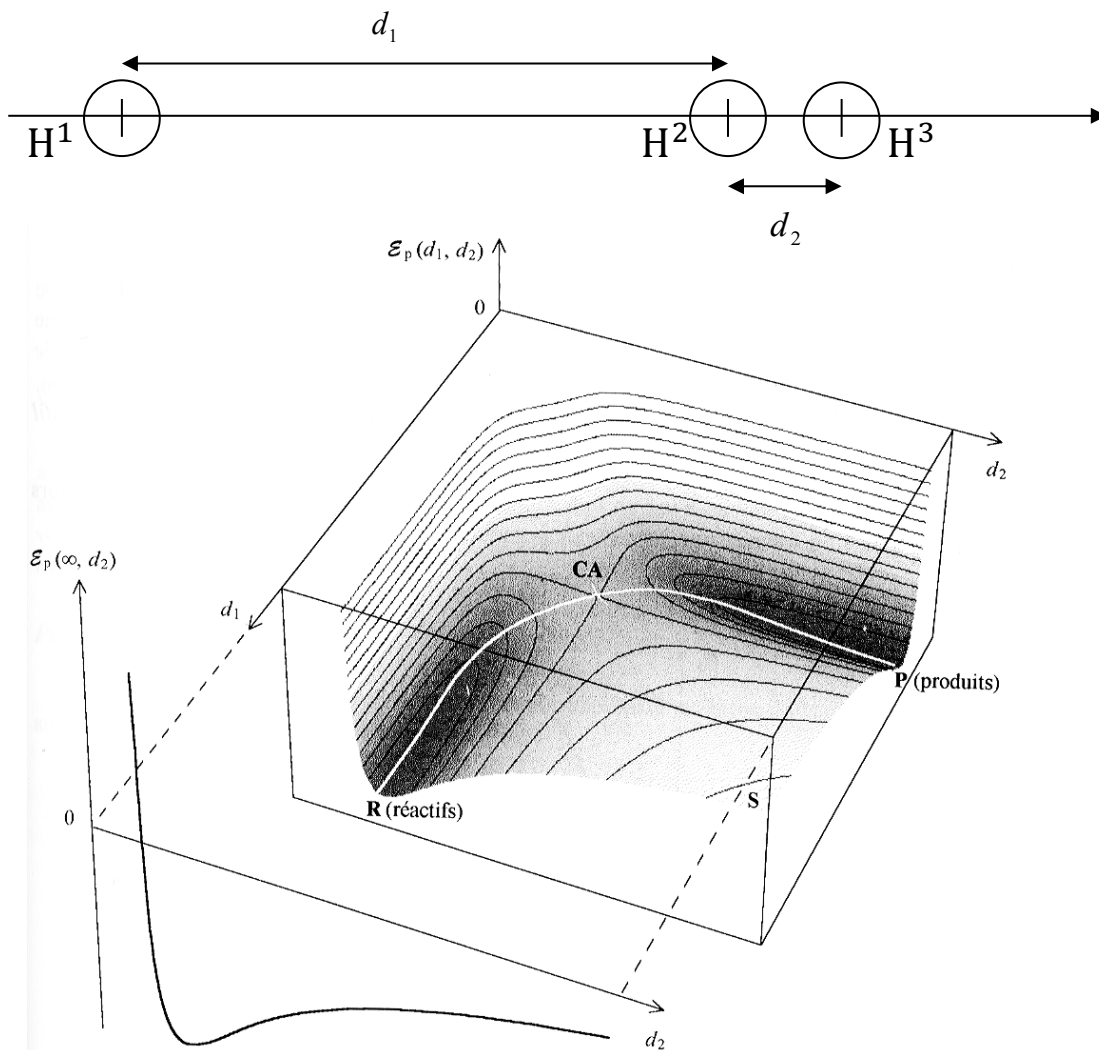


concentrations des **réactifs** ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

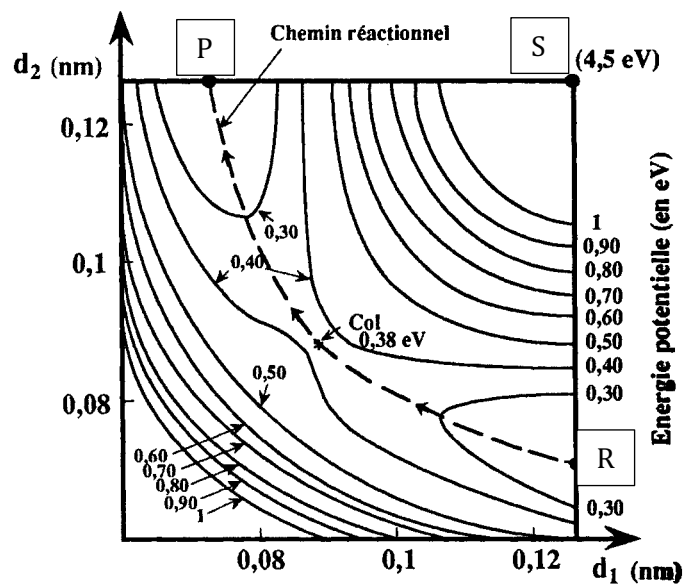
k : constante cinétique > 0 (**attention !** unité dépendant de $\alpha + \beta$) : c'est une constante vis-à-vis des concentrations, mais elle dépend de tous les autres facteurs cinétiques, notamment la température

❖ Les réactions 8 et 9 sont des **réactions sans ordre**. Leur loi de vitesse n'a pas la forme précédente. On rencontre toutes sortes de lois de vitesses dans cette catégorie (intervention de la concentration des produits, réactifs au dénominateur, somme de termes...).

Document 3 : Surface d'énergie potentielle pour le choc colinéaire $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$



(Référence : Chimie générale, Le Hir, Masson 1996, p.281)

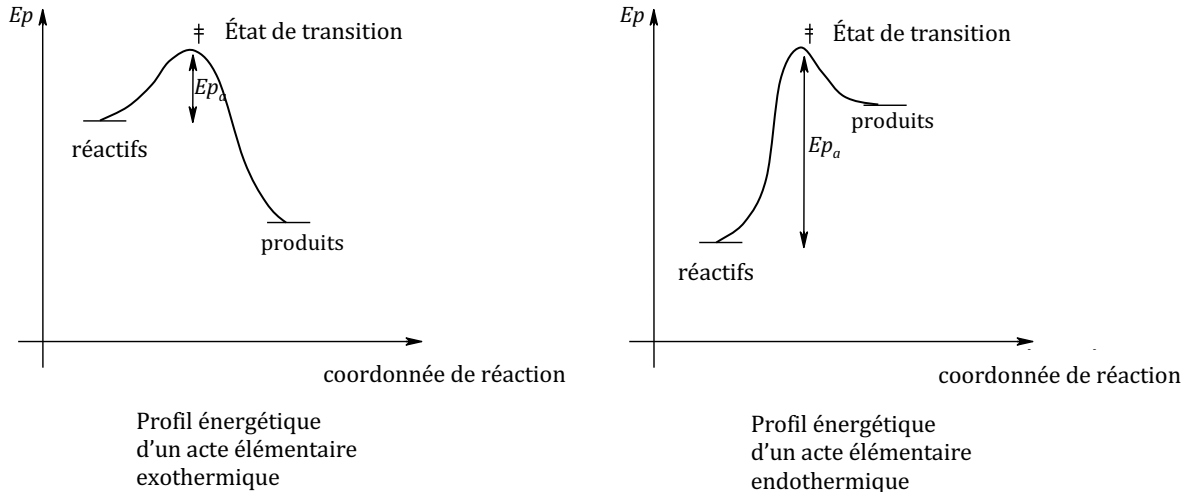


Carte des contours

(Référence : Cinétique et catalyse, Scacchi, Lavoisier 2011, p.146)

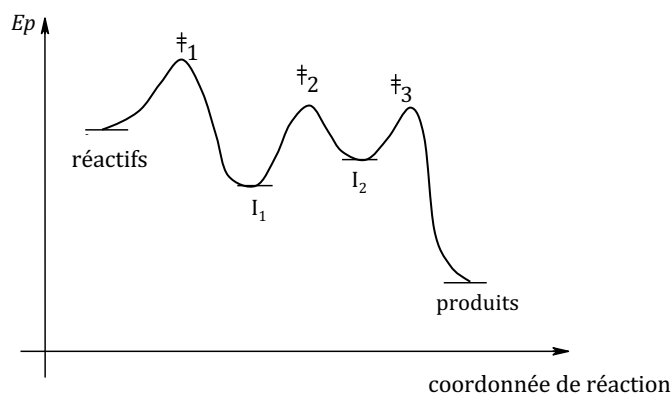
Document 4 : Dynamique réactionnelle, principales définitions

1) Profil énergétique



- On appelle **coordonnée de réaction** (C.R.) la projection de toutes les coordonnées d'espace en une seule abscisse curviligne, qui représente le déroulement de la réaction passant par le col d'énergie potentielle.
- On appelle **profil énergétique** la courbe $Ep = f(\text{C.R.})$
- On appelle **état de transition** (noté ‡) l'état du système lorsqu'il se trouve au col de potentiel (au sommet de la barrière de potentiel).
- L'association des atomes à l'état de transition s'appelle le **complexe activé** : le complexe activé n'a pas de durée de vie mesurable, et n'est donc pas détectable expérimentalement.
- **L'énergie d'activation microscopique** est la hauteur de la barrière de potentiel ($Ep_a = Ep_{\ddagger} - Ep_{\text{réactifs}}$). C'est l'énergie cinétique initiale minimale que doivent avoir les molécules qui se rencontrent pour donner lieu à un choc réactif.

2) Mécanismes réactionnels



- Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce qui ne figure pas dans l'équation chimique d'une réaction mais qui apparaît dans le milieu réactionnel au cours de la transformation.

En général, les intermédiaires sont instables, très réactifs et ont une durée de vie courte ; leur concentration reste alors faible devant celle des réactifs et produits, mais ils sont détectables.

D'un point de vue énergétique, un intermédiaire réactionnel est une espèce située à un minimal local d'énergie potentielle, et possédant par conséquent une durée de vie. C'est pourquoi il est détectable.

- Un **acte élémentaire** est une étape du chemin réactionnel entre deux minima locaux d'énergie. Autrement dit, il n'apparaît pas d'intermédiaire dans un acte élémentaire ; on dit que c'est un processus microscopique **irréductible**.

Un acte élémentaire correspond à un processus simple, par exemple une liaison rompue et une liaison formée simultanément.

- La **molécularité** m d'un acte élémentaire est le nombre d'entités microscopiques qui se rencontrent effectivement lors de cet acte élémentaire.

C'est donc nécessairement un entier, et il ne peut prendre que trois valeurs :

- $m = 1$: décomposition spontanée (exemple une désintégration radioactive)
- $m = 2$: cas le plus fréquent, c'est un **choc** ($H + H_2 \rightarrow H_2 + H$; $F + H_2 \rightarrow FH + H...$)
- $m = 3$: choc (rare) de trois entités en même temps, ce qui est nécessaire lors de la formation d'une liaison covalente par rencontre de deux atomes, la troisième molécule étant un **partenaire de choc** ($A + B + M \rightarrow AB + M^*$; M^* est la molécule M emportant sous forme d'énergie cinétique une partie de l'énergie du système AB afin de le stabiliser et d'éviter la redissociation immédiate de la liaison AB).

Attention ! Lorsqu'on écrit un acte élémentaire par une équation chimique ($H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, $A + B + M \rightarrow AB + M^*$, etc.), les nombres stœchiométriques représentent alors le nombre d'entités qui se rencontrent effectivement lors de ce processus microscopique. La somme des nombres stœchiométriques des réactifs est la molécularité m . L'écriture de l'équation est donc **unique** : il n'est pas permis de multiplier tous les nombres stœchiométriques par un même facteur λ , ni de simplifier des espèces apparaissant à droite et à gauche de l'équation.

- Le **mécanisme réactionnel** est la décomposition en actes élémentaires d'une réaction chimique.

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 N_2O_5 se décompose en phase gazeuse en dioxyde d'azote NO_2 et en dioxygène.

- 1) Écrire l'équation de la réaction de décomposition de N_2O_5 , avec un nombre stœchiométrique 1 devant N_2O_5 .

Une étude cinétique permet d'établir que la réaction admet un ordre α , 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 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 α 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

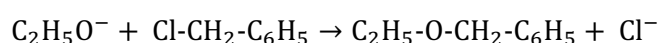
Cet exercice présente la démarche usuelle pour déterminer un ordre : on l'estime par une méthode différentielle, puis on le vérifie par méthode intégrale.

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

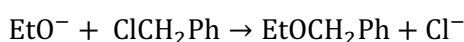
Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $\frac{1}{9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont conservées à basse température. À chacune d'elles on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1,0 mL d'une solution alcoolique fraîche de chlorure 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 Cl^- présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats suivants :

t/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

- 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 ?
- 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.
- 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.
- Vérification par la méthode intégrale : déterminer quelle expression de la concentration en 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.
- 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 N_2O_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 : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- 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 .
- 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/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 :

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

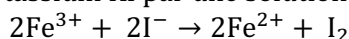
Quelle fonction de la pression $F(p)$ doit-on porter en fonction de t pour obtenir une représentation **linéaire** ? Utiliser le tableau de valeurs expérimentales ci-dessus pour déterminer la valeur de la constante cinétique k et estimer son incertitude $u(k)$.

- 3) À 160°C, une autre source indique : « il faut 37 minutes et 30 secondes pour que $\frac{2}{3}$ de N_2O_5 ait réagi (précision ± 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 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 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 I^- et par rapport à Fe^{3+} , ainsi que la constante cinétique correspondante.

5 UTILISATION DU SOUFRE RADIOACTIF COMME TRACEUR BIOLOGIQUE

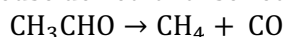
Les méthodes de la cinétique chimique peuvent également s'appliquer pour une transformation nucléaire.

L'isotope ^{38}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}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 τ .

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

p_0/mmHg	100	161	204	290	400	459
τ/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 atm = 1,01325 bar = 760 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 tertio-butyle s'hydrolyse suivant la réaction quantitative :



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

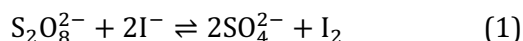
- 1) En supposant la réaction d'ordre 1, de constante cinétique k , établir la relation entre C , C_0 , k et t où $C = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ à l'instant t et $C_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ à l'instant $t = 0$.
En déduire : $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$, où σ_∞ représente la conductivité de la solution quand t tend vers l'infini.
- 2) 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 σ 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 (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
 - a) Exprimer la constante d'équilibre K en fonction des diverses concentrations à l'équilibre.
 - b) D'après la valeur de K , la réaction est-elle, dans l'état final $t \rightarrow +\infty$, totale ? quasi-totale ?
 - c) 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.
 - a) Qu'appelle-t-on absorbance d'une solution ? Quelle est son unité ? Comment la mesure-t-on ?

- b) 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 ?
- c) Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diode.

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 $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a) 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 $A_{\infty} = 2,925$.

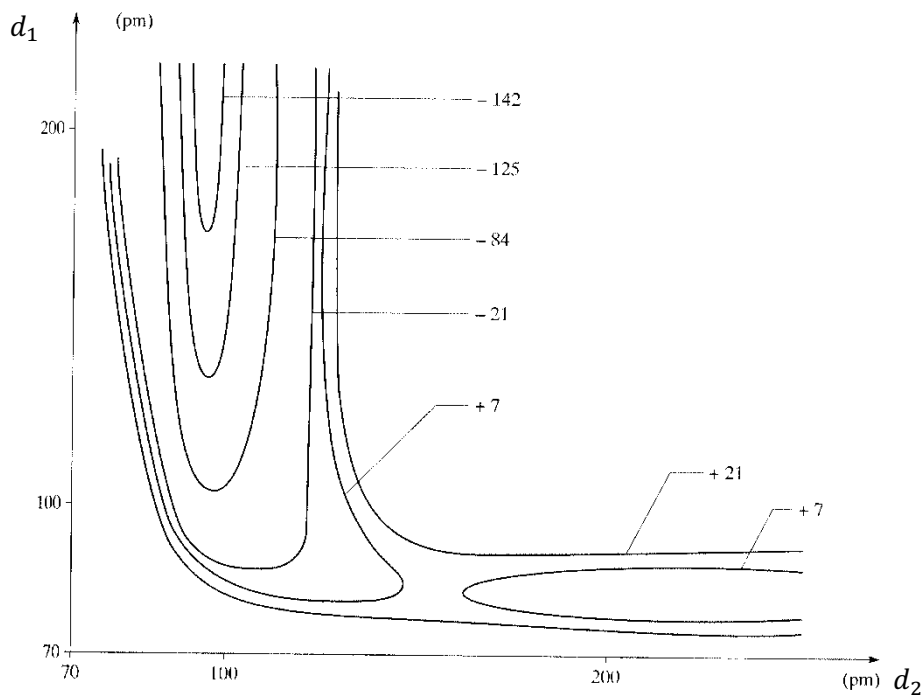
- b) On fait l'hypothèse que la cinétique est d'ordre 1. Déterminer quelle expression de l'absorbance et de A_{∞} il faut porter en fonction du temps pour obtenir une représentation linéaire.
- c) Faire le tracé précédent, l'exploiter : vérifier que l'ordre est 1 et déterminer la constante apparente de vitesse.
- d) Expliquer dans quelles conditions de concentrations il faut se placer pour que l'expérience donne accès à l'ordre global de la réaction.
- e) 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_{HH}) et F – H (notée d_{FH}). Ces distances sont provisoirement notées d_1 et d_2 sur le graphique ; on les attribuera à d_{HH} et d_{FH} dans la question 1).

- On sait qu'une molécule H_2 isolée a pour longueur de liaison $\ell_{HH} = 83$ pm, alors qu'une molécule FH isolée a pour longueur de liaison $\ell_{FH} = 95$ pm. Attribuer à d_1 et d_2 les distances interatomiques d_{HH} et d_{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 H_2 est voisine de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; en déduire l'énergie de liaison de 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 H_2 et de 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) $H_2S + O \rightarrow HS + OH$ | b) $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ |
| c) $CH_2 = CH_2 + Br \rightarrow CH_2CH_2Br$ | d) $CH_4 + O_2 \rightarrow HCHO$ (méthanal) + H_2O |
| e) $C + 4H \rightarrow CH_4$ | f) $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$ |
| g) $N_2 + N + N \rightarrow N_2 + N_2$ | h) $N_2 + Cl_2 \rightarrow N_2 + 2Cl$ |

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