

EXERCICES DE REVISION : CINETIQUE CHIMIQUE

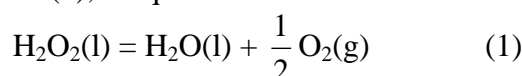
Capacités exigibles :

- Vitesse volumique de réaction
- Vitesses de disparition et de formation d'un constituant et vitesse globale de réaction.
- Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de réaction
- Ordre de réaction, dégénérescence de l'ordre, réactions totales d'ordre 0,1 et 2.
- Loi d'Arrhenius
- Influence de la température, énergie d'activation.
- Caractères généraux de la catalyse, catalyse homogène, catalyse hétérogène, catalyse enzymatique

Exercice 1 (D'après ABM 2014 Etude de la dismutation de l'eau oxygénée)

L'eau oxygénée possède également des propriétés réductrices, ce qui lui confère un caractère amphotère. Les couples d'oxydoréduction associés sont $O_2(g) / H_2O_2(l)$ et $H_2O_2(l) / H_2O(l)$ dont les potentiels standard ont pour valeurs respectives $E^\circ_1 = 0,69 V$ et $E^\circ_2 = 1,76 V$.

L'eau oxygénée se dismute, c'est-à-dire se décompose, spontanément mais lentement, selon la réaction notée par la suite (1), d'équation :



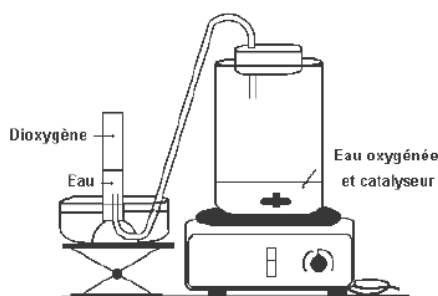
1. Écrire les demi-équations associées aux couples précédents, justifier le caractère spontané de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée et retrouver son équation bilan (1).

2. On conserve généralement l'eau oxygénée dans des armoires réfrigérées. Proposer une justification à ce mode de stockage.

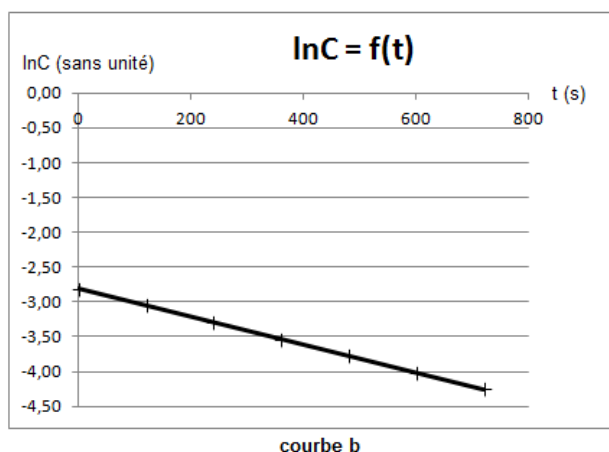
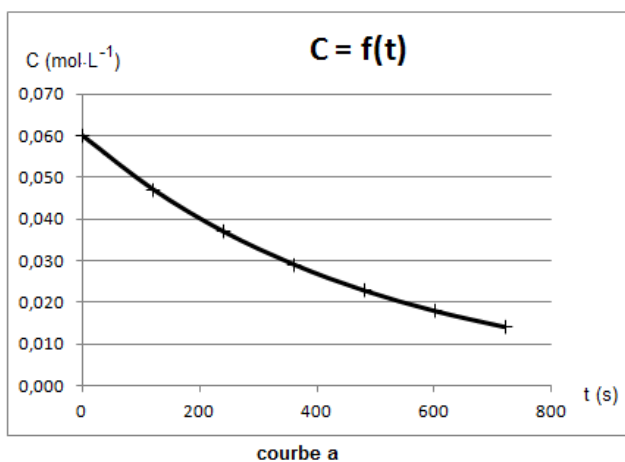
La réaction (1) peut être catalysée de différentes façons : catalyse hétérogène par le platine, catalyse homogène par les ions fer III ou par une enzyme comme la catalase.

3. Définir le terme catalyse en précisant ce qui différencie une catalyse homogène d'une catalyse hétérogène.

On cherche à déterminer l'ordre de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée. Pour cela, on ajoute à l'eau oxygénée une petite quantité de solution de chlorure de fer III. On récupère par déplacement d'eau, dans un récipient adapté aux mesures de volume, le dioxygène formé au cours du temps. On peut alors en déduire la valeur de la concentration C en eau oxygénée en fonction du temps.



On obtient ainsi les courbes suivantes.



On suppose pour cette étude que le volume de solution reste constant.

4. Exprimer la vitesse volumique de réaction, v , en fonction de la concentration C en eau oxygénée restante au temps t .

La vitesse volumique de réaction est également donnée par la relation $v = k C^\alpha$ où α est l'ordre de la réaction par rapport à l'eau oxygénée et k la constante de vitesse associée.

5. Montrer, sans aucun calcul numérique, que les résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée.

Exercice 2 (D'après ABM 2010 Durée de décomposition de l'alcool dans l'organisme)

La cinétique de décomposition de l'alcool dans le sang peut être modélisée, de façon élémentaire, en deux étapes :

- 1^{ère} étape: absorption

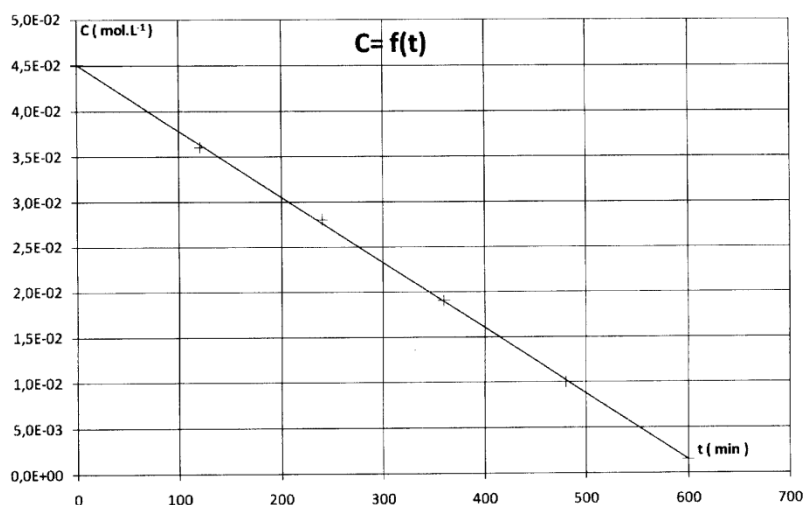
Passage de l'alcool du milieu extérieur (tube digestif) au milieu intérieur (sang) à travers les parois stomacale et intestinale, processus qui obéit à une cinétique d'ordre 1.

- 2^{ème} étape : transformation

Oxydation de l'alcool dans le sang, par le foie essentiellement.

On s'intéresse, ici, à la cinétique de l'oxydation de l'alcool dans le sang mise en jeu durant la deuxième étape. Pour cela, on injecte directement dans le sang une certaine quantité d'éthanol, puis on le dose régulièrement au cours du temps. L'origine des dates est choisie au moment de l'injection, que l'on considère comme instantanée. On obtient les résultats suivants (la concentration d'éthanol dans le sang est supposée uniforme) et le graphique situé ci-dessous.

t (min)	0	120	240	360	480	600
C (mol.L ⁻¹)	$4,5 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$

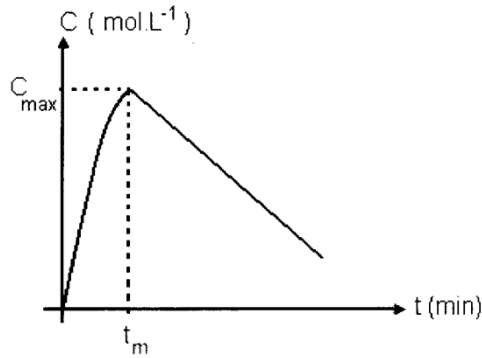


1. La vitesse volumique de la réaction d'oxydation s'exprime par la relation $v = -\frac{dC}{dt}$.

Montrer que cette vitesse est constante et a une valeur proche de $7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

2. Quel est l'ordre de cette réaction ?

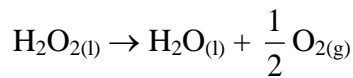
En tenant compte des deux étapes, absorption et oxydation, la résolution mathématique du problème conduit à la courbe dont l'allure est donnée ci-dessous (l'origine des dates correspond au moment de la prise d'alcool). La concentration de l'alcool dans le sang augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale au bout d'un temps t_m (compris entre 30 et 60 minutes selon l'individu). Elle diminue ensuite de façon affine au cours du temps. On montre que la vitesse de disparition vaut $v = 7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



3. À partir de l'instant t_m , calculer la durée Δt au terme de laquelle le conducteur pourra prendre le volant, c'est-à-dire quand la concentration massique d'alcool dans le sang sera inférieure à la limite légale de $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ (on prendra C_{max} , égale à $1,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Exercice 3 (D'après ABM 2005 Décomposition du peroxyde d'hydrogène)

1. En solution aqueuse, en présence d'un catalyseur, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou eau oxygénée) se décompose pour donner de l'eau et du dioxygène selon la réaction :



La vitesse de cette réaction de décomposition est du premier ordre.

1.1. Montrer que la loi de vitesse conduit au résultat suivant : $\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -kt$ où :

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ est la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène ;

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ est la concentration en peroxyde d'hydrogène à chaque instant ;

k la constante de vitesse ;

t le temps.

1.2. On introduit à l'instant $t = 0$, dans un récipient maintenu à la température constante de 25°C , une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Au bout de 30 minutes, la concentration en peroxyde d'hydrogène est devenue égale à $0,794 \text{ mol.L}^{-1}$

1.2.1. Calculer la constante de vitesse k de la réaction.

1.2.2. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

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

Calculer $t_{1/2}$.

1.2.3. Calculer la vitesse de la réaction de décomposition à mi-réaction.

2. Sachant qu'à 50°C la constante de vitesse de cette réaction est de $0,129 \text{ min}^{-1}$, calculer l'énergie d'activation E_A de la réaction.

(On admettra que l'énergie d'activation est constante dans le domaine de température compris entre 25°C et 50°C).

On rappelle la loi d'Arrhenius : $k_{(T)} = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ avec $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$