

## Cinétique chimique



Compétences et capacités scientifiques mises en œuvre dans ce TD

- ✓ **CHIM6-1** Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique
- ✓ **CHIM6-2** Etablir une loi de vitesse à partir d'un suivi temporel d'une grandeur
- ✓ **CHIM6-3** Exprimer la loi de vitesse d'une réaction admettant un ordre et déterminer la constante de vitesse
- ✓ **CHIM6-4** Evaluer l'ordre d'une réaction à l'aide de la méthode différentielle ou des temps de demi réaction

### Exercice n° 1 : Réaction d'ordre 1(★)

CHIM6-1 / CHIM6-3

L'expérience montre que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote :

$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$  réalisée aux environs de  $160^\circ\text{C}$  à volume constant se comporte comme une réaction totale du premier ordre par rapport à  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

- 1) Etablir l'expression de  $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$ .
- 2) Au bout de 3 secondes,  $2/3$  du  $\text{N}_2\text{O}_5$  initialement introduit a été décomposé. Calculer la valeur de la constante de vitesse  $k$ .
- 3) Calculer le temps de demi réaction. Que serait-il si la concentration initiale était doublée ?

### Exercice n° 2 : Détermination de l'ordre d'une réaction par la méthode différentielle (★)

CHIM6-1 / CHIM6-3 / CHIM6-4

Soit la réaction totale de décomposition de l'azométhane:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$ , effectuée dans un réacteur de volume constant. On dispose des données suivantes : concentration  $[\text{A}](t)$  en azométhane au cours du temps, vitesse de la réaction au cours du temps.

| t(s)                                            | 0    | 180 | 360 | 540 | 720 | 900 |
|-------------------------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{A}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$       | 12,3 | 8,4 | 6,1 | 4,1 | 2,9 | 2   |
| $v (10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1})$ | 22   | 13  | 11  | 6,7 | 5,0 | 2,9 |

- 1) Comment les valeurs de vitesse de réaction ont-elles été obtenues à partir des valeurs de concentration ?
- 2) En supposant que cette réaction admet un ordre, donner l'expression de la loi de vitesse.
- 3) Linéariser cette expression et déterminer à l'aide d'un tracé judicieux la valeur probable de l'ordre de cette réaction.
- 4) En déduire la valeur de la constante de réaction.

### Exercice n° 3 : Détermination d'un ordre global par la méthode des temps de $\frac{1}{2}$ réaction (★★)

CHIM6-1 / CHIM6-3 / CHIM6-4

Soit la réaction totale des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  sur le bromoéthane  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ , noté A, en solution aqueuse à  $25^\circ\text{C}$  :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{Br}^-_{(\text{aq})}$ .

Cette réaction admet un ordre. On réalise plusieurs expériences. Les réactifs sont toujours introduits en quantité égale.

Pour chaque expérience, on évalue le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  en fonction de la concentration initiale  $[A]_0$  :

|                                |      |     |     |     |     |
|--------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| $[A]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | 10   | 25  | 50  | 75  | 100 |
| $t_{1/2}$ (min)                | 1110 | 440 | 220 | 150 | 110 |

- 1) Donner l'expression de la loi de vitesse en fonction de  $[A]$ .
- 2) A l'aide des données, déterminer l'ordre global de la réaction.
- 3) Déterminer la constante de vitesse de la réaction.
- 4) Proposer une expérience permettant de déterminer les ordres partiels.

#### Exercice n° 4 : Détermination d'ordres partiels par la méthode des vitesses initiales (★★)

CHIM6-1 / CHIM6-3

Pour déterminer la loi de vitesse de la réaction  $A+B \rightarrow C$  on a mesuré sa vitesse initiale pour diverses concentrations initiales de A et de B. Les résultats sont les suivants :

| Expérience | $[A]_0$ (10 <sup>-2</sup> . mol.L <sup>-1</sup> ) | $[B]_0$ (10 <sup>-2</sup> . mol.L <sup>-1</sup> ) | $v_0$ (10 <sup>-5</sup> . mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1          | 5,0                                               | 0,80                                              | 7,10                                                             |
| 2          | 6,5                                               | 1,5                                               | 22,7                                                             |
| 3          | 6,5                                               | 0,80                                              | 12,1                                                             |

- 1) On suppose que la réaction admet un ordre à  $t = 0$ . En déduire une expression de la vitesse initiale en fonction des concentrations initiales des réactifs.
- 2) En utilisant les résultats des expériences 2 et 3, déterminer l'ordre partiel par rapport à B.
- 3) En utilisant les résultats des expériences 1 et 3, déterminer l'ordre partiel par rapport à A.
- 4) Quelle est la constante de vitesse ?

#### Exercice n° 5 : Détermination d'ordres partiels par la méthode intégrale (★★★)

CHIM6- 1 / CHIM6-2 / CHIM6-3

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation :  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, on effectue 2 séries de mesures de vitesse de réaction.

1<sup>ère</sup> série : En présence d'un large excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote ; on examine la variation de la concentration en monoxyde d'azote en fonction du temps.

$$[\text{O}_2](0) = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NO}](0) = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

| Temps (min)                                           | 1   | 2   | 4   | 8   | 12  | 20  | 30  |
|-------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{NO}]$ (10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) | 9,6 | 9,2 | 8,5 | 7,4 | 6,5 | 5,3 | 4,3 |

2<sup>ème</sup> série : En présence d'un large excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène ; on examine la variation de la concentration en dioxygène en fonction du temps.

$$[\text{NO}](0) = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{O}_2](0) = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

| Temps (s)                                              | 10  | 20  | 30 | 60  | 120 | 240 | 360 |
|--------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{O}_2]$ (10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) | 9,3 | 8,6 | 8  | 6,4 | 4,1 | 1,7 | 0,7 |

- 1) Comparer les concentrations initiales pour chaque série de mesure et conclure quant à la méthode utilisée.
- 2) Exprimer dans ces conditions la loi de vitesse pour chaque série de mesure.
- 3) Montrer que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 2 pour NO et un ordre 1 pour O<sub>2</sub>. Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les 2 séries de mesures et la constante de vitesse de réaction.

### **Exercice n° 6 : L'âge d'Otzi (Résolution de problème)**

Trois isotopes du carbone sont connus : le  $^{12}\text{C}$  d'abondance relative atteignant 98,9 % sur Terre, stable ; le  $^{13}\text{C}$ , d'abondance relative variable d'environ 1,11%; stable, le  $^{14}\text{C}$ , présent en très faible quantité (environ un atome de  $^{14}\text{C}$  pour mille milliards d'atomes de carbone  $^{12}\text{C}$ ), radioactif.

#### **Document n° 1 : Désintégration radioactive**

La désintégration radioactive est un processus qui obéit à une cinétique d'ordre 1. On appelle activité A le nombre de désintégration par seconde d'un échantillon composé de N noyaux radioactifs telle que  $A = -dN/dt$

Elle s'exprime en becquerel : 1 Bq = 1 désintégration par seconde.

La période T d'un radioélément correspond au temps de demi-réaction.

#### **Document n° 2 : D'après une publication du CEA Clefs CEA n°14 automne 1989**

Isotope radioactif du carbone, le « carbone 14 » noté  $^{14}\text{C}$  est formé continuellement dans la haute atmosphère. Il est très réactif et donne rapidement du « gaz carbonique » (dioxyde de carbone) qui, en quelques mois, se mélange avec l'ensemble du gaz carbonique de notre atmosphère. Il sera donc assimilé par les plantes au même titre que le gaz carbonique produit avec du carbone stable (les isotopes  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ ). On le retrouvera donc comme constituant de la matière organique des animaux herbivores et carnivores. [...]

Vers 1950, le chimiste américain W Libby a démontré [...] que tous les êtres vivants sont caractérisés par le même rapport du nombre de noyaux de  $^{14}\text{C}$  au nombre de noyaux de  $^{12}\text{C}$  :  $N(^{14}\text{C}) / N(^{12}\text{C})$ . En conséquence, un gramme de carbone pur extrait d'un être vivant présente une activité due au  $^{14}\text{C}$ , voisine de 13,6 désintégrations par minute, ce qui correspond à « un âge zéro ». Dans un animal ou un végétal mort (tronc d'arbre, coquille fossile, os... trouvé dans une caverne), le  $^{14}\text{C}$  « assimilé » par l'animal ou la plante quand il était vivant, décroît exponentiellement en fonction du temps du fait de sa radioactivité à partir de l'instant de sa mort. La comparaison de cette activité résiduelle aux 13,6 désintégrations par minute (\*) fournit directement l'âge de l'échantillon fossile [...].

J.C Duplessy et C. Laj

(\*) On suppose que la valeur 13,6 désintégrations par minute, pour un organisme vivant, est restée constante au cours des derniers millénaires.

#### **Document n° 3 : Découverte d'Ötzi**

En septembre 1991, un touriste découvre Ötzi, un être humain momifié naturellement, dans les Alpes Italiennes, à 3210 m d'altitude. Une activité de 0,121 Bq pour 1 gramme de carbone a été mesurée.



Dater la mort d'Ötzi.

Données : Pour le carbone 14,  $T = 5730$  ans, Constante d'Avogadro :  $N_a = 6.02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$