

Exercices de cinétique chimique

Important : les liens vers la correction des cinq premiers exercices sont donnés à la fin de ce document.

Exercice n° 1 : Cinétique d'une réaction de substitution

En solution dans l'éthanol, la potasse KOH est totalement dissociée. On étudie à 20 °C sa réaction avec le 1-bromo-2-méthylpropane (noté RBr) qui conduit au 2-méthylpropan-1-ol (noté ROH) par substitution.

Première expérience

- concentrations initiales $[RBr]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 1,00 \text{ mol. L}^{-1}$
- On détermine $[RBr] = f(t)$

Temps (minutes)	0	10	20	30	40
$[RBr] (10^{-2} \text{ mol. L}^{-1})$	1,00	0,50	0,25	0,12	0,06

Deuxième expérience

- concentrations initiales $[RBr]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 0,50 \text{ mol. L}^{-1}$
- On détermine $[RBr] = f(t)$

Temps (minutes)	0	10	20	30	40
$[RBr] (10^{-2} \text{ mol. L}^{-1})$	1,00	0,71	0,50	0,35	0,25

À l'aide des données, déterminer la loi de vitesse de cette réaction.

Exercice n° 2 : Addition du chlorure d'hydrogène sur un alcène

Le chlorure d'hydrogène **B** s'additionne sur le cyclohexène **A** en donnant le chlorocyclohexane **C**.

La chromatographie en phase gazeuse (CPV) permet de connaître à tout instant les concentrations en cyclohexène **A** et en chlorocyclohexane **C**, et par conséquent d'étudier la cinétique de la réaction.

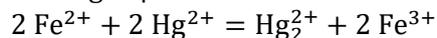
Le tableau ci-dessous rassemble les diverses valeurs de la vitesse initiale v_0 mesurée en fonction des concentrations initiales $[A]_0$ et $[B]_0$ des réactifs **A** et **B**, lors d'une série d'expériences effectuées à 25°C, le volume réactionnel étant maintenu constant.

Expérience	1	2	3	4	5	6
$[A]_0 (\text{mol. L}^{-1})$	0,587	0,587	0,587	0,587	0,391	0,196
$[B]_0 (\text{mol. L}^{-1})$	0,294	0,336	0,410	0,560	0,560	0,560
$v_0 (\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$30,8 \cdot 10^{-9}$	$40,2 \cdot 10^{-9}$	$59,8 \cdot 10^{-9}$	$111,6 \cdot 10^{-9}$	$74,3 \cdot 10^{-9}$	$37,2 \cdot 10^{-9}$

Déterminer les ordres partiels par rapport à **A** et **B**, ainsi que la constante de vitesse à 25 °C.

Exercice n° 3 : Réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} (D'après Mines-Ponts)

On s'intéresse à la cinétique de la réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} :



On suppose la réaction d'ordre p par rapport à Fe^{2+} et d'ordre q par rapport à Hg^{2+} . On suit la réaction par spectrophotométrie pour différentes concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0$.

On obtient les résultats suivants :

Expérience 1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$

t (min)	0	1,0	2,0	3,0
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1,0	0,50	0,33	0,25

Expérience 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,0010 \text{ mol. L}^{-1}$

t (min)	0	1,0	2,0	4,0
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1,0	0,36	0,14	0,020

Déterminer les ordres partiels p et q ainsi que la valeur de la constante de vitesse k .

Exercice n° 4 : Dismutation de l'ion hypochlorite

En solution alcaline, l'ion hypochlorite se dismute suivant l'équation de réaction : $3 \text{ClO}^- = \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$

On présuppose la loi de vitesse $v = k[\text{ClO}^-]^p[\text{HO}^-]^q$ où p et q sont les ordres partiels respectivement par rapport à ClO^- et à HO^- (HO^- n'apparaît pas dans l'équation de réaction, il joue alors le rôle de catalyseur ou d'inhibiteur). Pour déterminer p et q , on mesure $[\text{ClO}^-] = f(t)$ dans deux expériences différentes, à 25°C .

Première expérience : $[\text{ClO}^-]_0 = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_0 = 0,26 \text{ mol. L}^{-1}$

$10^3[\text{ClO}^-] \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4
$10^{-3} t \text{ (s)}$	1	3	10	20	40	100

Seconde expérience : $[\text{ClO}^-]_0 = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_0 = 0,495 \text{ mol. L}^{-1}$

$10^3[\text{ClO}^-] \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$	23	14,3	9,7	7,4	5,0	2,7
$10^{-3} t \text{ (s)}$	2	10	20	30	50	100

Déterminer les ordres partiels p et q ainsi que la constante de vitesse à 25°C .

Exercice n° 5 : Synthèse de Williamson

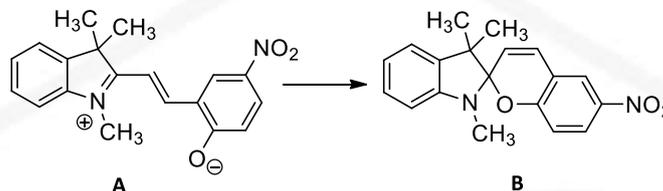
On considère la réaction entre l'iodométhane CH_3I et l'éthanolate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.
Le tableau ci-dessous présente les valeurs de la constante de vitesse en fonction de la température.

T (°C)	0	6	12	18	24	30
k ($10^{-5}\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)	5,60	11,8	24,5	48,8	100	208

- 1) Indiquer quel est l'ordre global de la réaction et proposer une loi de vitesse correspondante.
- 2) Déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence associés à cette réaction.

Exercice n° 6 : Étude cinétique d'une réaction photochrome

On suit la cinétique de la transformation $\text{A} \rightarrow \text{B}$ par mesure d'absorbance. La réaction est mise en œuvre à 23 °C dans l'acétonitrile.



Sans entrer dans les détails de la réaction photochrome, A se transforme spontanément en B par voie thermique, et B peut être transformé en A s'il est irradié à la bonne longueur d'onde.
Les mesures sont réalisées toutes les minutes pendant 20 minutes.

Temps (min)	Absorbance
0	1,417
1	1,161
2	0,982
3	0,843
4	0,722
5	0,622
6	0,538
7	0,469
8	0,401
9	0,342
10	0,293
11	0,252
12	0,216
13	0,185
14	0,159
15	0,137
16	0,118
17	0,101
18	0,087
19	0,075
20	0,065

- 1) Utiliser la méthode différentielle afin de déterminer l'ordre de la réaction.
- 2) À l'aide de la méthode intégrale, valider l'ordre de la réaction et déterminer la constante de vitesse dans les conditions de la réaction.
- 3) Expliquer la méthode des temps de demi-réaction. Peut-on l'utiliser pour cette expérience ?
- 4) Rappeler le principe de la méthode des vitesses initiales.
- 5) L'étude cinétique réalisée à différentes températures a conduit aux résultats ci-après. Comment peut-on modéliser l'influence de la température sur la cinétique d'une transformation ? Déterminer les paramètres correspondants.

$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,083	0,16	0,32	1,27	4,81
$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	20	25	30	40	50

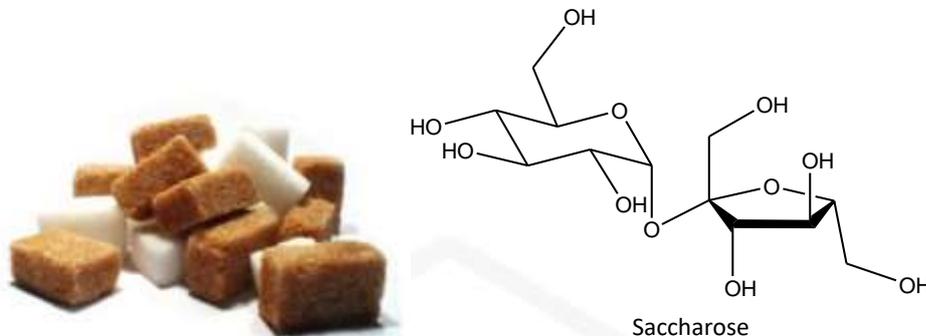
- 6) Pour aller plus loin : On observe expérimentalement que plus le solvant est polaire, plus la réaction est lente. Sachant que cette réaction suit un mécanisme concerté, proposer une explication.
- 7) Avec le photochrome T1259, la réaction est beaucoup plus rapide. Proposer une explication.



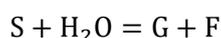
T1259

Exercice n° 7 : Cinétique de l'hydrolyse du saccharose

Le saccharose, notre sucre de table habituel, est un disaccharide de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$ constitué d'une unité glucose et d'une unité fructose. Avec une production mondiale de l'ordre de 170 Mt/an, c'est la première molécule organique de l'industrie.



On étudie la réaction d'hydrolyse du saccharose S, qui conduit au glucose G et au fructose F selon l'équation :



Aspect macroscopique

On réalise dans un bécher une solution aqueuse de concentration C_0 en saccharose. Une petite quantité de cette solution est introduite dans la cuve d'un polarimètre de Laurent, de longueur $l = 20$ cm. On mesure un pouvoir rotatoire $\alpha = +22,6^\circ$. La cuve est alors rincée et séchée.

En déclenchant le chronomètre et sous agitation, on ajoute dans le bécher un peu d'acide chlorhydrique, ce qui permet à la réaction d'hydrolyse de démarrer. On introduit la solution dans la cuve du polarimètre de Laurent, et on relève régulièrement le pouvoir rotatoire. La réaction est quantitative. Les résultats sont rassemblés ci-dessous.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	∞
α ($^\circ$)	+ 22,6	+ 15,8	+ 10,6	+ 6,5	+ 3,3	+ 0,8	- 0,9	- 4,3	- 7,2

La température est supposée constante et égale à $T = 20^\circ\text{C}$ pendant toute la durée de l'expérience.

Comme on le voit dans le tableau, le pouvoir rotatoire, initialement positif, diminue progressivement pour finalement changer de signe lorsque la réaction est suffisamment avancée. En raison de cette propriété, cette réaction porte le nom de réaction d'inversion du saccharose. Le mélange équimolaire de glucose et de fructose est appelé sucre inverti.

Pouvoirs rotatoires spécifiques du saccharose S et du glucose G :
 $[\alpha]_S = +66,5^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ et $[\alpha]_G = +52,3^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$

1) Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_F$ du fructose F.

On souhaite vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose et déterminer sa constante de vitesse k.

- 2) Pourquoi la constante de vitesse k peut-elle être qualifiée de constante de vitesse apparente ?
- 3) On note x l'avancement volumique de la réaction à un instant t quelconque. Établir la loi intégrée $x = f(t)$.
- 4) Établir la loi suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -kt$$

5) Utiliser une régression linéaire puis conclure.

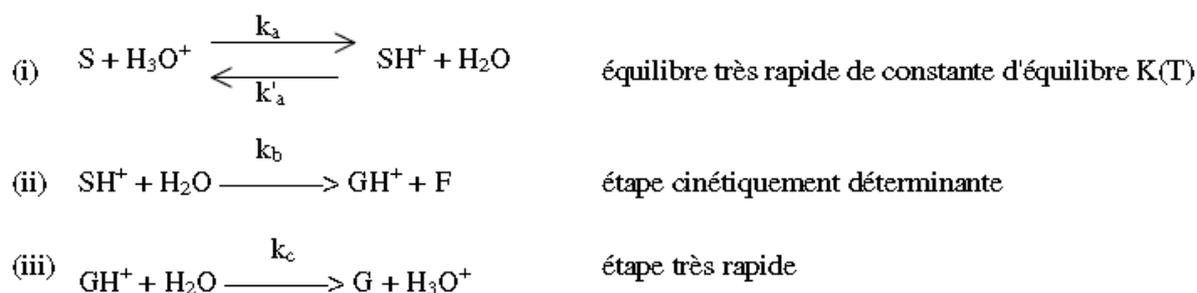
Pour savoir si la réaction est catalysée en milieu acide, on peut déterminer son ordre par rapport aux ions H_3O^+ . A température constante, on mesure les temps de demi-réaction en fonction du pH. On trouve :

pH	3,8	5,0
$t_{1/2}$ (heures)	31	498

6) À l'aide des deux expériences, déterminer l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium. En déduire la valeur de la constante k de cette réaction.

Aspect microscopique

On propose le mécanisme simplifié suivant.

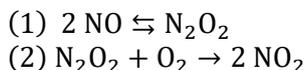


7) Établir l'expression de la vitesse correspondant au mécanisme suivant et vérifier la cohérence avec les résultats expérimentaux précédents.

8) La constante de vitesse suit la loi d'Arrhénius avec les paramètres suivants : Energie d'activation : $E_a = 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; facteur préexponentiel : $A = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Evaluer, au bout d'un mois de stockage à 20°C , le pourcentage de saccharose restant dans la boisson, en admettant que le pH de la solution est de 2,5 et qu'elle se comporte comme les solutions aqueuses acides étudiées précédemment.

Exercice n° 8 : Étude d'un mécanisme en faisant deux approximations différentes

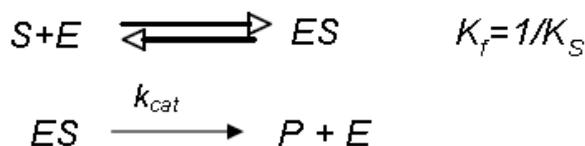
On étudie la cinétique en phase gazeuse de la réaction : $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$. Le mécanisme proposé pour cette transformation est le suivant :



- 1) Donner les représentations de Lewis de toutes les espèces intervenant dans ce mécanisme. Un électron célibataire sera représenté par un point.
- 2) Établir la loi de vitesse pour les deux hypothèses suivantes :
 - L'équilibre (1) est rapide ;
 - L'équilibre (1) est lent.
- 3) Sachant que les radicaux sont des espèces particulièrement réactives, quelle hypothèse vous semble la plus raisonnable ?
- 4) Expérimentalement, la vitesse de cette réaction diminue lorsque la température augmente. Commenter.
- 5) En considérant que les constantes de vitesse de tous les actes élémentaires suivent une loi d'Arrhénius, exprimer l'énergie d'activation globale de la réaction en fonction des énergies d'activation de tous les actes élémentaires.
- 6) Tracer un profil réactionnel en accord avec le mécanisme de cette réaction.

Exercice n° 9 : Cinétique enzymatique

Approximation du quasi-équilibre : On s'intéresse au modèle proposé par Michaelis et Menten en 1913 pour la cinétique enzymatique. Ces auteurs ont fait l'hypothèse que dès l'addition de l'enzyme E, il s'établit un équilibre rapide entre les formes libres de l'enzyme et du substrat (E et S) et le complexe enzyme-substrat (ES), qui réagit ensuite avec une constante du premier ordre k_{cat} (étape limitante). L'équilibre de dissociation du complexe enzyme-substrat est caractérisé par sa constante de dissociation K_S .

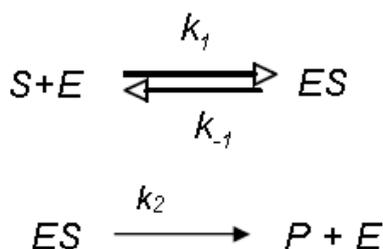


1. On note $[\text{E}]_0$ la concentration initiale en enzyme. A l'aide de l'écriture de la constante de dissociation et en considérant la conservation de l'enzyme, montrer que l'on peut exprimer la vitesse v de réaction en fonction de la concentration en substrat : $v = \frac{v_{\max}[\text{S}]}{K_S + [\text{S}]}$

Indiquer l'expression de v_{\max} .

2. Quelle est la limite de v lorsque $[\text{S}] \rightarrow \infty$? Commenter.

Approximation de l'état quasi-stationnaire : Briggs et Haldane ont développé un mécanisme plus général. Dans leur modèle, l'équilibre 1 n'est pas établi, et après un court délai, la concentration en complexe enzyme-substrat est constante.



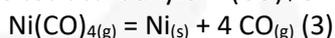
3. Exprimer la vitesse v de la réaction sous la forme $v = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$ et identifier K_M .

4. Pour le couple enzyme-substrat étudié, c'est-à-dire flavocytochrome b2 et pyruvate, on réalise une série de mesures de vitesse de réaction (initiale) en fonction de diverses concentrations initiales choisies en pyruvate. A l'aide d'une régression linéaire, déterminer graphiquement v_{\max} et K_M .

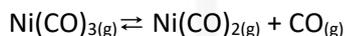
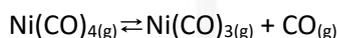
[pyruvate] ₀ (μmol. L ⁻¹)	5	10	50	500	1000
v ₀ (mmol. L ⁻¹ . s ⁻¹)	11,7	17,5	29,2	34,3	34,7

Exercice n° 10 : Décomposition du nickeltétracarbonyle (D'après Centrale 2013)

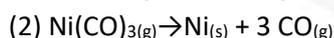
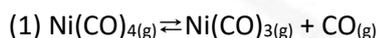
L'étude cinétique de la décomposition du nickeltétracarbonyle Ni(CO)₄ en phase gazeuse selon la réaction d'équation



a conduit A.B. Callear, en 1961, à proposer pour cette réaction de décomposition le mécanisme suivant :



La décomposition de l'intermédiaire Ni(CO)_{2(g)} est telle que l'étude cinétique peut se ramener à l'étude d'un mécanisme simplifié suivant :



1) En supposant que l'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à l'espèce Ni(CO)_{3(g)}, établir l'expression de la vitesse de disparition de Ni(CO)_{4(g)} et l'exprimer en fonction de c , c_0 et des constantes de vitesses des actes élémentaires. c_0 et c désignent respectivement les concentrations en nickeltétracarbonyle à la date $t = 0$ et à la date t .

L'étude expérimentale menée par Day, Pearson et Basolo en 1968 en suivant la concentration de Ni(CO)_{4(g)} par spectrométrie infrarouge ne permet pas d'établir les valeurs des constantes de vitesse des différentes étapes élémentaires, mais elle permet de comparer l'ordre de grandeur des termes $k_{-1}[CO]$ et k_2 .

2) Dans l'hypothèse où $k_{-1}[CO] \gg k_2$, intégrer la loi de vitesse.

3) Même question si $k_{-1}[CO] \ll k_2$.

4) Le tracé de $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = f(t)$ ne conduit pas à une droite mais le tracé de $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) - \left(\frac{c}{c_0}\right) = f(t)$ donne une droite. Conclure.

Correction de quelques exercices

[Exercice 1](#)



[Exercice 2](#)



[Exercice 3](#)



[Exercice 4](#)



[Exercice 5](#)

