

CINÉTIQUE CHIMIQUE - CINÉTIQUE FORMELLE - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Cinétique formelle

1. • S'il y a un ordre partiel et un seul, la cinétique peut s'écrire : $v = k [A]^n = -\frac{[A]^*}{v_A}$; on peut en déduire l'évolution de $[A]$ en intégrant la relation : $\frac{d[A]}{[A]^n} = -kv_A dt$.

• Pour $n = 1$ on obtient : $[A] = [A]_0 e^{-kv_A t}$; la quantité ayant réagi est : $[A]_0 - [A] = \frac{[A]_0}{p}$ à l'instant

$$\text{tel que : } 1 - e^{-kv_A t} = \frac{1}{p} \text{ d'où on déduit : } t_{1/p} = -\frac{\ln\left(1 - \frac{1}{p}\right)}{kv_A}.$$

• Pour $n \neq 1$ on obtient : $\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kv_A t$ et la quantité ayant réagi : $[A]_0 - [A] = \frac{[A]_0}{p}$

$$\text{correspond ici à : } \frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1} \left(1 - \frac{1}{p}\right)^{n-1}} \text{ d'où on tire : } t_{1/p} = \frac{\left(\frac{p}{p-1}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)kv_A [A]_0^{n-1}}.$$

$$2. \cdot \text{Pour } n = 1 \text{ on obtient : } \frac{t_{1/p}}{t_{1/p'}} = \frac{\ln\left(1 - \frac{1}{p}\right)}{\ln\left(1 - \frac{1}{p'}\right)}.$$

$$\cdot \text{Pour } n \neq 1 \text{ on obtient : } \frac{t_{1/p}}{t_{1/p'}} = \frac{\left(\frac{p}{p-1}\right)^{n-1} - 1}{\left(\frac{p'}{p'-1}\right)^{n-1} - 1}.$$

II. Temps de “demi-réaction”

1. • Pour la loi d'ordre deux : $v = k [A] [B] = -\frac{[A]^*}{v_A} = -\frac{[B]^*}{v_B}$ avec : $[A]_0 = a$; $[A] = a - v_A x$; $[B]_0 = b$;

$[B] = b - v_B x$; on obtient l'équation : $x^* = k(a - v_A x)(b - v_B x)$.

• En posant $C' = \frac{a}{v_A}$ et $C'' = \frac{b}{v_B}$ (supposés différents, comme suggère la question 2), ceci peut se

décomposer en fractions simples : $\frac{\lambda dx}{C' - x} + \frac{\mu dx}{C'' - x} = kv_A v_B dt$ avec : $\lambda = -\mu = \frac{1}{C'' - C'}$.

• On en tire : $\ln\left(\frac{C'' - x}{C''}\right) - \ln\left(\frac{C' - x}{C'}\right) = \alpha t$, avec $\alpha = (C'' - C') kv_A v_B$; puis $x = \frac{1 - e^{\alpha t}}{\frac{1}{C''} - \frac{1}{C'} e^{\alpha t}}$.

◊ remarque : le cas particulier stœchiométrique peut être traité en posant : $C = \frac{a}{v_A} = \frac{b}{v_B}$; on obtient : $x^* = \frac{dx}{dt} = kv_A v_B \cdot (C - x)^2$, puis $\frac{1}{C - x} - \frac{1}{C} = kv_A v_B t$ et $x = C \frac{k v_A v_B t}{1 + k v_A v_B t}$.

2. • La condition indiquée correspond à $C'' > C'$ et $\alpha > 0$; dans ce cas l'avancement volumique tend vers : $x_\infty = C' = \frac{a}{v_A}$ (la réaction s'arrête par défaut de A).

- Le temps de demi-réaction est alors le temps nécessaire pour atteindre $x = \frac{x_\infty}{2}$, c'est-à-dire :

$$\frac{C'}{2} = \frac{1 - e^{\alpha t}}{\frac{1}{C''} - \frac{1}{C'} e^{\alpha t}} \text{ d'où on peut déduire : } t_{1/2} = \frac{\ln\left(2 - \frac{C'}{C''}\right)}{kC'}.$$

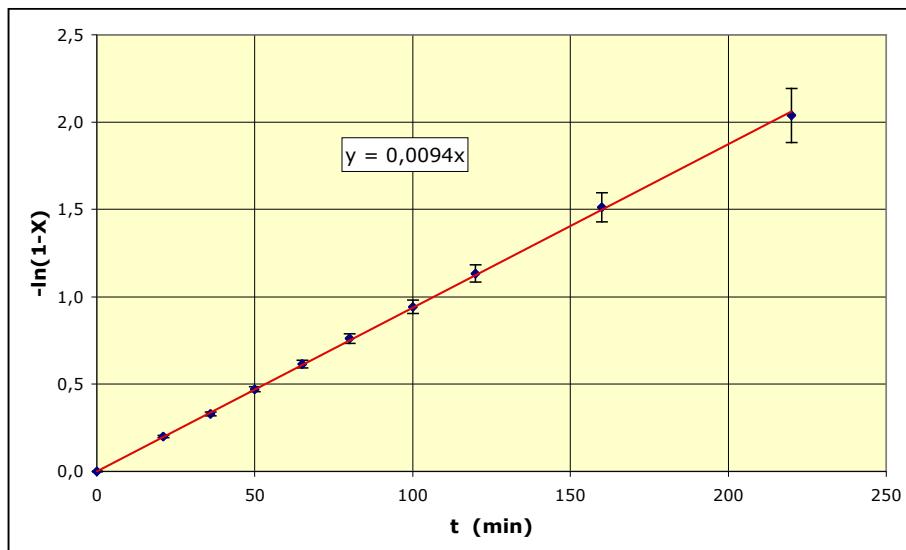
III. Estérification intramoléculaire

1. • La concentration limite en lactone est : $[L]_\infty = 0,1328 \text{ mol.L}^{-1}$ et la concentration limite en acide est donc : $[A]_\infty = [A]_0 - [L]_\infty = 0,0495 \text{ mol.L}^{-1}$. Compte tenu de la dégénérescence pour l'eau, la constante d'équilibre est donc : $K = Q_\infty = \frac{[L]_\infty}{[A]_\infty} = 2,68$.

2. • Des réactions réversibles d'ordre 1 correspondent à : $v = [L]^* = k_1 [A] - k_{-1} [L]$. Pour simplifier, on peut noter : $a = [A]_0$; $[A] = a - x$; $[L] = x$; $v = x^* = k_1 \cdot (a - x) - k_{-1} x = k_1 a - (k_1 + k_{-1}) x$.

- L'intégration donne : $x = \frac{k_1 a}{\lambda} + C e^{-\lambda t}$ où $\lambda = k_1 + k_{-1}$ et où C est une constante d'intégration ; les conditions initiales et finales conduisent alors à : $[L] = x = \frac{k_1 a}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) = [L]_\infty \cdot (1 - e^{-\lambda t})$.

- En notant $X = \frac{[L]}{[L]_\infty}$, la vérification graphique correspond à représenter : $-\ln(1 - X) = \lambda t$ qui doit correspondre à une droite passant par l'origine :



3. • La pente de la droite précédente correspond à : $\lambda = k_1 + k_{-1} = (9,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

- Les concentrations limites sont : $[L]_\infty = \frac{k_1 a}{\lambda}$ et $[A]_\infty = a - \frac{k_1 a}{\lambda}$; la constante d'équilibre correspond donc à : $K = \frac{k_1}{\lambda - k_1} = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

- Inversement : $k_1 = \frac{\lambda K}{K + 1} = (6,85 \pm 0,15) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $k_{-1} = \frac{\lambda}{K + 1} = (2,56 \pm 0,10) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

IV. Énergie d'activation

1.a₁. • Pour la réaction : ester + eau \rightleftharpoons alcool + acide, d'ordre deux dans chaque sens, on peut écrire (en simplifiant les notations) : $v = k [A] [B] - k' [A'] [B'] = -[A]^* = -[B]^*$ avec : $[A] = [A]_0 - x$; $[B] = [B]_0 - x$; $[A'] = [B'] = x$. On obtient donc l'équation cinétique : $x^* = k.([A]_0 - x) ([B]_0 - x) - k' x^2$.

• Une première approche peut simplement consister à comparer $[A]_0 = [B]_0 \approx C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (en négligeant la variation de volume lors de la dissolution) et les limites : $x_{3/4} = \frac{3}{4}C$; $C - x_{3/4} = \frac{1}{4}C$. On en déduit que les concentrations restent d'ordres de grandeurs comparables et que la condition principale peut se résumer à : $k' \ll k$.

• Dans cette approche, on peut préciser la condition d'approximation : $k.(C - x)^2 \gg k' x^2$, donc en particulier : $\frac{k'}{k} \ll \left(\frac{C - x_{3/4}}{x_{3/4}}\right)^2 = \frac{1}{9}$. On peut par exemple proposer $\frac{k'}{k} < 0,005$.

• La loi cinétique peut alors s'écrire : $x^* \approx k.(C - x)^2$ ou encore : $\frac{dx}{(C - x)^2} = k dt$. L'intégration donne : $\frac{1}{C - x} - \frac{1}{C} = k t$; on en déduit : $k \approx \frac{x_{3/4}}{C(C - x_{3/4}).t_{3/4}} = \frac{3}{C t_{3/4}} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{.L.s}^{-1}$.

1.a₂. • Une autre approche consiste à considérer la loi : $x^* = k.(C - x)^2 - k' x^2 = (k - k') x^2 - 2kC x + kC^2$.

• On suppose $k \neq k'$ puisqu'on s'intéresse à $k' \ll k$; on obtient alors : $x^* = (k - k').(x - x_1).(x - x_2)$ avec les deux racines : $x_1 = C \frac{k - \sqrt{kk'}}{k - k'}$ et $x_2 = C \frac{k + \sqrt{kk'}}{k - k'}$.

• Si $k > k'$ (logique si l'ester peut s'hydrolyser aux $\frac{3}{4}$), alors en notant $0 < x_1 < x_2$, on constate que la vitesse est initialement positive, donc la limite est $x_1 = C \frac{k - \sqrt{kk'}}{k - k'}$.

◊ remarque : si $k < k'$, en notant $x_2 < 0 < x_1$, on constate que la vitesse est initialement positive, donc la limite est $x_1 = C \frac{k - \sqrt{kk'}}{k - k'}$; cette situation ne correspond toutefois pas à la situation étudiée ici.

• On en déduit : $\ln \left(\left| \frac{x - x_1}{x - x_2} \right| \cdot \left| \frac{x_2}{x_1} \right| \right) = \ln \left(\frac{x - x_1}{x - x_2} \cdot \frac{x_2}{x_1} \right) = -\lambda t$ en posant $\lambda = (x_2 - x_1).(k - k') = 2C\sqrt{kk'} > 0$.

◊ remarque : ces signes sont valables dans les deux cas envisagés précédemment.

• La réaction est effectuée aux $\frac{3}{4}$ quand $x = \frac{3}{4}C$, d'où on tire : $t_{3/4} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\sqrt{k} + 3\sqrt{k'}}{\sqrt{k} - 3\sqrt{k'}} \right)$ à condition que $x_1 > \frac{3}{4}C$ ce qui impose : $k' < \frac{k}{9}$.

• En supposant qu'on mesure la durée $t_{3/4} = 2 \text{ h}$ à quelques centièmes près et que la limite pour que l'influence de la réaction réciproque soit négligeable correspond à $k' \ll k$, on peut utiliser un développement limité en $\sqrt{\frac{k'}{k}}$ et on obtient simplement (après simplification) : $t_{3/4} \approx \frac{3}{Ck}$, c'est-à-dire qu'il suffit que k' soit petit car il se simplifie au premier ordre.

• Pour que le second ordre soit négligeable, on peut imposer $\left(\sqrt{\frac{k'}{k}}\right)^2 = \frac{k'}{k} < 0,02$.

• On obtient alors $k = \frac{3}{Ct_{3/4}}$ avec $t_{3/4} = 120 \text{ min}$, c'est-à-dire : $k = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{.L.s}^{-1}$.

1.b₁. • Le temps de demi-réaction correspond à : $x = \frac{C}{2} < x_{3/4}$; la première méthode reste donc valable et donne : $t_{1/2} \approx \frac{x_{1/2}}{kC(C - x_{1/2})} = \frac{1}{kC} = 40 \text{ min.}$

1.b₂. • On obtient de façon analogue par la seconde méthode : $t_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{\sqrt{k} + \sqrt{k'}}{\sqrt{k} - \sqrt{k'}}\right) \approx \frac{1}{Ck} = 40 \text{ min.}$

2. • D'après la loi d'Arrhenius : $k(T) = k_0 e^{-E_a/RT}$ donc $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_a} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ et par conséquent :

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_a} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)} = 398 \text{ K} = 125^\circ\text{C}.$$

• Dans les conditions indiquées, le temps de demi-réaction est : $t'_{1/2} = \frac{1}{C'k'} = \frac{1}{Ck}$ avec $k' = 4k$ et $C' = 2C$, c'est-à-dire : $t'_{1/2} = \frac{1}{8}t_{1/2} = 5 \text{ min.}$

V. Décomposition thermique de la cyclobutanone

• Les deux réactions parallèles concurrentes peuvent être notées par : $A \rightarrow B$ et $A \rightarrow C$. Leurs vitesses respectives sont : $v_1 = [B]^* = k_1 [A]$ et $v_2 = [C]^* = k_2 [A]$. La vitesse globale d'évolution de [A] est alors : $v_1 + v_2 = -[A]^* = (k_1 + k_2) [A]$ d'où on déduit par intégration : $[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$.

• Ceci correspond à : $[B]^* = k_1 [A] = k_1 [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$ d'où : $[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$; de même : $[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$.

• On en déduit en particulier : $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} = 119,5 \pm 0,6$:

$t \text{ (min)}$	0,5	1	3	6
$\frac{C_1}{C_2}$	118	120	120	120

• On peut ensuite exploiter les données de diverses manières pour en déduire $k_1 + k_2$, puis k_1 et k_2 , mais une méthode simple consiste à remarquer que les vitesses de formation de B et C sont à peu près constantes (la quantité de A consommée reste faible et la vitesse varie de façon négligeable compte tenu des incertitudes de mesure). Ainsi : $v_1 = [B]^* \approx k_1 [A]_0$ et $v_2 = [C]^* \approx k_2 [A]_0$:

$t \text{ (min)}$	0,25	0,75	2	4,5
$v_1 (\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$	9,0	9,2	9,05	9,03
$v_2 (\text{nmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$	76	76	75,5	75

On obtient ainsi : $k_1 \approx \frac{v_1}{[A]_0} = (1,40 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $k_2 \approx \frac{v_2}{[A]_0} = (1,16 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

◊ remarque : on retrouve bien : $\frac{k_1}{k_2} = 120 \pm 1$.

VI. Oxydation du décan

a. • Le $\frac{1}{2}O_2$ que l'énoncé fait intervenir dans les mécanismes indique que les étapes considérées ne sont pas élémentaires (au niveau élémentaire, il est impossible de faire réagir une portion de molécule ; les mécanismes sont "simplifiés"). En fait, il peut s'agir d'un radical O[•] (intermédiaire réactionnel) formé à partir de O₂, mais le mécanisme détaillé n'importe pas pourvu que la cinétique des étapes indiquées respecte une loi de type Van't Hoff, dont les ordres partiels peuvent alors être "quelconques" (différents des coefficients stœchiométriques).

b. • Le premier mécanisme peut s'écrire : D + $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow A$; A + $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow C + H_2O$; il correspond à : [C][•] = x₂[•] = k₂ [A]^α [O₂]^β et [A][•] = x₁[•] - x₂[•] = k₁ [D]^δ [O₂]^β - k₂ [A]^α [O₂]^γ c'est-à-dire initialement : [C][•]₀ = 0 et [A][•]₀ = k₁ [D]₀^δ [O₂]₀^β et donc : $\frac{[C]^\bullet_0}{[A]^\bullet_0} = 0$.

• Le deuxième mécanisme peut s'écrire : D + $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow A$; D + O₂ → C + H₂O ; il correspond à : [C][•] = x₂[•] = k'₂ [D]^{δ'} [O₂]^{β'} et [A][•] = x₁[•] = k₁ [D]^δ [O₂]^β donc initialement : [C][•]₀ = k'₂ [D]₀^{δ'} [O₂]₀^{β'} ≠ 0 et [A][•]₀ = k₁ [D]₀^δ [O₂]₀^β et par suite : $\frac{[C]^\bullet_0}{[A]^\bullet_0} \neq 0$.

• On peut donc conclure que le premier mécanisme, même s'il intervient, n'est sûrement pas le seul, et qu'il existe au moins une contribution du second mécanisme.

◊ remarque : si $k_2 \gg k_1$, la limite pour $t \rightarrow 0$ est difficile à mesurer expérimentalement, car [A][•]₀ est alors très petit et la moindre incertitude sur [C][•]₀ fausse la conclusion (l'incertitude sur la limite du rapport est trop grande).

VII. Réactions successives

• On peut par exemple noter x₁ et x₂ les degrés (volumiques) d'avancement des deux réactions. En posant : [A]₀ = a ; [P]₀ = 0 ; [D]₀ = 0 ; on obtient alors : [A] = a - x₁ ; [P] = x₁ - x₂ ; [D] = x₂.

• La première réaction est décrite par : -[A][•] = x₁[•] = k₁[A] = k₁(a - x₁), d'où on tire :

$$[A] = a e^{-k_1 t} \text{ et } x_1 = a(1 - e^{-k_1 t}).$$

• La seconde réaction peut être décrite par l'intermédiaire de la quantité : y = [P] = x₁ - x₂ :

$$[P]^\bullet = y^\bullet = k_1[A] - k_2[P] = k_1(a - x_1) - k_2y, \text{ c'est-à-dire : } y^\bullet + k_2y = k_1a e^{-k_1 t}.$$

• La solution générale homogène est de la forme : y = Y e^{-k₂t} et la solution complète peut être obtenue en ajoutant une solution particulière de la même forme exponentielle que le second membre. On obtient ainsi, compte tenu de y(0) = 0 (et en supposant k₂ ≠ k₁) : y = [P] = $\frac{k_1}{k_2 - k_1} a(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$.

$$\text{• On en tire enfin : } [D] = x_2 = x_1 - y = a \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right).$$

• En considérant ensuite k₂ = k₁+ε dans la limite ε → 0, l'expression de [A] est inchangée, mais les deux autres concentrations deviennent :

$$[P] = y = k_1 a e^{-k_1 t} \frac{1 - e^{-\epsilon t}}{\epsilon} \approx k_1 a t e^{-k_1 t}$$

$$\text{et } [D] = x_2 = a[1 + e^{-k_1 t} \frac{k_1 e^{-\epsilon t} - k_1 - \epsilon}{\epsilon}] \approx a[1 - e^{-k_1 t} \cdot (1 + k_1 t)].$$

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

VIII. Réactions parallèles concurrentes

1. • Dans ce type de réactions en parallèle, on peut étudier les évolutions des réactifs par comparaison à l'un d'entre eux : $-[B]^* = k [A][B]$ et $-[B']^* = k' [A][B']$ donc : $\frac{d[B]}{k.[B]} = \frac{d[B']}{k'.[B']}$.

2. • On obtient par intégration : $[B'] = b' \cdot \left(\frac{[B]}{b}\right)^{\frac{k'}{k}}$.

• On en déduit ensuite : $[A] = a + ([B] - b) + ([B'] - b') = a + ([B] - b) + b' \cdot \left(\left(\frac{[B]}{b}\right)^{\frac{k'}{k}} - 1\right)$ et on se ramène à intégrer l'équation en $[B]$: $-[B]^* = k [A][B] = k [B] \cdot \left(a + ([B] - b) + b' \cdot \left(\left(\frac{[B]}{b}\right)^{\frac{k'}{k}} - 1\right)\right)$.

◊ remarque : l'équation obtenue dans type de réactions n'est généralement pas simple, et on est souvent limité à comparer les proportions des différentes réactions concurrentes : on peut par exemple calculer $\frac{k'}{k}$ en suivant l'évolution de $\frac{[B']}{[B]}$.

IX. Compétition entre substitution et élimination

1. • On considère les évolutions (globales) suivantes :

$(CH_3)_2CHCl$	$+ OH^-$	\rightarrow	$(CH_3)_2CHOH$	$+ Cl^-$
$a - x$	constante		u	$x + y$
$(CH_3)_2CHCl$	$+ OH^-$	\rightarrow	$CH_3-CH=CH_2$	$+ Cl^- + H_2O$
$a - x$	constante		v	$x + y$
$(CH_3)_3CCl$	$+ OH^-$	\rightarrow	$(CH_3)_2C=CH_2$	$+ Cl^- + H_2O$
$b - y$	constante		y	$x + y$

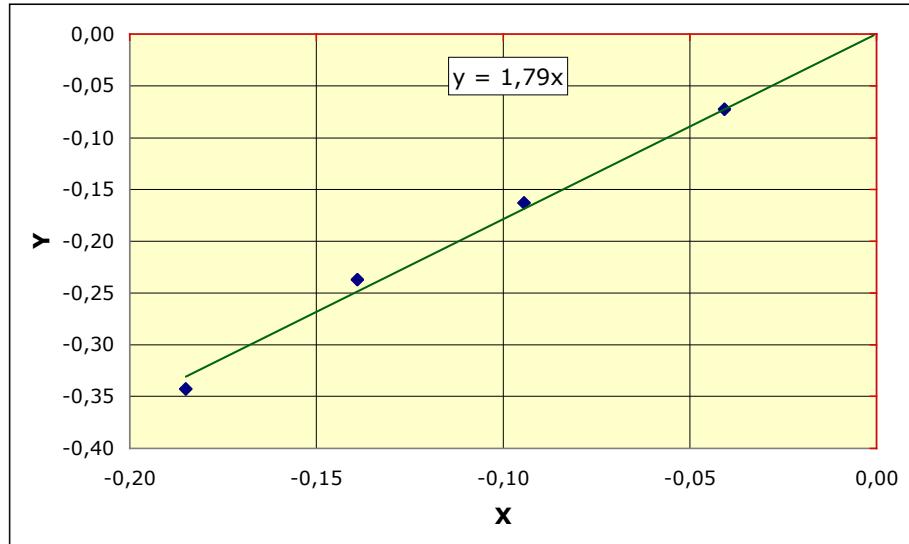
◊ remarque : pour $(CH_3)_3CCl$ le mécanisme SN2 est défavorisé par l'encombrement stérique.

- Compte tenu de la dégénérescence d'ordre par excès de OH^- , les équations cinétiques s'écrivent : $x^* = (k + k')(a - x)$ et $y^* = k''(b - y)$; on en déduit : $\frac{dy}{dx} = \frac{k''(b - y)}{(k + k')(a - x)}$ qui s'intègre (par séparation des variables) : $\left(1 - \frac{y}{b}\right)^{1/k''} = \left(1 - \frac{x}{a}\right)^{1/(k+k')}$ compte tenu des conditions initiales : $x(0) = 0$ et $y(0) = 0$.

2. • On peut écrire d'une façon analogue : $u^* = k.(a - x)$ et $v^* = k'.(a - x)$ d'où on déduit : $\frac{du}{dv} = \frac{k}{k'}$ qui s'intègre en : $u = v \frac{k}{k'}$ en tenant compte des conditions initiales : $u(0) = 0$ et $v(0) = 0$. Par conséquent : $x = u + v = u \left(1 + \frac{k'}{k}\right) = 5u$.

3. • Pour tester la relation entre $x = 5u$ et $y = [Cl^-] - x$, on peut étudier $Y = \ln\left(1 - \frac{y}{b}\right)$ en fonction de $X = \ln\left(1 - \frac{x}{a}\right)$:

X	$-4,07 \cdot 10^{-2}$	$-9,44 \cdot 10^{-2}$	$-13,9 \cdot 10^{-2}$	$-18,5 \cdot 10^{-2}$
Y	$-7,28 \cdot 10^{-2}$	$-16,3 \cdot 10^{-2}$	$-23,7 \cdot 10^{-2}$	$-34,3 \cdot 10^{-2}$



- La loi semble vérifiée avec un coefficient de proportionnalité : $R = \frac{Y}{X} = 1,79$.
- Avec $k' = 4k$, la propriété $R = \frac{k''}{k+k'}$ correspond à $R = \frac{4k''}{5k'} ;$ ainsi : $\frac{k'}{k''} = \frac{4}{5R} = 0,47$.