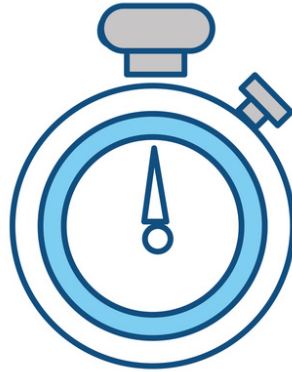

Chapitre 3

Exercices : cinétique macroscopique



- énoncés des exercices -

Loi d'Arrhénius

Exercice 1 : loi d'Arrhénius



La Théophylline est un médicament utilisé dans le traitement de l'asthme. On mesure sa concentration dans le sang en fonction du temps écoulé après injection.

Le tableau ci-dessous a été obtenu pour un patient dont la température corporelle est de 37,2°C. Les mêmes mesures effectuées sur d'autres patients fiévreux montrent que l'élimination du médicament est deux fois plus rapide à 40,5°C. Quelle est l'énergie d'activation de la réaction ? Quelle est la constante de vitesse à 40,5°C ?

Temps d'injection en h	Théophylline en mg.L-1
1	16,4
2	13,4
3	11,0
4	8,99
5	7,36

Données : $R = 8,314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $T/\text{K} = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$

Exercice 2 : détermination d'une énergie d'activation

La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation: $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$ est déterminée à différentes températures.

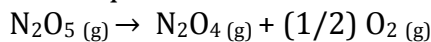
T (K)	600	650	700	750	800
k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,028	0,22	1,3	6,0	23

- 1) Quelle indication dans le tableau vous permet de dire quel est l'ordre de la réaction étudiée ?
- 2) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.
- 3) Calculer la constante de vitesse de la réaction à 685 K.

Méthode des vitesses initiales

Exercice 3 : détermination d'un ordre à l'aide de la méthode différentielle

On admet que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 d'équation :



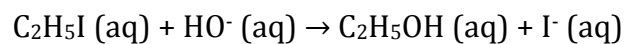
admet un ordre. Déterminer cet ordre.

En étudiant les vitesses initiales, on a obtenu à 298 K, les résultats suivants :

$[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ (10^{-4} mol.L ⁻¹)	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
v_0 (10^{-8} mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

Exercice 4 : détermination de deux ordres partiels

On considère la réaction de substitution de l'iodoéthane par les ions hydroxyde d'équation :



La vitesse initiale s'écrit $v_0 = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0^p.[\text{OH}^-]_0^q$.

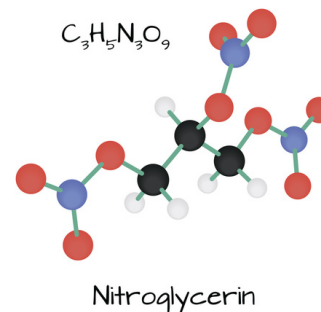
Déterminer p et q sachant que l'on a obtenu les résultats suivants à 298 K =

Expérience	1	2	3
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0$ (10^{-3} mol.L ⁻¹)	1,0	1,0	2,0
$[\text{HO}^-]_0$ (10^{-3} mol.L ⁻¹)	1,0	5,0	5,0
v (10^{-7} mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,90	4,5	9,0

Détermination de l'ordre d'une réaction

Exercice 5 : décomposition thermique de la nitroglycérine

La décomposition thermique en phase vapeur de la nitroglycérine a été étudiée à 160°C par Waring et Kratkins. Les résultats suivants ont été obtenus, où C_0 désigne la concentration initiale en réactif et X le pourcentage de réactif décomposé à l'instant indiqué.



$C_0/\text{mol.L}^{-1}$	1,11	0,80	0,52	0,41	1,21	0,92	0,67	0,39
X (%)	52,0	52,9	53,2	53,9	34,6	35,9	36,0	35,4
t (s)	300	300	300	300	180	180	180	180

Déterminer l'ordre global de la réaction ainsi que sa constante de vitesse.

Exercice 6 : dans la bouteille de Breizh Cola...



Dans le Breizh Cola, comme dans le Coca-Cola, il y a du dioxyde de carbone.

Le dégazage du Breizh Cola n'est pas instantané. On s'intéresse ici à la cinétique de dégazage d'une solution qui contient du CO_2 .

Le mode opératoire suivi est le suivant :

« Un volume de 512 mL de CO_2 gazeux a été dissous dans une bouteille d'eau. Celle-ci est débouchée au temps $t = 0$. La température et la pression sont constantes. La solution dégaze du CO_2 .

Pendant l'intervalle de $t = 0$ à 2 jours, on recueille 256 mL de CO_2 gaz.

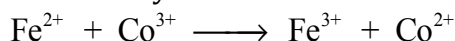
De $t = 2$ à 4 jours, on recueille 128 mL. De $t = 4$ à 6 jours, on recueille 64 mL. »

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

Exercice 7 : détermination d'un ordre global

A 298 K, on mélange 100 mL d'une solution aqueuse d'ions cobalt(III) Co^{3+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fer(II) Fe^{2+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On étudie dans la suite la réaction d'oxydoréduction suivante :



Expérimentalement, on détermine la concentration molaire des ions Fe^{2+} à différentes dates :

t / s	20	40	60	80	100	120
$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$2,78.10^{-4}$	$1,92.10^{-4}$	$1,47.10^{-4}$	$1,19.10^{-4}$	$1,00.10^{-4}$	$0,86.10^{-4}$

- 1) Calculer la concentration initiale des réactifs dans le mélange.
- 2) Exprimer la vitesse de la réaction si les ordres partiels sont un par rapport à chaque réactif.
- 3) Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique global d'ordre 2. En déduire, à partir de votre tracé ou par une régression linéaire, la valeur de la constante de vitesse k.

On prendra pour échelle : 1 cm en abscisse pour 10 secondes
2 cm en ordonnée pour $1000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}$.

- 4) Calculer le temps de demi-réaction.

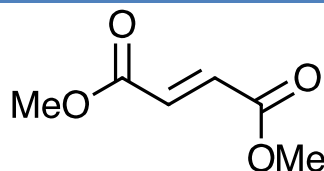
Exercice 8 : ordre d'une réaction

Par chromatographie en phase vapeur, on étudie l'évolution du système siège de la réaction entre le cyclopentadiène et le fumarate de diméthyle noté FDM à 25°C. Pour cela, on prépare préalablement deux solutions : la solution A contenant 1,38 g de cyclopentadiène dissous dans 12 mL d'éthanoate d'éthyle, et la solution B contenant 3,00 g de fumarate de diméthyle dissous dans 40 mL du même solvant. A l'instant $t=0$, les deux solutions sont mélangées à 25°C.



Formule brute : C_5H_6

Masse molaire : $66,10 \text{ g.mol}^{-1}$



Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$

Masse molaire : $144,0 \text{ g.mol}^{-1}$

On obtient les résultats suivants :

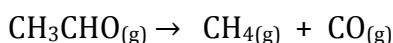
t(s)	840	1440	2520	2880	3240	3600	4200	6000	6960
[FDM] (mol.L-1)	0,243	0,22	0,176	0,174	0,159	0,149	0,136	0,113	0,103

- 1) Dans quelles proportions sont introduits les réactifs ?
- 2) Quel est l'ordre global de la réaction ? Donner la constante de vitesse (avec son unité).

Etude d'une réaction en phase gazeuse

Exercice 9 : décomposition de l'éthanal en phase gazeuse

Dès 750 K, on observe la décomposition de l'éthanal selon la réaction suivante :



L'évolution de cette réaction est suivie en mesurant la pression P en fonction du temps, le mélange réactionnel étant placé dans une enceinte de volume V constant, et maintenu à température constante (750 K).

Les valeurs suivantes sont obtenues :

t / min	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
P / mmHg	212,5	223,1	233,7	244,4	255	265,6	276

Le millimètre de mercure (mmHg) est une unité qui n'est plus beaucoup utilisée. Il n'est pas nécessaire d'en savoir plus pour traiter l'exercice.

L'éthanal est pur à l'état initial et les gaz sont supposés parfaits.

- 1) En supposant une réaction d'ordre 1, démontrer l'égalité suivante :

$$k.t = \text{Ln} \frac{P_0}{2P_0 - P} \quad \text{avec :}$$

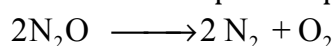
- k : constante de vitesse de la réaction
- t : temps t
- P₀ : pression initiale de l'éthanal
- P : pression dans l'enceinte à la date t

- 2) Calculer la constante de vitesse k, en effectuant une régression linéaire, dont on reportera les caractéristiques dans la copie, ou en effectuant une représentation graphique.

- 3) Calculer le temps t au bout duquel la moitié de l'éthanal a été consommé. Quelle pression totale règne alors dans l'enceinte ?

Exercice 10 : étude de l'atmosphère des capsules spatiales

La décomposition du monoxyde de diazote en phase gazeuse a été proposée pour obtenir une atmosphère convenable dans les capsules spatiales :



Tanaka et Ozaki ont étudié sa cinétique en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé, une certaine quantité de monoxyde et en mesurant la pression totale au cours du temps. Les résultats suivants ont été obtenus, les pressions étant mesurées en unités arbitraires :

t(min)	0	12	25	45	90
Pression à T = 873 K	1	1,062	1,12	1,195	1,314

- 1) Rappeler la définition de la vitesse v de la réaction et l'exprimer par rapport à N_2O , à N_2 et à O_2 .

On veut vérifier, à partir des données relatives à $T = 873 \text{ K}$ que la réaction est du premier ordre.

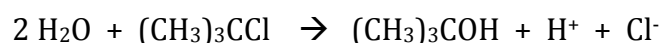
- 2) Montrer qu'il faut établir l'égalité suivante :

$$\text{Ln} \left(\frac{P_0}{3.P_0 - 2.P} \right) = 2.k.t$$

Par une régression linéaire, calculer la constante de vitesse k à cette température.

Exercice 11 : détermination de l'ordre d'une réaction

Le 2-chloro-2-méthylpropane $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ est hydrolysé suivant la réaction totale :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie.

On rappelle que la conductivité s de la solution est donnée par l'expression :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ \cdot C_i$$

Où C_i est la concentration de l'ion i exprimée en mol.L⁻¹ et λ_i° la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion i . λ_i° est propre à chaque ion.

- 1) La réaction est d'ordre 1 par rapport à (CH₃)₃CCl. Exprimer alors la vitesse de la réaction.
- 2) C est la concentration de (CH₃)₃CCl à l'instant t et C_0 est la concentration de (CH₃)₃CCl à l'instant $t = 0$: [(CH₃)₃CCl]₀ = C_0 et [(CH₃)₃CCl] = C . Etablir alors la relation entre C , C_0 , k , et t si la réaction est d'ordre 1.

La difficulté ici est que l'on mesure la conductivité σ alors que l'on a besoin de connaître en fait la concentration C à l'instant t .

- 3) Compléter un tableau d'avancement très clair, comme celui proposé ci-dessous :

		2 H ₂ O + (CH ₃) ₃ CCl	→	(CH ₃) ₃ COH + H ⁺ + Cl ⁻		
t = 0	excès	C ₀		0	0	0
t	excès	C	
t _∞	excès

et exprimer alors :

- La conductivité de la solution à la date t , notée σ
- La conductivité de la solution lorsque t tend vers l'infini, notée σ_∞ .

4) Que vaut $\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}$?

5) En déduire alors que $\text{Ln}\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k \cdot t$

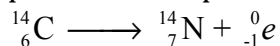
On enregistre σ en fonction du temps t , et les valeurs de $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = f(t)$ sont données dans le tableau suivant :

t(s)	0	29	60	80	100	120
y	0	- 0,34	- 0,66	-0,89	- 1,13	- 1,33

- 6) Vérifier par une régression linéaire que la réaction est bien d'ordre 1. On indiquera bien les résultats de la modélisation. En déduire k et son unité.

Exercice 12 : datation au carbone-14.

L'isotope ^{14}C du carbone se décompose selon un processus de désintégration de type β^- :



La période (ou demi-vie ou « équivalent » du temps de demi-réaction pour une réaction chimique) de cet isotope est $T_C = 5,73 \cdot 10^3$ an.

Dans la nature, l'isotope ^{14}C est présent en très petite quantité. Un organisme présente un taux constant $\tau_{\text{nat}}(^{14}\text{C}) = 1,36 \cdot 10^{-12}$ de ^{14}C , appelé « taux naturel ». Après la mort de cet organisme, ce taux va diminuer en suivant la loi de vitesse d'ordre 1 de l'acte élémentaire défini plus haut.

On enregistre en moyenne 13,5 désintégrations par minute et par gramme de carbone

- 1) Pourquoi le taux de ^{14}C est-il constant dans un organisme vivant ?
- 2) Montrer que l'on peut écrire la relation suivante pour une désintégration radioactive :

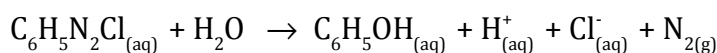
$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = k \cdot t = \left(\frac{0,693}{t_{\frac{1}{2}}}\right) t$$

où N_0 et N représentent respectivement les nombres de noyaux radioactifs aux temps 0 et t .

- 3) Dans un échantillon de bois issu d'un prélèvement effectué dans la grotte de Lascaux, la vitesse de désintégration du ^{14}C est de 2,22 désintégrations par minute et par gramme de carbone.
- 4) Calculer l'âge de cet échantillon de carbone

Exercice 13 : décomposition du chlorure de benzènediazonium

A 20 °C, le chlorure de benzènediazonium se décompose en solution aqueuse suivant la réaction **totale** :



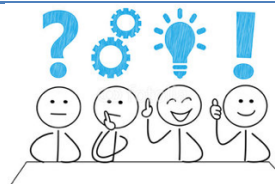
On étudie cette réaction à température constante et pression constante.

- 1) Justifier que l'on puisse suivre l'avancement ξ de la réaction en mesurant le volume V de diazote en fonction du temps t .

2) On obtient les résultats expérimentaux suivants :

t / min	0	40	90	140	200	infini
V / mL	0	6,6	14,4	21,1	28,2	69,8

Montrer que cette réaction est d'ordre 1 et calculer sa constante de vitesse ainsi que le temps de demi-réaction.



- Effectuer un paramétrage très clair, en utilisant ξ
- Ne pas confondre le volume de gaz produit, noté V , qui ne contient que N_2 et le volume de la solution aqueuse qui pourra être noté V_{aq} et qui lui contient initialement n_0 mol de $C_6H_5N_2Cl$.
- Calculer la quantité de matière restante à la date t de $C_6H_5N_2Cl$.
- Faire le bilan de matière au bout d'un temps très long : il n'y a plus de $C_6H_5N_2Cl$ et le volume V recueilli de N_2 est V_{infini} .
- Vous devez aboutir à une relation simple vous permettant de calculer $[C_6H_5N_2Cl.]$ à la date t .
- Ensuite, c'est le cours que vous récitez...