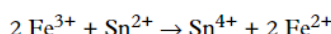


Ex. 6 Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction



La loi de vitesse est de la forme :

$$v = + \frac{d[\text{Sn}^{4+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\beta.$$

a) On opère avec un large excès de Fe^{3+} . On constate alors que le temps de demi-réaction concernant la disparition des ions Sn^{2+} est indépendant de leur concentration initiale.

Quelle est la valeur de β ? Justifier.

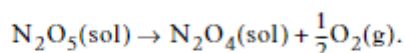
b) On réalise des mélanges stœchiométriques de différentes concentrations C_0 en ion Fe^{3+} . On constate que le temps de demi-réaction dépend de C_0 .

Établir une relation liant $t_{1/2}$, C_0 et α .

Déterminer α , sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque C_0 est multiplié par deux.

Ex. 8 Décomposition de N_2O_5

Une solution de N_2O_5 dans CCl_4 est plongée à l'instant $t = 0$ dans un thermostat à 45°C . Il se produit alors la réaction :



La réaction est du premier ordre par rapport à N_2O_5 .

On recueille 19 mL de dioxygène au bout de 40 minutes et 35 mL au bout d'un temps infini. En déduire k et $t_{1/2}$.

Donnée :

$$V_m = 24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ex. 11 Décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions iodure

La réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse diluée est lente.

a) Pour étudier la cinétique de cette décomposition en présence d'ions iodure, on prépare une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à la concentration initiale a . Le pH est légèrement acide (~ 6).

À $t=0$, on introduit dans la solution $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions iodure I^- sans variation de volume. La cinétique est suivie en mesurant le volume d'oxygène dégagé. Une première expérience est réalisée à 25°C avec $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les volumes ont été mesurés sous $P = 1 \text{ bar}$ (on rappelle que le volume molaire V_m d'un gaz parfait dans ces conditions est de $24,5 \text{ L}$).

$t \text{ (s)}$	10	20	30	45	60	90	120	240
$V \text{ (cm}^3\text{)}$	15,4	28,9	40,6	55,6	67,8	85,9	98,0	117,4

En fin de réaction, $V_\infty = 122,3 \text{ cm}^3$.

Préciser l'ordre de la réaction par rapport à H_2O_2 .

En déduire la constante de vitesse à 25°C et le temps de demi-réaction.

b) La même expérience réalisée à différentes températures a donné les résultats suivants :

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	15	35	45
$10^3 k$	0,59	2,85	5,70

Vérifier que la constante de vitesse obéit à la loi d'Arrhénius.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

**Ex. 9 Décomposition de la
1,1-diméthylhydrazine (DMHA)**

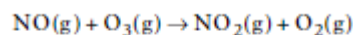
On réalise à température ambiante un mélange de 1 % en mole de DMHA et de 99 % d'argon. Ce mélange est brutalement porté à 1 060 K sous l'effet d'une onde de choc.

$10^6 t/s$	$[DMHA]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
0	0,227
90	0,125
180	0,068
270	0,0375
360	0,0205

- a) En admettant que les gaz sont parfaits, calculer la pression totale initiale dans l'onde de choc.
- b) La réaction ayant lieu en excès d'argon, on considère qu'elle s'effectue à T , p et V constants. Évaluer l'ordre de la réaction, la constante de vitesse à 1 060 K et $t_{1/2}$.
- c) À 1 100 K, $t_{1/2} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ s, en déduire E_a et la valeur du facteur préexponentiel A .

Ex. 5 Méthode des vitesses initiales

Dans la haute atmosphère, la diminution de la couche d'ozone est provoquée par la réaction :



La cinétique de cette transformation a été étudiée en laboratoire par la méthode des vitesses initiales à 25 °C :

Expérience n°	$10^6 [\text{NO}]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^6 [\text{O}_3]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^4 v_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1	3	0,66
2	1	6	1,32
3	1	9	1,98
4	2	9	3,96
5	3	9	5,94

- a) Déterminer la loi cinétique.
- b) En déduire la valeur de la constante de vitesse à 25 °C.

Ex. 10 Cinétique de la décomposition de l'anion peroxodisulfate

a) Les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse.

Écrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité.

b) On suit l'évolution d'une solution d'ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à 80 °C.

t / min	$10^3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	10
50	7,8
100	6,05
150	4,72
200	3,68
250	2,86

Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.

c) Déterminer la constante de vitesse k à 80 °C.

d) L'énergie d'activation de cette réaction est

$E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pendant quelle durée peut-on conserver, à 25 °C, une solution titrée de peroxodisulfate de concentration C_0 et dont la concentration doit être connue à 1 % près ?

Exercice 19.24 Datation par le carbone-14

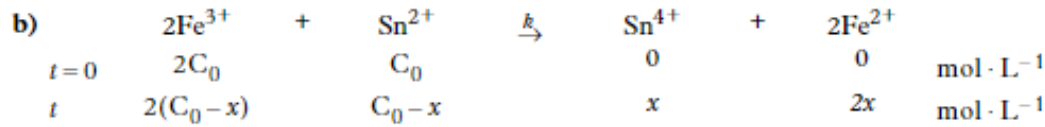
On prépare du dioxyde de carbone CO_2 par combustion de bois récent et on constate qu'un échantillon occupant 0,5 litre sous 5 bar à 20 °C donne 5 400 désintégrations en 5 h de comptage.

Par ailleurs, un échantillon de 1,85 g d'un bois ancien, provenant d'un objet archéologique, donne 6 030 désintégrations en 15 h. Un dosage chimique effectué sur ce bois montre qu'il contient, en masse, 37 % de carbone.

Comment ces informations permettent-elles de déterminer l'âge de ce bois ancien ?

Exercice 6

- a) Dégénérescence de l'ordre par rapport à $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow (v = k'[\text{Sn}^{2+}]^\beta)$ avec $k' = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha$
 Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[\text{Sn}^{2+}]_0$, alors $\beta = 1$, car c'est le seul ordre pour lequel le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.



Équation cinétique :

$$v = \frac{dx}{dt} = k[2(C_0 - x)]^\alpha (C_0 - x)^\beta$$

$$\beta = 1 \Rightarrow \left[\frac{dx}{dt} = k2^\alpha (C_0 - x)^{\alpha+1} \Rightarrow \frac{dx}{(C_0 - x)^{\alpha+1}} = 2^\alpha k dt \right]$$

Cette équation s'intègre en :

$$\left[\frac{1}{(C_0 - x)^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} \right] = \alpha 2^\alpha k t.$$

À $t_{1/2}$, $x = C_0/2$, d'où :

$$\frac{1}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} = (2^\alpha - 1)/C_0^\alpha = \alpha 2^\alpha k t_{1/2}.$$

Si on considère un nouveau temps de demi-réaction $t'_{1/2}$ pour une nouvelle concentration initiale C'_0 :

$$\frac{\alpha 2^\alpha k t_{1/2}}{\alpha 2^\alpha k t'_{1/2}} = \frac{(2^\alpha - 1)/C_0^\alpha}{(2^\alpha - 1)/C_0'^\alpha} \Rightarrow \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \frac{C_0'^\alpha}{C_0^\alpha}$$

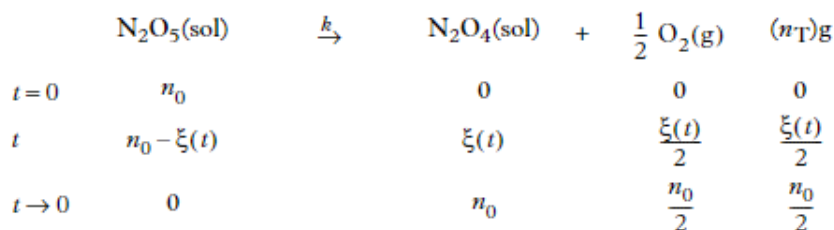
D'où $\alpha \ln \left(\frac{C'_0}{C_0} \right) = \ln \left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} \right).$

Or $t'_{1/2} = \frac{t_{1/2}}{4}$ quand $C'_0 = 2C_0$ d'où $\alpha = \frac{\ln(4)}{\ln(2)} = 2.$

Équation cinétique :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}].$$

Exercice 8



Si on raisonne avec des concentrations on utilise l'avancement volumique $x(t) = \frac{\xi(t)}{V}$, si on raisonne avec des quantités de matière on utilise l'avancement $\xi(t)$.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 , on a donc $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$.

D'où : $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k dt$; forme intégrée : $\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]_t} = kt$ soit $\ln \frac{n_0}{n_0 - \xi(t)} = kt$

quand $t \rightarrow \infty$: $n_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = \frac{n_0}{2}$, d'où :

$$n_0 = \frac{2 \times 35 \cdot 10^{-3}}{24,5} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

quand $t = 40 \text{ min}$: $n_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = \frac{\xi(40)}{2}$, d'où :

$$\xi(40) = \frac{19 \cdot 10^{-3}}{24,5} \times 2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Or $k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - \xi(t)}$, d'où :

$$k = \frac{1}{40} \ln \left(\frac{2,86 \cdot 10^{-3}}{2,86 \cdot 10^{-3} - 1,55 \cdot 10^{-3}} \right) = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$



Pour les calculs de k , penser à vérifier que l'unité trouvée par la formule correspond bien à l'ordre de la réaction, ici ordre 1 et k en min^{-1} , c'est bon.

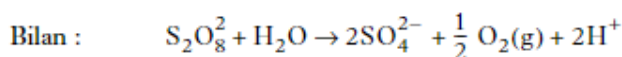
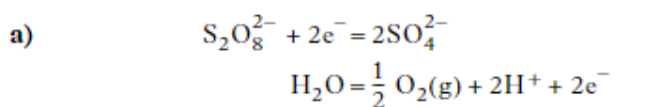
Pour une réaction d'ordre 1, $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$, d'où :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{1,95 \cdot 10^{-2}} = 35,5 \text{ min}.$$



On retrouve rapidement la valeur de $t_{1/2}$ en remplaçant $\xi(t)$ par $\frac{n_0}{2}$ dans la forme intégrée de la loi de vitesse.

Exercice 10



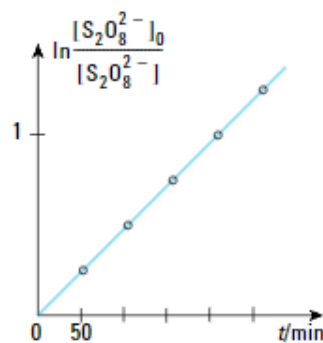
b) Pour une cinétique d'ordre 1, l'équation intégrée s'écrit :

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = kt.$$

Les points sont bien alignés, ce qui conforte l'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

c) La constante de vitesse k est égale à la pente de la droite :

$$k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ à } 80^\circ\text{C}.$$



d) Utilisation de la relation d'Arrhénius sous forme intégrée entre $T_1 = 25^\circ\text{C}$ (constante k_1) et $T_2 = 80^\circ\text{C}$ ($k_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow k_1 = \frac{k_2}{\exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]}.$$

$$\text{Donc : } k_1 = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{\exp \left[\frac{140 \cdot 10^{-3}}{8,314} \left(\frac{1}{25 \times 273} - \frac{1}{80 \times 273} \right) \right]} = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$



Lorsque l'on connaît k à une certaine température et E_a pour la réaction, on peut calculer k à une autre température. Remarquer que l'on a bien $k_1 < k_2$ puisque $T_1 < T_2$.

Au bout du temps t_1 , $[S_2O_8^{2-}]$ est égale à 99 % de sa concentration initiale :

$$\ln \frac{C_0}{0,99 C_0} = k_1 t_1, \text{ d'où } t_1 = \frac{1}{7,5 \cdot 10^{-7}} \ln \frac{1}{0,99} = 13\,400 \text{ min soit } 9,3 \text{ jours.}$$

Exercice 11

Équation bilan de la transformation : $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2(g)$.

L'expression de la vitesse de disparition de H_2O_2 s'écrit :

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]^\alpha.$$

Pour déterminer α , nous choisissons la méthode intégrale en vérifiant la constance de k pour les différentes mesures.

a) Bilan de la transformation :

En désignant par V_S le volume de la solution aqueuse de H_2O_2 et par $a[H_2O_2]_0$, on a :

	H_2O_2	\rightarrow	H_2O	$+$	$\frac{1}{2} O_2(g)$
$t = 0$	aV_S		excès		0
t	$aV_S - \xi(t)$		excès		$\frac{\xi(t)}{2}$

quand $t \rightarrow \infty$; $\xi_\infty = aV_S$, $(V_{O_2})_\infty = V_\infty$ d'où $(n_{O_2})_\infty = \frac{\xi_\infty}{2} = \frac{V_\infty}{V_m}$ et $aV_S = 2 \frac{V_\infty}{V_m}$.

De plus, $\xi(t) = 2n_{O_2} = 2 \frac{V_{O_2}}{V_m}$.

D'où $[H_2O_2]_t = a - \frac{\xi(t)}{V_S} = a \left(1 - \frac{\xi(t)}{aV_S} \right) = a \left(1 - \frac{2V_{O_2}}{V_m} \frac{V_m}{2V_\infty} \right) = a \left(1 - \frac{V_{O_2}}{V_\infty} \right)$.

• On postule un ordre $\alpha = 1$: $\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_t} = k_1 t$; soit $k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{V_{O_2}}{V_\infty}} \right)$.

• On postule un ordre $\alpha = 2$: $\frac{1}{[H_2O_2]_t} - \frac{1}{[H_2O_2]_0} = k_2 t$; soit $ak_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{1 - \frac{V_{O_2}}{V_\infty}} - 1 \right)$.

D'où le tableau de valeurs :

t (s)	10	20	30	45	50	90	120	240
V_{O_2}/V_∞	0,126	0,236	0,332	0,455	0,554	0,702	0,801	0,960
$100k_1$	1,34	1,35	1,34	1,35	1,35	1,35	1,35	1,34
$100ak_2$	1,4	1,5	1,6	1,8	2,1	2,6	3,3	10

k_1 est constant alors que k_2 ne l'est pas, la réaction est donc d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 .

Une régression linéaire aurait donné lieu à la même conclusion.

À 298 K, $k_1 = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 51,3 \text{ s}$.

b) Si la constante k satisfait à la relation d'Arrhénius, alors $\ln k$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$.



Bien penser à mettre T en Kelvin.

$10^3 \times \frac{1}{T}$	3,472	3,356	3,247	3,145
$\ln k$	-5,133	-4,305	-3,558	-2,865

Une analyse de régression linéaire effectuée à l'aide d'une calculatrice donne :

$\ln k = 18,9 - \frac{6\,936,6}{T}$ avec un coefficient de corrélation $r = -0,999\,96$.

D'où $\frac{E_a}{R} = 6\,936,6$; $E_a = 57,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 9

a) $p = \frac{n}{V} RT = cRT$, avec c : concentration totale des gaz contenus dans le réacteur.

Le mélange contenant 1 % en mole de DMHA et si l'on considère que la réaction se fait à volume constant : $c = 100[\text{DMHA}]_0 = 22,7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

D'où : $p = 22,7 \times 8,314 \times 1\,060 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2 \text{ bars}$.



Dans la relation $pV = nRT$, p est en Pascal (Pa), V en mètre cube (m^3), n en mole (mol), T en Kelvin (K) et R est la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Si on utilise $p = cRT$, bien penser à mettre c en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

b) Il faut encore postuler un ordre par rapport au DMHA.

Prenons $n = 1$. Il faut donc vérifier que $\ln [\text{DMHA}(t)]$ est une fonction affine du temps.

On peut :

- soit tracer $\ln [\text{DMHA}(t)]$ en fonction du temps ;
- soit effectuer sur une calculatrice une analyse de régression linéaire.

Cette dernière fournit :

$$\ln [\text{DMHA}(t)] = -6,68 \cdot 10^{-3} t \quad (r = 0,999).$$

Conclusion : $v = -\frac{d[\text{DMHA}(t)]}{dt} = k[\text{DMHA}(t)]^1$ avec $k = 6\,680 \text{ s}^{-1}$

Pour une réaction d'ordre 1 : $t_1 = \frac{\ln 2}{k}$, d'où $t_1 = \frac{\ln 2}{6\,680} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ s}$.

c) D'après la relation d'Arrhénius : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$, ou sous forme intégrée :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Or $k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5 \cdot 10^{-5}} = 13\,860 \text{ s}^{-1}$ à $T_2 = 1\,100 \text{ K}$. D'où :

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \ln \left(\frac{13\,860}{6\,680} \right)}{\frac{1}{1\,060} - \frac{1}{1\,100}} = 177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



E_a est toujours positive ou nulle, donc si $T_2 > T_1$ alors $k_2 > k_1$.
Si l'on trouve E_a négatif, c'est que l'on s'est trompé dans les calculs.

À T constant en intégrant la loi d'Arrhénius $k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$.

D'où, à $1\,060 \text{ K}$: $A = \frac{6\,680}{\exp \left(\frac{-177 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1\,060} \right)} \approx 3,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.



A a la même unité que k .

Exercice 5

a) La loi cinétique peut s'exprimer sous la forme :

$$v = + \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^{\alpha_1}[\text{O}_3]^{\alpha_2}$$

En tenant compte des conditions initiales : $v_0 = k[\text{NO}]_0^{\alpha_1}[\text{O}_3]_0^{\alpha_2}$.

• Détermination de α_1 : dans les expériences 3, 4 et 5, $[\text{O}_3]_0$ reste constante, quand $[\text{NO}]_0$ double, v_0 double et quand $[\text{NO}]_0$ triple, v_0 triple.

La réaction est donc d'**ordre 1** par rapport à NO : $\alpha_1 = 1$.

• Détermination de α_2 : dans les expériences 1, 2 et 3, $[\text{NO}]_0$ reste constante, quand $[\text{O}_3]_0$ double, v_0 double et quand $[\text{O}_3]_0$ triple, v_0 triple.

La réaction est donc d'**ordre 1** par rapport à O_3 : $\alpha_2 = 1$.

Loi cinétique :

$$v_0 = k[\text{NO}]_0[\text{O}_3]_0.$$

b) En prenant l'expérience 1 :

$$k = \frac{v_0}{[\text{NO}]_0[\text{O}_3]_0} = \frac{0,66 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-6} \times 3 \cdot 10^{-6}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

D'où :

$$k = 2,2 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$