

CINÉTIQUE CHIMIQUE

9.1 EXERCICES GUIDÉS ET RÉSOLUS

9.1.1 Soit la réaction de décomposition



- Comment la vitesse de disparition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est-elle reliée à celle de formation de CO ?
- Si la vitesse d'apparition de CO est de $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, quelle est la vitesse de disparition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ au même instant ?

Méthodologie

Rappelons-nous que l'expression générale de la vitesse d'une réaction est la suivante :

$$v = -\frac{1}{\nu_R} \frac{d[\text{R}]}{dt} = +\frac{1}{\nu_P} \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

où $d[\text{R}]$ et $d[\text{P}]$ désignent la variation de concentration (ou de pression partielle) de n'importe lequel des réactifs R ou des produits P , ν_R et ν_P les coefficients stœchiométriques associés et dt , le laps de temps considéré. De plus, la vitesse étant une grandeur positive, on la définit avec un signe négatif lorsque l'on considère la disparition d'un réactif.

La valeur numérique de la vitesse de réaction est alors liée à l'équation-bilan par l'intermédiaire des coefficients stœchiométriques. Par exemple, si une mole de réactif conduit à la formation de trois moles de produit, la vitesse de disparition du réactif étudié sera trois fois plus lente que la vitesse de formation du produit considéré.

Solution

- L'expression qui relie la vitesse de disparition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à la vitesse de formation de CO est :

$$v = -\frac{d[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{dt} = +\frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}]}{dt}$$

- b) L'équation-bilan montre qu'il apparaît quatre moles de CO chaque fois qu'une mole de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ disparaît. La vitesse de disparition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est donc :

$$-\frac{d[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{dt} = +\frac{1}{4} 2,4 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

9.1.2 Pour la réaction de décomposition de l'oxyde de méthyle



étudiée à volume et température constants, P désigne la pression totale du réacteur au temps t .

Etablir la relation qui lie la pression du système à la vitesse de la réaction.

Méthodologie

Nous cherchons une relation qui lie un paramètre global (ici la pression totale du système) à une grandeur individuelle par définition (ici la vitesse). Dans ces cas, il nous faut faire appel à l'équation-bilan et considérer l'état du système à deux temps distincts. Nous mettrons ainsi la variation du paramètre global en évidence et pourrons le conjuguer avec la grandeur individuelle.

Solution

Soit a le nombre de moles initial de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ dans le volume V du réacteur et x sa variation au temps t . Pour l'équation considérée, on peut dresser le tableau suivant :

	$n_{(\text{CH}_3)_2\text{O}}$	n_{CH_4}	n_{CO}	n_{H_2}	n_{total}
$t = 0$	a	0	0	0	a
$t = t$	$a - x$	x	x	x	$a + 2x$

La pression totale au temps t est alors donnée par la relation :

$$P = \frac{n}{V} RT = \frac{a + 2x}{V} RT$$

Par dérivation de cette relation par rapport au temps, il vient :

$$\frac{dP}{dt} = 2 \frac{RT}{V} \frac{dx}{dt}$$

En outre, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$v = -\frac{d[(\text{CH}_3)_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

et l'on tire :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{V}{2RT} \frac{dP}{dt}$$

Ainsi le suivi de la variation de la pression totale du système (réacteur) permet la détermination de la vitesse de la réaction de manière très simple et continue.

9.1.3 Pour une réaction du 1^{er} ordre, il reste 56% de réactif après 23 minutes de synthèse.

- Quelles sont les valeurs de la constante de vitesse et de la demi-vie de cette réaction ?
- Représenter la concentration du réactif en fonction de la durée de la synthèse.

Méthodologie

Nous cherchons la valeur d'une constante de vitesse de réaction en connaissant le temps qu'il a fallu pour consommer une partie du réactif. Il faut alors se référer aux lois de vitesse dont les expressions dépendent de l'ordre de la réaction. Pour une réaction d'ordre un, cette relation prend la forme suivante :

$$[\text{R}] = [\text{R}]_0 e^{-kt} \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[\text{R}]}{[\text{R}]_0} = -kt$$

où $[\text{R}]_0$ et $[\text{R}]$ sont respectivement les concentrations du réactif aux temps $t = 0$ et $t = t$. Connaissant $[\text{R}]$, $[\text{R}]_0$ et t , on en tire k .

La demi-vie de la réaction d'ordre un se calcule alors par la relation

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

obtenue en considérant la durée nécessaire pour que le rapport $[\text{R}]/[\text{R}]_0 = 1/2$.

La représentation de la concentration du réactif en fonction de la durée de la synthèse est une courbe exponentielle négative. A chaque demi-vie écoulée, la concentration du réactif diminue de moitié.

Solution

- a) De l'expression de la loi de vitesse, on tire :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{R}]_0}{[\text{R}]} = \frac{1}{23 \text{ min}} \ln \frac{1}{0,56} = 2,52 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

et

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{2,52 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} = 27,5 \text{ min}$$

- b) La figure 9.1 représente la concentration du réactif en fonction de la durée de la synthèse pour cette réaction d'ordre un.

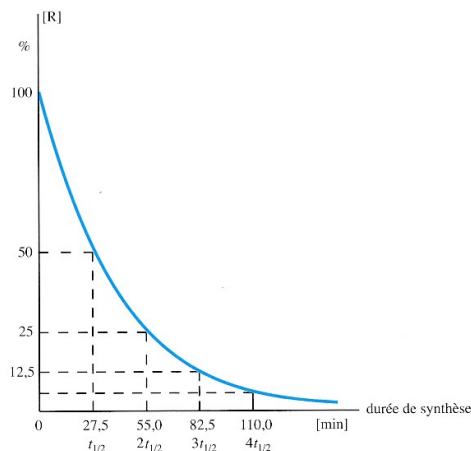


Fig. 9.1 Courbe caractéristique d'une réaction d'ordre un.

- 9.1.4 Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la concentration de NOBr, à température constante, en fonction du temps pour la réaction:



[NOBr] [M]	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112
t [s]	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6

Prouver que cette réaction obéit à une cinétique d'ordre deux, écrire sa loi de vitesse et déterminer la valeur de la constante de vitesse.

Méthodologie

Nous cherchons à prouver qu'une réaction est d'ordre deux. Pour ce faire, rappelons-nous que chaque ordre de réaction est caractérisé par une loi de vitesse spécifique. Pour l'ordre deux, la plus simple des expressions est:

$$v = k[R]^2$$

où [R] est la concentration du réactif.

Elle conduit à la relation intégrée linéaire:

$$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_0} + kt$$

Deux stratégies s'offrent alors à nous:

- en reportant l'inverse des concentrations en fonction du temps, nous devons obtenir une droite dont la pente correspond à la constante de vitesse k ;
- en calculant la valeur de k à partir de tous les couples de données: si la valeur de k reste la même quels que soient les couples de données choisis, la réaction suit bien la loi de vitesse envisagée.

Solution

La loi de vitesse d'ordre deux de la réaction ci-dessus peut s'écrire:

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + kt \quad \text{ou} \quad [\text{NOBr}] = \frac{[\text{NOBr}]_0}{1 + kt[\text{NOBr}]_0}$$

En reportant les valeurs de $1/[\text{NOBr}]$ du tableau ci-dessous en fonction du temps, on obtient le graphique de la figure 9.2.

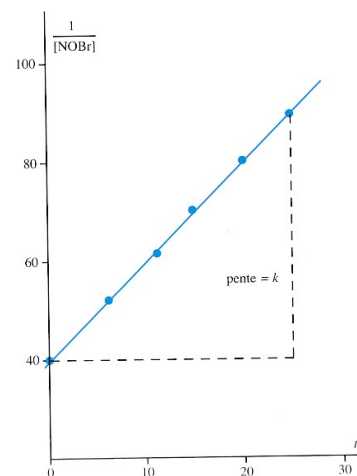


Fig. 9.2 Présentation de la courbe $1/[\text{NOBr}] = f(t)$.

$1/[\text{NOBr}] [\text{M}^{-1}]$	40,0	52,3	61,7	69,4	80,0	89,3
$t [\text{s}]$	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6

La courbe obtenue est une droite ce qui confirme l'ordre deux pour la réaction. La pente de la droite correspond à :

$$k = \frac{\Delta \frac{1}{[\text{NOBr}]}}{\Delta t} = \frac{(80,0 - 40,0)}{(20,0 - 0)} = 2,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

L'alternative consiste à calculer la valeur de la constante k obtenue à l'aide d'une série de couples de données. Les résultats ci-dessous démontrent que toutes les valeurs de k sont quasi identiques : la réaction est bien d'ordre deux.

$$k = \frac{\Delta \frac{1}{[\text{NOBr}]}}{\Delta t} = \frac{(52,3 - 40,0)}{(6,2 - 0)} = 1,98 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{(61,7 - 52,3)}{(10,8 - 6,2)} = 2,04 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{(69,4 - 61,7)}{(14,7 - 10,8)} = 1,97 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{(80,0 - 69,4)}{(20,0 - 14,7)} = 2,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{(89,3 - 80,0)}{(24,6 - 20,0)} = 2,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La valeur de la constante de vitesse correspond à la moyenne des valeurs obtenues ainsi :

$$k = 2,00 \pm 0,03 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

■ 9.1.5 L'étude cinétique de la réaction



donne les résultats suivants :

Numéro de l'expérience	[NO] [mol L ⁻¹]	[H ₂] [mol L ⁻¹]	Vitesse de formation de N ₂ [mol L ⁻¹ min ⁻¹]
1	1,0	1,0	0,15
2	1,0	2,0	0,30
3	1,0	3,0	0,45
4	2,0	3,0	1,80
5	3,0	3,0	4,05

Déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs, l'ordre global et la loi de vitesse de la réaction.

Méthodologie

Nous cherchons à déterminer l'ordre global d'une réaction relativement complexe. La technique généralement utilisée est la séparation des effets de chaque réactif, soit en travaillant avec des excès d'un des réactifs, soit en effectuant, comme ici, une série d'expériences avec des concentrations (pressions partielles) différentes. La mesure de la vitesse de la réaction et l'observation minutieuse des résultats permettent la détermination des ordres partiels dont la somme correspond à l'ordre global de la réaction.

Solution

En observant attentivement les résultats, nous constatons :

- Dans les expériences 1, 2 et 3, la concentration de NO restant constante, la vitesse de réaction double lorsque [H₂] double et triple lorsque [H₂] triple. La réaction est donc d'ordre un par rapport à H₂.
- Dans les expériences 3, 4 et 5, la concentration de H₂ étant constante, la vitesse de la réaction augmente d'un facteur 4 lorsque [NO] double et d'un facteur 9 lorsque [NO] triple. La réaction est donc d'ordre deux par rapport à NO.

La réaction est alors d'ordre global égal à trois et la loi de vitesse prend la forme suivante :

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

où k s'exprime en $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

■ 9.1.6 La cinétique de la décomposition de l'ammoniac sur un filament de tungstène a été étudiée à 1100°C. La durée nécessaire à la décomposition de la moitié de NH₃ dépend de la pression initiale d'ammoniac comme le montre le tableau ci-dessous :

Numéro de l'expérience	P _{NH₃} [kPa]	t _{1/2} [min]
1	35,33	7,6
2	17,66	3,7
3	8,83	1,8

Au départ, le réacteur ne contient ni diazote, ni dihydrogène.

- Déterminer l'ordre global de la réaction.
- Calculer la constante de vitesse de la décomposition.

Méthodologie

Nous cherchons l'ordre global d'une réaction dont on ne connaît que la pression initiale totale du réacteur et la durée de demi-vie du réactif.

Pour commencer, notons que la décomposition ne concerne qu'un seul type de molécules, le réacteur ne contenant au départ aucun des produits formés. D'autre part, les expériences sont conduites à des pressions initiales différentes et conduisent à une durée variable de la demi-vie du réactif. L'observation de ces deux paramètres permet la détermination de l'ordre de la réaction.

Connaissant ce dernier, nous pouvons établir la loi de vitesse et en tirer l'expression de la constante de vitesse. Nous en calculerons la valeur à l'aide des données de chaque expérience. La constance de cette grandeur sera une garantie du bon choix de l'ordre.

Solution

- a) On observe que le changement de $t_{1/2}$ est proportionnel au changement de pression partielle initiale de NH_3 . Lorsque cette dernière baisse de moitié, $t_{1/2}$ baisse également de moitié. On en conclut que la réaction est d'ordre zéro.
- b) Par définition, la loi de vitesse d'une réaction d'ordre zéro s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k$$

qui prend la forme intégrée suivante si $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour que la pression partielle de NH_3 diminue de moitié :

$$k = \frac{p_{\text{NH}_3}}{2t_{1/2}}$$

En déterminant la valeur de k à l'aide de cette relation appliquée aux conditions expérimentales, il vient :

p_{NH_3} [kPa]	$t_{1/2}$ [min]	k [kPa min ⁻¹]
35,33	7,6	2,32
17,66	3,7	2,39
8,83	1,8	2,45

La réaction est bien d'ordre zéro puisque k reste constant et sa valeur moyenne vaut :

$$k = 2,39 \pm 0,06 \text{ kPa min}^{-1}$$

9.1.7 Soit la réaction :

Sous pression constante, l'énergie d'activation correspondante est de 184,4 kJ mol⁻¹. Est-il possible qu'il en soit ainsi et si oui, pourquoi ?

Méthodologie

On nous demande de raisonner sur deux énergies. L'une est liée à la thermodynamique du système, l'autre à sa cinétique. Il faut donc bien séparer les deux questions.

Solution

Comme la réaction consomme de l'énergie, elle est endothermique : le niveau d'énergie des produits est plus élevé que celui des réactifs.

En dessinant le profil réactionnel (fig. 9.3), on constate que l'énergie d'activation de la réaction est beaucoup plus importante que la variation d'enthalpie. Il n'y a là rien d'extraordinaire.

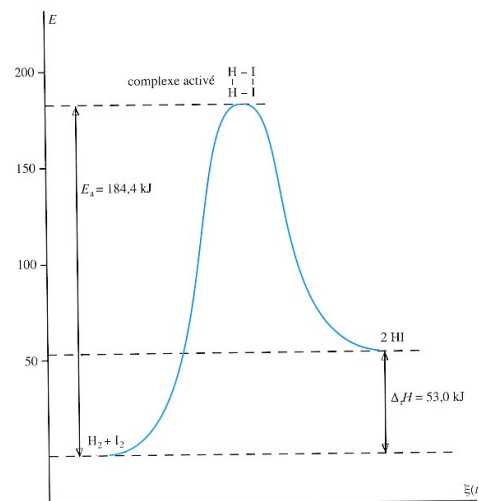
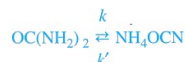


Fig. 9.3 Profil réactionnel de la réaction $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$.

La figure représente le profil réactionnel, c'est-à-dire la variation de l'énergie du système en fonction de l'avancement de la réaction. Le complexe activé, instable par nature, correspond au minimum d'énergie que le système doit acquérir pour franchir cette étape.

■ 9.1.8 Dans le dioxane, l'urée est isomérisée en isocyanate d'ammonium :



Les données expérimentales figurent dans le tableau ci-dessous :

T [°C]	k [min ⁻¹]	k' [min ⁻¹]
61	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$
71	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$

- Calculer l'énergie d'activation des réactions directe (k) et inverse (k').
- Calculer l'enthalpie de la réaction.

Méthodologie

Nous cherchons à déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a d'une réaction, connaissant la constante de vitesse k à deux températures T . Nous utiliserons donc la relation d'Arrhénius :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

que nous appliquerons pour les deux sens de la réaction.

L'enthalpie de réaction correspond à la différence des énergies d'activation des réactions directe et inverse :

$$\Delta_r H = \overline{E}_a - \overline{E}_a$$

Solution

- En appliquant l'équation d'Arrhénius à deux températures T_1 et T_2 , il vient :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

et l'on obtient les valeurs des énergies d'activation pour les réactions directe et inverse :

$$\begin{aligned} \overline{E}_a &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \left(\frac{334 \cdot 344}{10} \right) \text{ K} \ln \frac{6,35 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}}{1,62 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}} \\ &= 130,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \overline{E}_a &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \left(\frac{334 \cdot 344}{10} \right) \text{ K} \ln \frac{4,45 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}}{1,57 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}} \\ &= 99,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

- L'enthalpie de la réaction vaut alors :

$$\Delta_r H = \overline{E}_a - \overline{E}_a = 130,5 - 99,5 = +31,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique.

- 9.1.9 Pour déterminer le volume sanguin d'un individu, on utilise fréquemment la technique de la dilution isotopique. On injecte 10 mL de solution isotonique contenant $5 \cdot 10^7$ Bq de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ par voie intraveineuse. Deux heures après, lorsque le $^{99\text{m}}\text{Tc}$ est réparti uniformément dans le plasma, on effectue un prélèvement de 10 mL de sang dont l'activité est de $7,4 \cdot 10^4$ Bq.

- Calculer le volume sanguin de cette personne sachant que la période ($T_{1/2}$) du $^{99\text{m}}\text{Tc}$ est de 6,02 h.
- Au bout de combien de temps, la radioactivité injectée aura-t-elle décru jusqu'à la limite d'exemption fixée à $2 \cdot 10^4$ Bq, même si la personne n'a pas uriné ?
La limite d'exemption est l'activité au-dessous de laquelle la dose reçue est négligeable.

Méthodologie

Le problème posé se rapporte typiquement à une dilution. La quantité de soluté m contenu dans un volume initial V_i est dilué dans un volume final V_f que l'on cherche à déterminer à l'aide de l'expression :

$$c_i V_i = c_f V_f$$

d'où l'on tire :

$$V_f = \frac{c_i V_i}{c_f}$$

Ici, le problème se corse un peu puisque la quantité de soluté diminue avec le temps par décroissance radioactive qui suit la loi de vitesse d'une réaction d'ordre un :

$$A = A_i e^{-kt} \quad \text{avec} \quad k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

où A sont les activités, k , la constante de vitesse, t , le temps et $T_{1/2}$, la période.

C'est encore cette même relation que nous appliquerons pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre la limite d'exemption:

$$t_{\text{exemption}} = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_{\text{exemption}}}{A_i}$$

Solution

a) Deux heures après l'injection, l'activité A du ^{99m}Tc est encore de:

$$A = A_i e^{-kt} = A_i e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t} = 5 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot e^{-\frac{\ln 2}{6,02 \text{ h}} \cdot 2 \text{ h}} = 3,97 \cdot 10^7 \text{ Bq}$$

et le volume sanguin du patient est de:

$$V = \frac{c_i V_i}{c_f} = \frac{3,97 \cdot 10^7 \text{ Bq}}{7,4 \cdot 10^4 \text{ Bq}} \cdot 10 \text{ mL} = 5,367 \text{ L}$$

b) Le calcul de la durée d'exposition du patient conduit à:

$$t_{\text{exemption}} = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_{\text{exemption}}}{A_i} = -\frac{6,02 \text{ h}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{2 \cdot 10^4 \text{ Bq}}{5 \cdot 10^7 \text{ Bq}} = 67,9 \text{ h}$$

REMARQUE. En incitant le patient à boire beaucoup, cette durée d'exposition peut être fortement réduite.

■ 9.1.10 La conversion enzymatique d'un substrat à 25°C correspond à une constante de Michaelis de 0,035 mol L⁻¹. Quand la concentration du substrat est de 0,110 mol L⁻¹, la vitesse de réaction est de 1,15 · 10⁻³ mol L⁻¹ s⁻¹. Calculer la vitesse maximale de cette enzymolyse à cette température.

Méthodologie

Rappelons-nous que les réactions qui décrivent la catalyse enzymatique sont les suivantes:



Un substrat S réagit avec une enzyme E pour former d'abord le complexe SE qui, en se dissociant donne le produit P. La loi de vitesse pour cette réaction prend la forme:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[S][E]_0}{K_M + [S]} \quad (1)$$

où K_M est la constante de Michaelis.

Nous cherchons à maximiser cette expression. Nous devons donc trouver des conditions expérimentales dans lesquelles la loi de vitesse se simplifie.

Solution

Si le substrat est en excès par rapport à l'enzyme, $K_M \ll [S]$ et la loi de vitesse se simplifie et correspond à une réaction d'ordre zéro:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[E]_0$$

Dans ces conditions, la vitesse est constante. La concentration du substrat est si grande qu'elle reste quasi constante malgré la formation du produit. De plus, la vitesse d'apparition du produit est maximale:

$$v_{\text{max}} = k_2[E]_0$$

Si l'on substitue l'expression de la vitesse maximale dans la loi de vitesse générale (1), il vient:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}$$

ou

$$v_{\text{max}} = v \left(\frac{K_M}{[S]} + 1 \right) = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \left(\frac{0,035 \text{ mol L}^{-1}}{0,110 \text{ mol L}^{-1}} + 1 \right)$$

$$v_{\text{max}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$