

# TD 9 - Cinétique

## 1 Applications

### 1.1 Ordre initial d'une réaction

La pyrolyse est la décomposition d'un corps sous l'action de la chaleur. La pyrolyse étudiée dans l'exercice en phase gazeuse. On étudie la pyrolyse d'un composé A à 504°C. On note  $P_A$  la pression partielle de A. On définit la vitesse de réaction, en phase gazeuse,  $v_p = -\frac{dP_A}{dt}$ . On cherche à montrer que la loi de vitesse s'écrit  $v_p = k_{app} P_A^q$ . On a déterminé, à 504°C, la vitesse initiale  $v_{p0}$  de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale  $P_{A0}$  du composé A.

$P_{A0}$ (Pa)	8550	13700	27600	39500	55300	$\log(P_{A0}/1Pa)$	9,83	4,14	4,44	4,60	4,74
$v_{p0}$ (Pa/min)	46,2	119	484	989	1936	$\log(v_{p0}/1Pa.min^{-1})$	1,66	2,08	2,68	3,00	3,29

Grâce aux données expérimentales, vérifier la loi de vitesse et déterminer l'ordre initial de la réaction par rapport au composé A ainsi que la constante de vitesse  $k_{app}$ .

### 1.2 Datation au carbone 14

Le temps de demie-vie du carbone 14 vaut 5730 ans. Un échantillon archéologique contient un morceau de bois mort contenant 5 % du carbone 14 contenu usuellement dans la matière vivante. En déduire depuis combien de temps l'arbre est mort.



Pour en savoir plus

### 1.3 Efficacité d'une trempe

La cinétique d'une réaction chimique est suivie au moyen d'une méthode d'analyse chimique précédée d'une trempe par refroidissement de 100 °C (température de la réaction) à 0 °C (température du dosage).

En considérant que cette réaction possède une énergie d'activation  $E_a = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , quelle est l'efficacité de la trempe par refroidissement?

Si l'énergie d'activation est de 80 kJ.mol<sup>-1</sup>, l'efficacité de la trempe est-elle meilleure ou moindre?

## 2 Exercice

### 2.1 Suivi conductimétrique d'une hydrolyse (annales du BAC série S)

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse en milieu basique d'éthanoate d'éthyle (un ester) par suivi conductimétrique. L'expérience consiste à mélanger une quantité  $n_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'hydroxyde de sodium et une quantité  $n_2$  d'ester en excès à 25°C et de suivre la réaction par suivi conductimétrique. Le volume total du mélange se note  $V_T$ . L'équation de la réaction est  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ont pour conductivité molaire ionique respective (à 25°C) :

$\lambda_1 = 5,01 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_2 = 1,99 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_3 = 4,09 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

Pour rappel, la constante de cellule  $K$  du conductimètre est le rapport de la conductance  $G$  et de la conductivité  $\sigma$  de la solution. La conductance de la solution est mesurée au cours du temps. Les résultats d'une hydrolyse d'éthanoate d'éthyle sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t (en s)	0	30	60	90	120	150	temps long
G (en mS)	46,2	18,6	12,4	12,3	11,5	10,8	10,7

1. Pourquoi la conductance mesurée diminue-t-elle au cours de la transformation chimique?
2. Donner l'expression de la conductance initiale  $G_0$  en fonction de  $K$ ,  $n_1$ ,  $V_T$  et des conductivités molaires ioniques  $\sigma_i$ . Trouver sa valeur dans le tableau.
3. On note  $\xi(t)$  l'avancement de la réaction à l'instant t. Donner l'expression de la conductance  $G(t)$  à la date t en fonction de  $\xi(t)$ .
4. On rappelle que l'hydrolyse basique d'un ester peut être considérée comme une transformation chimique totale. En déduire l'expression de la conductance  $G_f$  au bout d'un temps très long. Trouver sa valeur dans le tableau.

5. En utilisant les expressions de  $G_0$ ,  $G(t)$  et  $G_f$ , montrer que :

$$\xi(t) = n_1 \frac{G(t) - G_0}{G_f - G_0}.$$

6. Calculer les valeurs de  $\xi$  aux dates indiquées dans le tableau.

7. Tracer la courbe représentant les variations de l'avancement  $\xi$  en fonction du temps. Définir et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

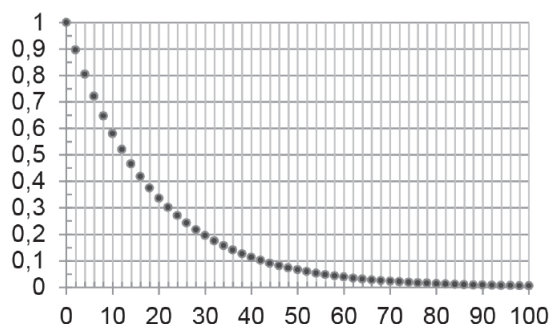
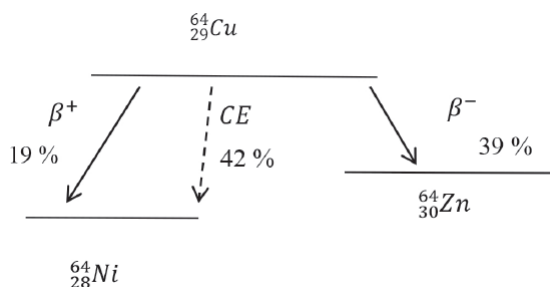
8. La réaction admet-elle un ordre, et si oui, lequel? *Avertissement : Il est impossible de distinguer à l'œil une exponentielle de type  $e^{-t}$  d'une autre courbe décroissante comme  $1/t$  ou  $1/t^2$  : l'argument « la courbe ressemble » ne peut pas suffire, il faut des arguments quantitatifs ... guidés par les questions qui précèdent.*

9. Après avoir cité le nom de la méthode utilisé pour ne faire apparaître que la concentration des ions hydroxyde dans la loi de vitesse, en déduire l'expression du facteur cinétique apparent  $k_{app}$  lors de cette expérience en fonction des données du problème (en supposant que la réaction admette un ordre simple).

### 3 Problème

#### 3.1 Désintégration du cuivre (sujet banque PT 2017)

Le cuivre, de numéro atomique 29, possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 52 à 80. Parmi ces isotopes, deux sont stables,  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ . Ces deux isotopes constituent l'ensemble du cuivre naturel dans une proportion d'environ 70/30. Les 27 autres isotopes sont radioactifs et sont produits artificiellement. Parmi eux, le plus stable est  $^{67}\text{Cu}$  avec une demi-vie de 61,83 heures. Le moins stable est  $^{54}\text{Cu}$  avec une demi-vie d'environ 75 ns. La plupart des autres isotopes ont une demi-vie inférieure à une minute.



À gauche : schéma de désintégration du cuivre par émission  $\beta^-$ ,  $\beta^+$  ou par capture électronique (CE).

À droite : relevé expérimental de la fraction de cuivre 64 restant en fonction du temps en heures.

L'unité de masse atomique unifiée de symbole « u » est une unité de mesure standard, utilisée pour exprimer la masse des atomes et des molécules. Elle est définie comme un douzième de la masse d'un atome du nucléide  $^{12}\text{C}$  (carbone), non lié, au repos et dans son état fondamental. Un atome de  $^{12}\text{C}$  a une masse d'exactement 12 u. Une mole d'atomes de  $^{12}\text{C}$  ( $N_A$  atomes, où  $N_A$  désigne le nombre d'Avogadro) a une masse d'exactement 12 g. 1 u vaut approximativement  $1,660\,538\,921 \times 10^{-27}$  kg.

1. Quel est le numéro atomique du cuivre? Quels sont les nombres de neutrons et de protons du noyau de cuivre de l'isotope majoritairement présent dans le cuivre naturel?
2. Donner la configuration électronique fondamentale du zinc, situé à droite du cuivre dans la même période. Expliciter les règles appliquées.
3. Estimer une valeur du nombre d'Avogadro à partir des données.
4. Quels sont les isotopes naturels du cuivre?
5. Estimer leur masse atomique en fonction de l'unité de masse atomique.
6. Estimer la masse molaire du cuivre naturel.

On utilise en médecine des isotopes radioactifs du cuivre : on propose d'étudier la désintégration du cuivre 64 à l'aide de la courbe de désintégration donnant la fraction de cuivre 64 restant par rapport à sa valeur initiale. *Donnée :  $\ln(2) = 0,69$ .*

7. Quel est la valeur du temps de demi réaction  $t_{1/2}$ ?
8. Quelle est la fraction de cuivre 64 restant pour  $t_1 = 2 \times t_{1/2}$  et  $t_1 = 3 \times t_{1/2}$ ?
9. Montrer que la désintégration est d'ordre 1. *Avertissement : Il est impossible de distinguer à l'œil une exponentielle de type  $e^{-t}$  d'une autre courbe décroissante comme  $1/t$  ou  $1/t^2$  : l'argument « la courbe ressemble » ne peut pas suffire, il faut des arguments quantitatifs ... guidés par les questions qui précèdent.*
10. Déterminer la valeur (un chiffre significatif) de la constante de désintégration (ou constante radioactive).