

TD – Cinétique des réactions chimiques

Remarque : exercice avec \star : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | $[\bullet \circ \circ]$: difficulté des exercices

I Unité de la constante de vitesse _____ \star | $[\bullet \circ \circ]$

On considère un ordre apparent en un unique réactif. Dans chacun des cas, donner l’unité dans le système international de la constante de vitesse k .

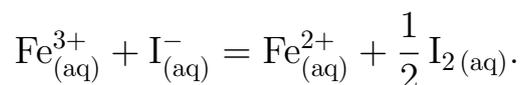
Ordre 0 : $v = k[A]^0$; ordre 1 : $v = k[A]^1$; ordre 2 : $v = k[A]^2$.

II Calcul d’une énergie d’activation _____ \star | $[\bullet \circ \circ]$

Calculer l’énergie d’activation d’une réaction dont la vitesse double lorsque la température à laquelle elle est réalisée passe de 300 K à 310 K, toutes choses égales par ailleurs. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

III Cinétique en solution aqueuse _____ \star | $[\bullet \circ \circ]$

On étudie la réaction suivante, qui a lieu dans un réacteur fermé :



Il s’agit d’une réaction quasi-totale. On note ξ son avancement, V_0 le volume totale de solution (constant). On suppose que cette réaction admet un ordre.

- 1 - Traduire l’hypothèse “cette réaction admet un ordre” par une relation donnant la vitesse volumique de réaction en fonction de certaines concentrations, d’une constante cinétique k et d’exposants p et q .
- 2 - Détermination de l’ordre partiel en Fe^{3+} , méthode différentielle

On réalise une première série d’expériences en partant de la même valeur $[\text{I}^{-}]_0 = 3.45 \text{ mmol/L}$ (1 mmol = 1 millimole = 10^{-3} mol), à 25°C , mais avec différentes valeurs initiales pour $[\text{Fe}^{3+}]$. On suit la réaction par mesure d’absorbance, ce qui est possible ici car le diiode est la seule espèce colorée. On mesure alors la vitesse volumique initiale de la réaction v_0 .

$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mmol/L)	1,42	7,51	17,31	24,21
v_0 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,15	0,79	1,82	2,54

- a - Montrer qu'on a théoriquement une relation du type $\ln v_0 = A + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$, où p est l'ordre partiel en Fe^{3+} , et A une constante pour la série d'expériences considérée.
- b - Quelle grandeur en fonction de quelle grandeur faut-il tracer pour déterminer p à l'aide d'une régression linéaire ?
Effectuer cette régression (à la calculatrice ou sur papier) et donner la valeur de p .

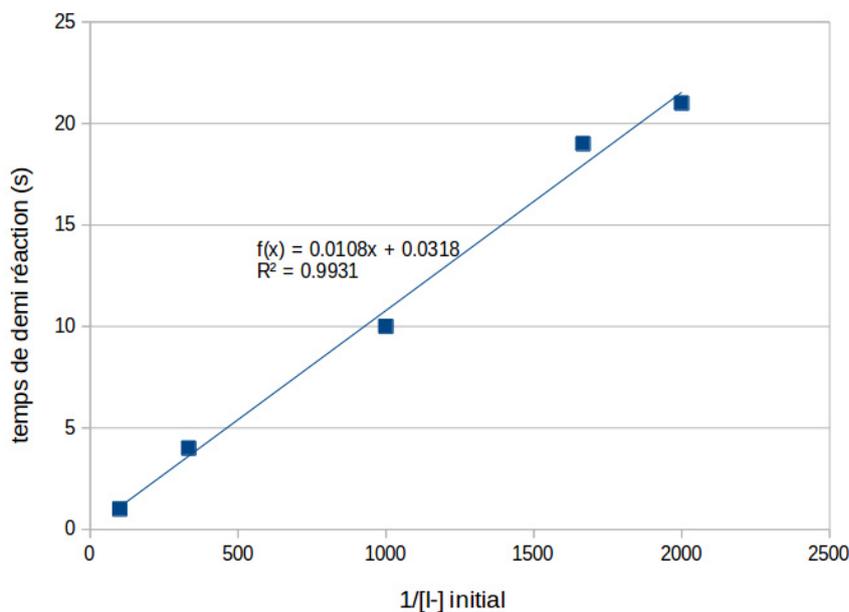
3 - Détermination de l'ordre partiel en I^- , méthode des temps de 1/2 réaction

Une étude préalable (avec la méthode différentielle) indique que l'ordre partiel en I^- est $q = 2$. On veut confirmer ceci par une étude des temps de demi réaction.

On réalise donc une autre série d'expériences en partant de la même valeur $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.10 \text{ mol/L}$, à 25°C , mais avec différentes valeurs initiales pour $[\text{I}^-]$. On a à chaque fois $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{I}^-]_0$.

On détermine cette fois le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

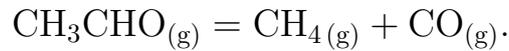
- a - Quelle hypothèse peut-on effectuer suite au fait que $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{I}^-]_0$?
- b - On écrit la vitesse de réaction sous la forme $v = k'[\text{I}^-]^2$.
En déduire une équation différentielle portant sur $[\text{I}^-](t)$, puis l'expression de $[\text{I}^-](t)$.
En déduire l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k' et de $[\text{I}^-]_0$.
- c - Le graphique ci-dessous est le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[\text{I}^-]_0$ pour chacune des expériences.
Conclure sur l'ordre partiel en I^- . En déduire également la valeur de la constante de vitesse k de la réaction.



IV Pyrolyse de l'éthanal, cinétique en phase gazeuse



On étudie la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal, réaction quasi-totale, qui peut s'écrire :



On donne la constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction a lieu dans un réacteur fermé de volume V constant, thermalisé à la température $T = 520^\circ\text{C}$.

La réaction est suivie par manométrie (on mesure la pression dans le réacteur au cours du temps).

On relève, pour différentes valeurs de pression initiale p_0 , la valeur du temps de demi-réaction :

p_0 (bar)	0,13	0,21	0,27	0,38	0,53	0,60
$t_{1/2}$ (s)	1400	860	675	492	355	308

Remarque : Pour un mélange de gaz, on définit la pression partielle p_i du constituant i comme

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}},$$

avec n_i la quantité de matière du constituant i , n_{tot} la quantité de matière totale de gaz et p_{tot} la pression totale du mélange.

Dans l'hypothèse des gaz parfaits, on a

$$p_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT,$$

et également pour chaque constituant,

$$p_i V = n_i RT.$$

Ici T et V sont la température et le volume du mélange de gaz.

- 1 - Justifier que la pression partielle de chaque constituant est directement proportionnelle à la quantité de matière du constituant en question.
- 2 - Dresser un tableau d'avancement en quantité de matière. On fera une ligne pour l'instant initial, une pour un avancement ξ quelconque, une pour $t = t_{1/2}$, et une dans l'état final. On notera n_0 la quantité de matière initiale en $\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$. On ajoutera une colonne qui représente la pression totale du mélange.
Comment faire, par une mesure de pression, pour déterminer le temps de demi-réaction ?
- 3 - Supposons que la réaction est d'ordre 2 par rapport à l'éthanal. Montrer que le temps de demi-réaction est alors inversement proportionnel à la pression initiale.
- 4 - Conclure grâce au tableau sur cette hypothèse.

- 5 - Enfin, l'expérience est reproduite pour différentes températures, pour lesquelles on mesure la constante de vitesse.

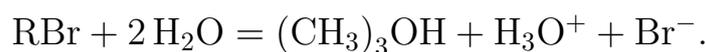
T (°C)	420	470	520	570	620
$k' = k/(RT)$ ($\text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,05 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$
k ($\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$)	$6,05 \times 10^{-6}$	$5,44 \times 10^{-5}$	$3,69 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-3}$	$8,91 \times 10^{-3}$

Que faut-il tracer en fonction de quoi pour vérifier que cette réaction vérifie la loi d'Arrhénus (on se ramènera à une droite) ?

Comment en déduire alors l'énergie d'activation, et la valeur du facteur pré-exponentiel ?

V Étude d'une hydrolyse, méthode intégrale [●●○]

La réaction d'hydrolyse du bromo-2-méthylpropane conduit à la formation du 2-méthylpropanol et de bromure d'hydrogène :



On travaille à 25 °C, les résultats sont les suivants, en notant c la concentration de RBr.

t (heures)	0	2	4	8	12	20	30	40
c (mol/L)	0,100	0,09	0,08	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme : $v = k[\text{RBr}]^p$.

- 1 - Dans l'hypothèse où $p = 1$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration RBr et donner sa solution.
- 2 - Dans l'hypothèse où $p = 2$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration RBr et donner sa solution.
- 3 - Quelle est l'hypothèse vérifiée ? En déduire la valeur de la constante de vitesse k .
- 4 - Dans les mêmes conditions mais à 50 °C, le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Déterminer la relation entre k et $t_{1/2}$. Calculer alors k à cette température.
- 5 - Rappeler la loi d'Arrhénus. En déduire l'énergie d'activation de la réaction. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.