

## Exercices

### Chapitre 1 - La loi de vitesse

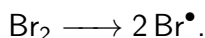
#### Exercice n° 1.1 – Actes élémentaires.

Indiquer quelles réactions peuvent être des actes élémentaires :

1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}^-$
2.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
3.  $2 \text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3^\bullet + \text{CHO}^\bullet$
5.  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NO}_2 + \text{NO}_3$

#### Exercice n° 1.2 – Dissociation du dibrome.

Déterminer la loi de vitesse de la réaction de dissociation du dibrome, sachant qu'il s'agit d'un acte élémentaire :



Exprimer ensuite la concentration en  $\text{Br}_2$  en fonction du temps.

#### Exercice n° 1.3 – Décomposition du bromure de nitrosyle.

Le bromure de nitrosyle se décompose selon la réaction suivante :  $2 \text{NOBr}_{(g)} = \text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)}$ .  
La concentration en bromure de nitrosyle a été mesurée à différentes dates :

Temps $t$ [min]	0	6,2	10,8	14,7	20	24,6
Concentration $c$ [mol/L]	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112

Déterminer par la méthode intégrale l'ordre de la réaction.

 **Exercice n° 1.4** – Détermination de l'âge d'une roche.

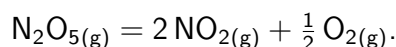
Lors de sa formation, une roche contient initialement  $7,22 \times 10^{18}$  noyaux de potassium 40 et n'en possède plus que  $7,60 \times 10^{17}$ . On sait que la demi-vie du potassium 40 vaut :  $\tau_{1/2} = 1,25 \times 10^9$  ans. Quel est l'âge de cette roche ?

 **Exercice n° 1.5** – Temps particuliers.

En cinétique formelle d'ordre 1, montrer que la différence entre le temps qui correspond à une consommation de 75% du réactif et le temps qui correspond à une consommation de 50% du réactif est égale au temps qui permet de convertir 50% du réactif.

 **Exercice n° 1.6** – Décomposition du pentaoxyde d'azote.

Le pentaoxyde d'azote se décompose suivant la réaction :



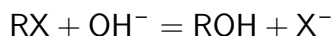
Le suivi temporel de la concentration est reporté :

Temps $t$ [min]	0	10	20	30	60	90
Concentration $c \times 10^2$ [mol/L]	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Déterminer l'ordre global de la réaction par la méthode différentielle (utiliser Python) et sa constante de vitesse.

 **Exercice n° 1.7** – Etude cinétique de substitutions nucléophiles.

On étudie la cinétique de cette substitution nucléophile :



**1) RX = 2-chloro-2-méthylpropane – Suivi de la réaction par titrage**

On réalise l'expérience suivante : On considère un mélange équimolaire en réactifs de concentration  $C_0 = 5,10 \times 10^{-2}$  mol/L. La réaction est suivie par titrage acido-basique des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  : on prélève régulièrement un volume  $V_0 = 5,00$  mL de la solution, que l'on refroidit avant de le titrer par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2,50 \times 10^{-2}$  mol/L. On appelle  $V_{A,eq}$  le volume à l'équivalence de chacun de ces titrages.

On obtient les résultats suivants :

$t$ [h]	0,5	1	2	4	6	8
$V_{A,eq}$ [mL]	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13

**Tableau 1** – Résultats du titrage acido-basique du milieu réactionnel.

1. Pourquoi refroidit-on le prélèvement dans un bain de glace avant de le doser ?
2. Exprimer la loi de vitesse si la réaction est d'ordre global 1 par rapport à RX.
3. Quelle courbe faut-il tracer pour vérifier qu'il s'agit bien d'un ordre 1 ?
4. Ecrire l'équation de la réaction de titrage et calculer la concentration en ions hydroxydes aux différents temps  $t$ .
5. Vérifier graphiquement l'ordre de la réaction à partir des données du tableau 1.
6. En déduire la valeur de la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

## 2) RX = 1-bromopropane – Méthode des vitesses initiales

On effectue plusieurs expériences dans un thermostat avec différentes concentrations initiales en les réactifs RX et  $\text{OH}^-$ . On détermine les vitesses initiales  $v_0$  de ces réactions (tableau 2).

Expérience	$[\text{OH}^-]_0$ (mol/L)	$[\text{RX}]_0$ (mol/L)	$v_0$ (mol/L/min)
n° 1	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-6}$
n° 2	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-6}$
n° 3	$2 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-5}$

Tableau 2 – Vitesses initiales de la réaction pour différentes concentrations en réactifs.

1. Déterminer les ordres partiels en chacun des réactifs puis l'ordre global de la réaction.
2. Déduire la valeur de la constante de vitesse.

## 3) RX = iodoéthane – Méthode des temps de demi-réaction

Pour différents mélanges initiaux stœchiométriques, on a mesuré les temps de demi-réaction à 298 K.

$C_0$ [mol/L]	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$\tau_{1/2}$ [min]	1 110	445	220	150	110

Tableau 3 – Temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales de la solution.

1. Déterminer l'ordre global de cette réaction.
2. Comment déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs ?
3. Calculer la constante de vitesse à 298 K.
4. L'énergie d'activation de la réaction vaut  $E_a = 89 \text{ kJ/mol}$ . Calculer la constante de vitesse à  $60^\circ \text{C}$  et en déduire le temps de demi-réaction pour une concentration initiale  $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  en réactifs.

– Données –

Constante universelle des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$ .

Conversion entre degrés Celsius et Kelvin :  $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$ .

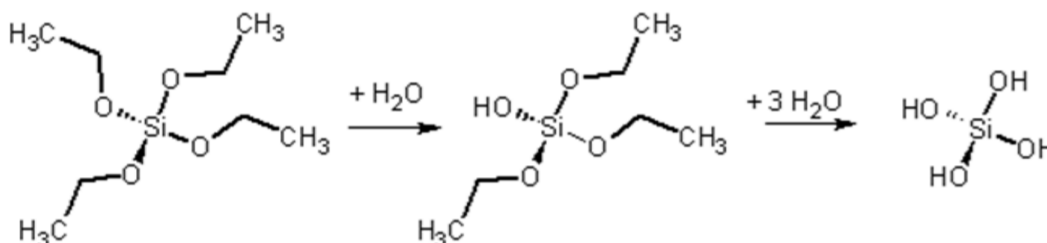
 **Exercice n° 1.8 – Etude du procédé sol-gel.**

Le procédé sol-gel permet d'obtenir des oxydes métalliques (de formule générale  $MO_x$ ) à basse température (typiquement en dessous de  $100^\circ\text{C}$ ) à partir de solutions de précurseur organique. L'avantage de cette méthode par voie liquide est la mise en forme possible des oxydes métalliques en films minces, en gel massif ou encore en aérogel. Cette méthode permet d'obtenir des oxydes aussi différents que la zircone, l'oxyde de titane, l'alumine.

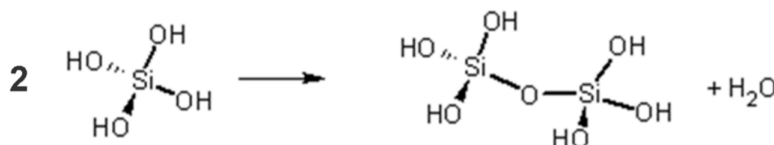
Dans ce problème nous allons nous intéresser à l'oxyde de silicium, la silice, qui est le composé majoritaire de l'écorce terrestre et qu'on retrouve dans de nombreux minéraux comme le quartz. C'est également le composé majoritaire du verre, ce qui en fait un matériau très intéressant pour des applications industrielles.

Le procédé sol-gel repose sur deux réactions chimiques successives représentées ci-dessous : tout d'abord l'hydrolyse d'un composé organique qui permet de remplacer les groupements éthoxy par des groupements hydroxyle (appelés silanol dans le cas du silicium), puis la condensation entre deux groupes silanol conduit à une jonction  $\text{Si-O-Si}$  et permet ainsi la création d'un réseau dense de silice.

— Réaction d'hydrolyse de l'orthosilicate de tétraéthyle :



— Réaction de condensation :



## 1) Étude des réactions d'hydrolyse et de condensation

1. Pour quelle application industrielle le silicium est-il très utilisé ?
2. Quelle est la configuration électronique du silicium ? En déduire le nombre d'électrons de valence.
3. Quel autre élément X est isoélectronique au silicium ? Comparer la polarité de la liaison  $\text{Si-O}$  par rapport à celle de la liaison  $\text{X-O}$ .
4. Écrire l'équation de la réaction pour l'hydrolyse complète de l'orthosilicate de tétraéthyle.

## 2) Cinétique de la réaction de condensation

Le bilan de la réaction de condensation peut s'écrire :  $2\text{SiOH} = \text{SiOSi} + \text{H}_2\text{O}$ .

Pour cette étude, nous allons donc regarder l'évolution des concentrations en silanols en fonction du temps, obtenues par RMN. Le tableau 4 donne les valeurs de  $[\text{SiOH}]$  à différents instants pour deux températures ( $25^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ ) :

Temps (min)	0	1	2	3	5	7	10	15	20
$c(\text{SiOH})$ à 25 ° C (mol/L)	3,00	2,20	1,73	1,43	1,06	0,84	0,64	0,46	0,36
$c(\text{SiOH})$ à 50 ° C (mol/L)	3,00	0,60	0,34	0,23	0,14	0,104	0,074	0,070	0,069

**Tableau 4** – Evolution de la concentration en SiOH en fonction du temps à 25 ° C et à 50 ° C.

1. Rappeler quelle doit être l'expression de la concentration  $[\text{SiOH}]$  en fonction du temps pour une cinétique d'ordre 2 par rapport à l'espèce SiOH.
2. En traçant une courbe, montrer que la réaction suit effectivement bien une cinétique d'ordre 2 à 25 ° C. Commenter l'allure de la courbe à 50 ° C.
3. À l'aide du graphique, calculer les constantes de réaction à 25 ° C et 50 ° C au début de la transformation.
4. En déduire l'énergie d'activation de la réaction en solution.

– Données –

Numéro atomique du silicium :  $Z(\text{Si}) = 14$ .

Electronégativités (échelle de Pauling) :

— silicium  $\chi(\text{Si}) = 1,9$ ;

— carbone  $\chi(\text{C}) = 2,55$ ;

— oxygène  $\chi(\text{O}) = 3,44$ .

## Chapitre 2 - Mécanismes réactionnels

### Exercice n° 2.1 – Etude d'un mécanisme réactionnel.

On considère le mécanisme réactionnel suivant :

- $\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2 \text{Cl}^\bullet$  (processus rapide et équilibré de constante  $K$ )
- $\text{Cl}^\bullet + \text{CHCl}_3 \xrightarrow{k_2} \text{CCl}_4 + \text{H}^\bullet$  (processus lent)
- $\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$  (processus rapide)

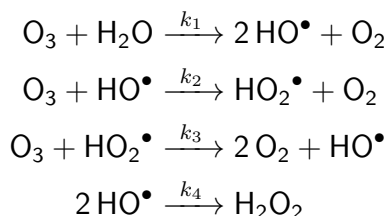
Montrer que la loi de vitesse s'exprime :

$$r = k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (1)$$

On exprimera  $k$ .

### Exercice n° 2.2 – Décomposition de l'ozone en solution.

La décomposition de  $\text{O}_3$  suit le mécanisme réactionnel suivant :

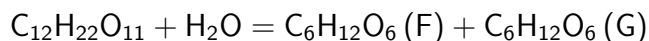


On suppose que l'AEQS est applicable à  $\text{HO}^\bullet$  et à  $\text{HO}_2^\bullet$ .

- Déterminer l'équation-bilan associée à ce mécanisme réactionnel.
- Représenter le schéma de Lewis de  $\text{HO}_2^\bullet$ . Préciser sa géométrie.
- Etablir l'expression de la vitesse de disparition de  $\text{O}_{3(\text{aq})}$  en fonction de  $[\text{H}_2\text{O}]$  et des constantes de vitesse.
- Justifier que la constante de vitesse  $k_1$  puisse être très faible. L'AEQS sur  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  est-il une hypothèse plausible ?
- En déduire que la réaction de décomposition de l'ozone admet un ordre partiel par rapport à  $\text{O}_3$  que l'on précisera. Donner l'expression de la constante de vitesse apparente.

### Exercice n° 2.3 – Hydrolyse du saccharose.

Le saccharose  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (S) s'hydrolyse en fructose (F) et en glucose (G) tous deux de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  suivant la réaction supposée totale :



On peut suivre la vitesse de cette réaction par polarimétrie, c'est-à-dire en mesurant le pouvoir rotatoire  $\alpha$  de la solution en fonction du temps. En effet, les molécules chirales sont caractérisées par un pouvoir rotatoire dont l'expression est donnée par la loi de Biot.

### Loi de Biot –

$$\alpha_i = [\alpha_i] l [i] \quad (2)$$

où  $\alpha_i$  est le pouvoir rotatoire de l'espèce  $i$  [°],  $[\alpha_i]$  est le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce  $i$  [°/dm/g·cm<sup>3</sup>],  $l$  la longueur de la cuve de polarimétrie [dm] et  $[i]$  la concentration de l'espèce  $i$  [g/cm<sup>3</sup>].

La loi de Biot est additive. Donc si plusieurs espèces chirales sont présentes, on peut mesurer le pouvoir rotatoire de la solution :

$$\alpha = \sum_i \alpha_i \quad (3)$$

## 1) Ordre partiel du saccharose

On utilise une solution de saccharose de concentration initiale  $[S]_0 = 171$  g/L. On effectue les mesures de polarimétrie dans une cuve de longueur  $l = 20$  cm.

1. Calculer le pouvoir rotatoire initial  $\alpha_0$  de la solution.
2. Calculer le pouvoir rotatoire final  $\alpha_\infty$  de la solution lorsque la réaction est terminée.
3. Donner l'expression du pouvoir rotatoire  $\alpha(t)$  en fonction de l'avancement volumique  $x(t)$  (exprimé en mol/L).
4. Quelle fonction de  $\alpha(t)$  permettrait de vérifier que l'ordre partiel par rapport au saccharose vaut 1 ?

## 2) Ordre partiel des ions oxonium

On souhaite désormais déterminer l'influence des ions oxonium  $H_3O^+$ . On suppose que l'expression de la constante de vitesse est :

$$v = k_0 [H_3O^+]^n [S] \quad (4)$$

Les temps de demi-réaction à différents pH sont mesurés et donnés dans le tableau 5. Pour chaque expérience, le pH est maintenu constant.

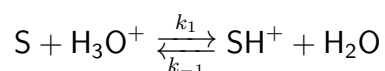
pH	3	3,5	4
$\tau_{1/2}$ [s]	693	2 190	6 930

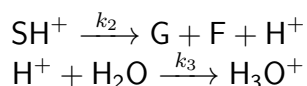
**Tableau 5** – Temps de demi-réaction de l'hydrolyse du saccharose à différents pH.

Déterminer l'ordre partiel  $n$  par rapport aux ions oxonium  $H_3O^+$ .

## 3) Mécanisme de la réaction

On propose le mécanisme suivant pour l'hydrolyse du saccharose :





La première étape est un pré-équilibre rapide de constante d'équilibre  $K^\circ$ . La troisième est également très rapide. La deuxième est lente comparée aux deux autres.

1. Peut-on appliquer l'AEQS à l'espèce  $\text{SH}^+$  dans le mécanisme proposé ci-dessus ?
2. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la première étape.
3. En déduire l'expression de la vitesse de réaction en fonction notamment de  $K^\circ$ . Commenter.

– Données –

Masses molaires :

- saccharose  $M_S = 342 \text{ g/mol}$  ;
- glucose et fructose  $M_G = M_F = 180 \text{ g/mol}$ .

Pouvoirs rotatoires spécifiques à  $20^\circ \text{C}$  pour le doublet D du sodium :

- saccharose  $[\alpha_S] = 70^\circ \text{ cm}^3 / \text{dm/g}$  ;
- fructose  $[\alpha_F] = -90^\circ \text{ cm}^3 / \text{dm/g}$  ;
- glucose  $[\alpha_G] = 50^\circ \text{ cm}^3 / \text{dm/g}$ .

### Exercice n° 2.4 – Catalyse enzymatique.

Ultérieurement aux travaux de Michaelis et Menten, des chimistes ont proposé une autre hypothèse pour déterminer une expression simplifiée de la loi de vitesse de la réaction. La première étape n'est plus un pré-équilibre rapide, mais on peut appliquer au complexe enzyme-substrat l'approximation des états quasi stationnaires (AEQS) :



ES est un intermédiaire réactionnel, appelé complexe enzyme-substrat. P est le produit de cette réaction.

On suppose que la concentration initiale en enzyme  $[\text{E}]_0$  est toujours très inférieure à celle en substrat  $[\text{S}]_0$ .

1. Exprimer la loi de vitesse de  $r$ , vitesse d'apparition du produit P. Comparer à celle obtenue en faisant l'hypothèse que la première étape est un pré-équilibre rapide.
2. Tracer et commenter l'allure du graphique donnant la vitesse initiale  $r_0$  en fonction de  $[\text{S}]_0$ . Exprimer la vitesse asymptotique  $r_{0,max}$  (lorsque  $[\text{S}]_0$  tend vers l'infini) en fonction de  $k_2$  et  $[\text{E}]_0$  puis exprimer  $r$  en fonction de  $r_{0,max}$ .
3. Comment peut-on mesurer graphiquement la valeur de  $K_M$  ? Pour maximiser la reconnaissance enzyme-substrat, faut-il que  $K_M$  soit élevée ou faible ?
4. On peut également tracer  $1/r_0$  en fonction de  $1/[\text{S}]_0$  à partir de plusieurs expériences pour améliorer la mesure de  $K_M$ .

Comment lire facilement  $K_M$  ? Comment déterminer  $k_2$  ? En quoi cette méthode améliore-t-elle la précision de la mesure ?