

Série de TD N°03

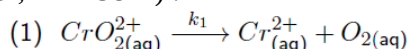
Exo 1 :

Au cours de la réaction : $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t_1 donné, $v_{\text{d1}}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

En déduire (à cet instant) la valeur de v_1 , la vitesse globale de la réaction, ainsi que celles de $v_{\text{f1}}(\text{NO}_2)$ et $v_{\text{f1}}(\text{O}_2)$, vitesses de formation (d'apparition) des deux produits.

Exo 2 :

1) Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



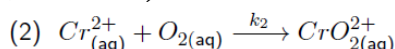
La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. À l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$ la concentration en ion CrO_{2}^{2+} est : $[\text{CrO}_{2}^{2+}]_{t_1} = 1,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Quel est l'ordre de cette réaction ?

2) Calculer la concentration initiale en CrO_{2}^{2+} .

3) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes, pour la réaction (1).

4) Dans une deuxième expérience on effectue, dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :

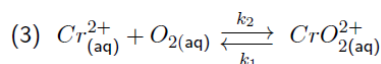


Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6.10^8 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$.

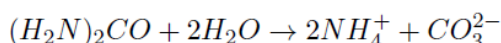
- Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes.

5) En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identiques pour la réaction (2), déterminer la constante d'équilibre $k_3 = \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]}$ de la réaction (3) suivante :



Exo 3 :

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1) Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres p et q les ordres partiels de réaction.

2) En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à $T_1 = 350 \text{ K}$ est $k_1 = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.

3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_t de l'urée.

4) Calculer t_1 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à $T_1 = 350 \text{ K}$.

5) Exprimer k la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence A.

6) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer k_2 la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 300 \text{ K}$ et t_2 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.

7) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$ devient $k'_2 = 3.10^4 \text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?

8) Donner l'expression de l'énergie d'activation E'_a en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de E'_a . (Donnée : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

Corrigé de la série de TD N°03

Solution exo 1 :

Au cours de la réaction : $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t_1 donné, $v_{d1}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

En déduire (à cet instant) la valeur de v_1 , la vitesse globale de la réaction, ainsi que celles de $v_{f1}(\text{NO}_2)$ et $v_{f1}(\text{O}_2)$, vitesses de formation (d'apparition) des deux produits.

La vitesse (volumique) de disparition de N_2O_5 vaut :

$$v_d(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}.$$

La vitesse (volumique) la réaction est définie par :

$$: v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

Soit :

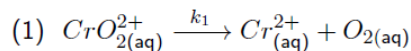
$$v_1 = \frac{1}{2} v_{d1}(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{1}{4} v_{f1}(\text{NO}_2) = v_{f1}(\text{O}_2)$$

donc :

$$: \boxed{v_1 = v_{f1}(\text{O}_2) = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}} \text{ et } \boxed{v_{f1}(\text{NO}_2) = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}}$$

Solution exo 2 :

1) Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. À l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$ la concentration en ion CrO_{2}^{2+} est : $[\text{CrO}_{2}^{2+}]_{t_1} = 1,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Quel est l'ordre de cette réaction ?

L'unité de k (s^{-1}) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 1.

2) Calculer la concentration initiale en CrO_{2}^{2+} .

Soit C_0 la concentration initiale de CrO_{2}^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (1). Si la réaction suit une cinétique d'ordre 1 la vitesse de la réaction (qui s'identifie avec la vitesse de disparition de CrO_{2}^{2+}) s'écrit :

$$v_1 = v_d = -\frac{dC}{dt} = k_1 C.$$

En intégrant cette équation, on peut écrire : $C = C_0 \cdot \exp(-k_1 t)$

soit :

$$[\text{CrO}_{2}^{2+}]_0 = C_0 = \frac{C_1}{\exp(-k_1 t_1)} = 1,926.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes, pour la réaction (1).

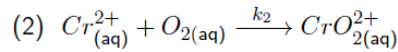
Pour une cinétique d'ordre 1 :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

avec, ici : $\alpha = 1$ et $k = k_1$. D'où :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 2773 \text{ s}$$

4) Dans une deuxième expérience on effectue, dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H₂O ; T = 298 K) :



Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, en secondes.

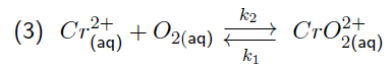
4) La réaction (2) est la réaction inverse de la réaction (1). Soit C_0 la concentration initiale de Cr^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (2).

• L'unité de k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 2.

• La réaction est d'ordre 2, et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$), en secondes, est égal à:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} = 4,17 \cdot 10^{-5}$$

5) En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identiques pour la réaction (2), déterminer la constante d'équilibre $k_3 = \frac{[\text{CrO}^{2+}_2]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]}$ de la réaction (3) suivante :



- La réaction (3) résulte des deux réactions (1) et (2) se faisant en sens inverses.

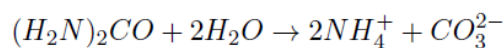
Bien comprendre : C'est un équilibre lorsque les 2 réactions ont la même vitesse, donc lorsque $v_1 = v_2$.

Donc : $v_1 = k_1[\text{CrO}^{2+}_2] = v_2 = k_2[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]$

$$\Rightarrow K_3 = \frac{[\text{CrO}^{2+}_2]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]} = \frac{k_2}{k_1} = 6,4 \cdot 10^{11}$$

Solution exo 3 :

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1) Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres p et q les ordres partiels de réaction.

1) La vitesse de la réaction peut s'exprimer à partir de la disparition de l'urée :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]}{dt} \\ &= k \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]^p \cdot [\text{H}_2\text{O}]^q \end{aligned}$$

2) En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à $T_1 = 350 \text{ K}$ est $k_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.

2) En solution diluée à $T_1 = 350 \text{ K}$, la constante cinétique est $k_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

On peut affirmer que l'ordre de la réaction est 1, car :

Argument 1 : la constante de vitesse est homogène à l'inverse d'un temps (ici, exprimée en s⁻¹), ce qui ne se produit que pour les réactions d'ordre 1.

Argument 2 : en solution diluée, la concentration de l'eau [H₂O] = constante. Il y a donc dégénérescence de l'ordre de « p + q » à « p » :

$$v = k \cdot [(H_2N)_2CO]^p \cdot [H_2O]^q = k_{app} \cdot [(H_2N)_2CO]^p \text{ avec } k_{app} = k[H_2O]^q$$

Il apparaît donc évident (à cause de l'unité utilisée pour k) que dans l'équation de vitesse ci-dessus, p = 1.

p = 1 est non seulement l'ordre partiel par rapport à l'urée mais, ici, il représente aussi l'ordre global (apparent) de la réaction qui est donc réaction d'ordre 1 :

$$V = -\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} = k \cdot [(H_2N)_2CO]$$

3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_t de l'urée.

3) La loi de vitesse effective de la réaction (c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C_i de l'urée) en fonction du temps est, après intégration de la loi différentielle ci-dessus :

$$\boxed{[(H_2N)_2CO] = [(H_2N)_2CO]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)}$$
$$C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \Leftrightarrow \boxed{\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t}$$

4) Calculer t₁ la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à T₁ = 350 K.

4) Pour décomposer 80% de l'urée à T₁ = 350 K, il faut une durée t₁ telle que :

$$\left. \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_1)} = k_1 \cdot t_1 \\ C(t_1) = \frac{20}{100} C_0 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{t_1 = \frac{1}{k_1} \ln 5 = 40\,250 \text{ s}} \quad \text{Noter : } t_1 \simeq 11 \text{ h}$$

À 350 K, 80% de l'urée est décomposée après 40 250 s, soit environ 11 heures.

5) Exprimer k la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence A.

5) Loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

6) L'énergie d'activation de la réaction est E_a = 166 kJ.mol⁻¹. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer k₂ la constante de vitesse de la réaction à T₂ = 300 K et t₂ la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.

6) • La relation précédente, appliquée aux deux températures d'étude :

• T₁ = 350 K et la constante de vitesse à cette température :

$$k_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- $T_2 = 300 \text{ K}$ et la constante de vitesse à cette température :

$$k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_2}\right)$$

$$\text{Donc : } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\mathcal{E}_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\mathcal{E}_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$\text{D'où, à } T_2 = 300 \text{ K : } k_2 = k_1 \cdot \exp\left(\frac{\mathcal{E}_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

- Pour décomposer 80% de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$, il faut une durée t_2 telle que :

$$\left. \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_2)} = k_2 \cdot t_2 \\ C(t_2) = \frac{20}{100} C_0 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{t_2 = \frac{1}{k_2} \ln 5 = 4 \cdot 10^8 \text{ s}} \quad \text{Noter : } t_2 \simeq 10 \text{ ans}$$

7) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$ devient $k'_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?

7) En présence d'uréase, la constante de vitesse à 300 K est $k'_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle trouvée ci-dessus ($k_2 = 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$).

Ceci signifie que l'uréase est un catalyseur enzymatique dont le rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction.

8) Donner l'expression de l'énergie d'activation E'_a en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de E'_a . (Donnée : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

8) En présence d'uréase, si la vitesse de la réaction est plus grande, c'est parce que l'énergie d'activation (E_a) est différente (plus faible) :

$$\text{À } T_2 = 300 \text{ K : } k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_2}\right) \text{ et } k'_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}'_a}{RT_2}\right)$$

$$\text{Donc : } \ln \frac{k'_2}{k_2} = \frac{1}{RT_2} (\mathcal{E}_a - \mathcal{E}'_a) \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}'_a = \mathcal{E}_a - RT_2 \ln \frac{k'_2}{k_2} = 91,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$