

## 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

### II Calcul d’une énergie d’activation

Notons  $T_2 = 310\text{ K}$  et  $T_1 = 300\text{ K}$ .

On a  $k(T_2) = 2 \times k(T_1)$ , donc :

$$Ae^{-E_a/(RT_2)} = 2 \times e^{-E_a/(RT_1)}$$
$$-\frac{E_a}{RT_2} = \ln 2 - \frac{E_a}{RT_1} \quad (1)$$

$$E_a = \frac{R \ln 2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 53,6 \text{ kJ/mol.}$$

C’est l’ordre de grandeur de l’énergie d’activation d’un grand nombre de réactions chimiques (entre 30 et 150 kJ/mol).

### III Cinétique en solution aqueuse

- 1 - L’hypothèse “cette réaction admet un ordre” signifie que la vitesse volumique de réaction peut s’écrire

$$v = k [\text{Fe}^{3+}]^p [\text{I}^-]^q,$$

avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction,  $p$  l’ordre partiel relatif à l’ion ferrique, et  $q$  l’ordre partiel relatif à l’ion iodure.

#### 2 - Détermination de l’ordre partiel en $\text{Fe}^{3+}$ , méthode différentielle

- a - La relation en 1 permet de dire que la vitesse initiale est  $v_0 = k ([\text{Fe}^{3+}]_0)^p ([\text{I}^-]_0)^q$ .

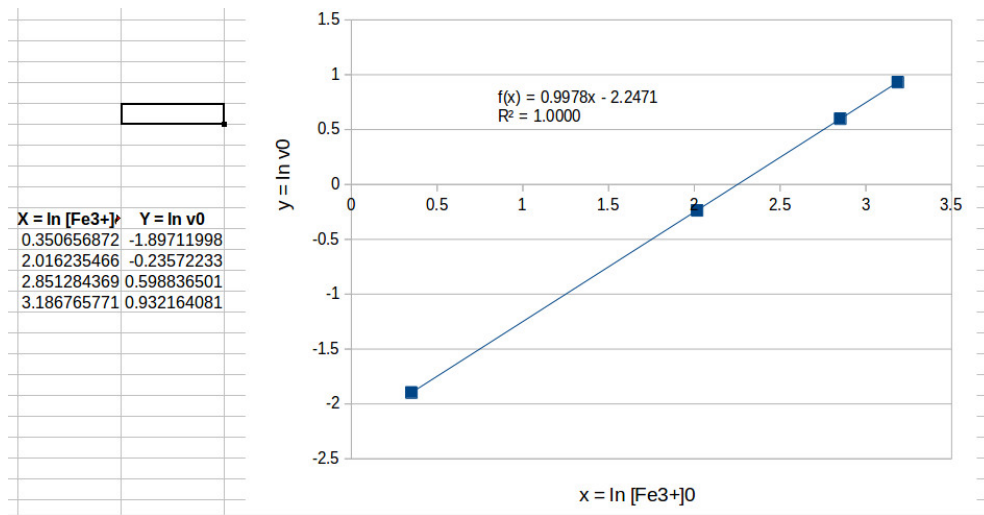
Donc on a  $\ln v_0 = \ln(k [\text{I}^-]_0^q) + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$ , soit  $\ln v_0 = A + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$ , avec  $A$  constant pour cette série d’expériences.

- b - On pose  $y = \ln v_0$  et  $x = \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$ . On a alors théoriquement  $y = A + p \times x$ .

Il faut donc tracer  $y$  en fonction de  $x$  ainsi définis, et la pente sera l’ordre partielle  $p$ . On effectue ceci dans un tableur (par exemple). Voir image ci-dessous : on a tracé  $y$  en fonction de  $x$  pour chacun des quatre points expérimentaux du tableau.

On constate que les points sont bien alignés, ce qui est confirmé que la réaction admet un ordre partiel en  $\text{Fe}^{3+}$ . On peut donc effectuer une régression linéaire, qui donne  $y = ax + b$ . La pente annoncée est  $a = 0,9978$ .

On peut donc dire que l’ordre partiel en fer est  $p \simeq 1$ .



### 3 - Détermination de l'ordre partiel en I<sup>-</sup>, méthode des temps de 1/2 réaction

- a - Le fait que  $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{I}^-]_0$  permet de supposer qu'au cours de la réaction, la concentration  $[\text{Fe}^{3+}]$  varie très peu : on a  $[\text{Fe}^{3+}] \simeq [\text{Fe}^{3+}]_0$ .
- b - ★ On écrit la vitesse de réaction sous la forme  $v = k'[\text{I}^-]^2$  (donc avec  $k' = k([\text{Fe}^{3+}]_0)^p$  une constante).

Pour la vitesse volumique on a d'une part  $\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -v$ .

Et d'autre part  $v = k'[\text{I}^-]^2$ .

On a donc l'équation  $k'[\text{I}^-]^2 = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt}$ .

★ Pour obtenir  $[\text{I}^-](t)$  il faut résoudre l'équation précédente. On l'écrit d'abord sous la forme

$$\frac{1}{[\text{I}^-]^2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -k' dt.$$

On reconnaît à gauche un terme du type  $\frac{u'}{u^2}$ , qui est égal à  $-\left(\frac{1}{u}\right)'$ . Donc :

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{[\text{I}^-]} \right) &= -k' dt \\ \Leftrightarrow -\frac{1}{[\text{I}^-]} &= -k't + \lambda \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[\text{I}^-]} &= k't + \lambda' \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[\text{I}^-]} &= k't + \frac{1}{[\text{I}^-]_0}. \end{aligned}$$

★ Pour  $t = t_{1/2}$  on a  $[\text{I}^-](t) = [\text{I}^-]_0/2$ . En remplaçant dans l'expression ci-dessus, on finit par isoler

$$t_{1/2} = \frac{1}{k' [\text{I}^-]_0}.$$

- c - D'après la formule théorique  $t_{1/2} = \frac{1}{k' [\text{I}^-]_0}$  établie pour un ordre 2, le tracé de  $t_{1/2}$  en fonction de  $1/[\text{I}^-]_0$  devrait donner une droite de pente  $1/k'$ .

★ On constate sur le graphique fourni dans l'énoncé qu'on a bien une droite : ceci confirme que c'est bien un ordre 2.

★ La pente de cette droite donne  $1/k'$ . On a donc  $1/k' = 0,0108$ . On en déduit  $k' = 1/0,0108$ , puis  $k = k' / ([\text{Fe}^{3+}]_0)^1 = 926 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Remarque :** Pour trouver l'unité de  $k$ , on part de la relation  $v = k[\text{I}^-]^2[\text{Fe}^{3+}]$ , et on remplace  $v$  par des  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , et chacune des concentrations par des  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , puis on isole  $k$ .

## IV Pyrolyse de l'éthanal, cinétique en phase gazeuse

1 - Loi des gaz parfaits pour le constituant  $i$  :  $p_i = n_i \times \frac{RT}{V}$ .

Comme  $T, V$  sont constants, on a proportionnalité entre  $p_i$  et  $n_i$ .

2 - Tableau d'avancement en quantité de matière :

|              | CH <sub>3</sub> CHO <sub>(g)</sub> | = CH <sub>4(g)</sub> | + CO <sub>(g)</sub> | pression totale       |
|--------------|------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| E.I.         | $n_0$                              | 0                    | 0                   | $p_0 = n_0 RT/V$      |
| $\xi(t)$     | $n_0 - \xi$                        | $\xi$                | $\xi$               |                       |
| 1/2 réaction | $n_0/2$                            | $n_0/2$              | $n_0/2$             | $\frac{3}{2}n_0 RT/V$ |
| E.F.         | 0                                  | $n_0$                | $n_0$               | $2n_0 RT/V$           |

Pour mesurer le temps de demi réaction, il suffit de suivre la pression et de noter le temps auquel celle-ci vaut 3/2 de la pression initiale.

3 - Notons  $A$  l'unique réactif CH<sub>3</sub>CHO<sub>(g)</sub>.

On a  $\frac{d[A]}{dt} = -v$ , et d'après l'hypothèse d'ordre 2 :  $v = k[A]^2$ .

D'où l'équation  $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$ .

On sépare les variables pour résoudre (cf cours).

On doit aboutir à  $\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$ .

Le temps de demi-réaction est alors (cf cours)  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ .

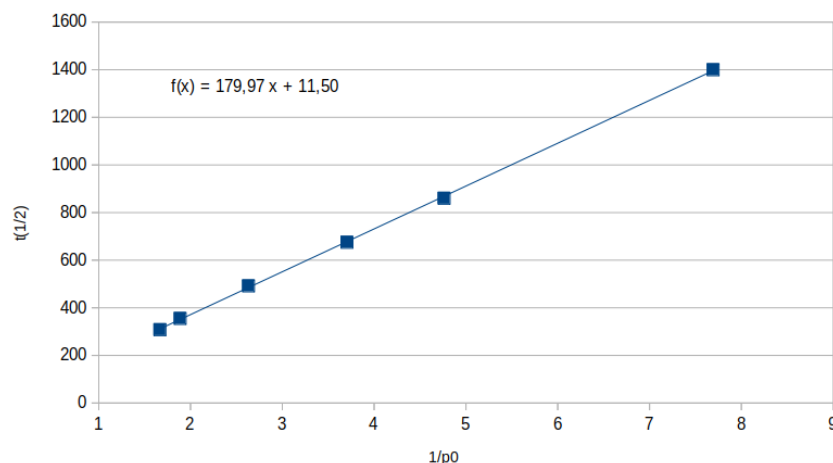
Or  $[A]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{p_0}{RT}$ , donc on a  $t_{1/2} = \frac{RT}{kp_0}$ .

4 - On trace  $y = t_{1/2}$  en fonction de  $x = 1/p_0$ , car si c'est bien un ordre 2 on doit avoir  $y = \frac{RT}{k} x$ .

On constate que les points sont bien alignés, ceci confirme donc l'hypothèse d'un ordre 2.

La pente donne la valeur de  $RT/k$  et vaut ici 180 s · bar. On en déduit que

$$\frac{k}{RT} = 5,7 \times 10^{-3} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } k = 3,69 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$$



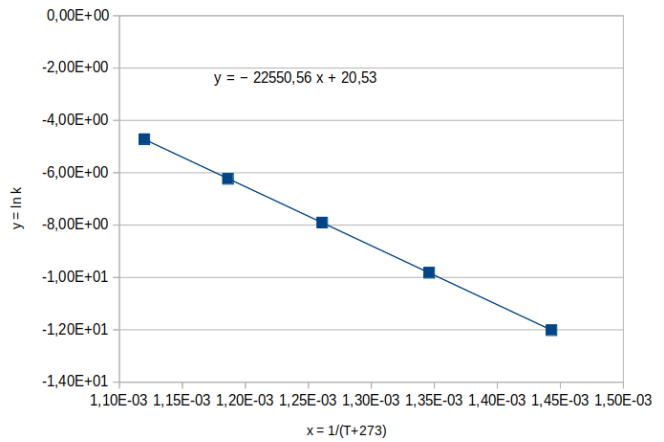
5 - La loi d'Arrhénius indique que  $k(T) = Ae^{-E_a/(RT)}$ .

On a donc  $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$ .

On pose donc  $y = \ln k$ ,  $x = 1/T$ , on a alors  $y = \ln(A) - \frac{E_a}{R}x$ .

On trace donc  $y$  en fonction de  $x$ , et on vérifie qu'il s'agit bien d'une droite.

| T        | k'                                   | k = R(T+273)*k'*1e-5                                | x = 1/(T+273)      | y = ln k  |
|----------|--------------------------------------|---|--------------------|-----------|
| 4,20E+02 | 1,05E-04                             | 6,05E-06  | 1,44E-03           | -1,20E+01 |
| 4,70E+02 | 8,80E-04                             | 5,44E-05  | 1,35E-03           | -9,82E+00 |
| 5,20E+02 | 5,60E-03                             | 3,69E-04  | 1,26E-03           | -7,90E+00 |
| 5,70E+02 | 2,80E-02                             | 1,96E-03  | 1,19E-03           | -6,23E+00 |
| 6,20E+02 | 1,20E-01                             | 8,91E-03  | 1,12E-03           | -4,72E+00 |
| (°C)     | (bar <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | (s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> m <sup>3</sup> ) | (K <sup>-1</sup> ) |           |



L'ordonnée à l'origine  $b$  donne alors  $\ln A$ , et la pente  $a$  donne  $-\frac{E_a}{R}$ .

On en déduit  $E_a = 22\,550 \times R = 187 \text{ kJ/mol}$ .

## V Étude d'une hydrolyse, méthode intégrale

Notons  $c_0$  la concentration initiale en RBr.

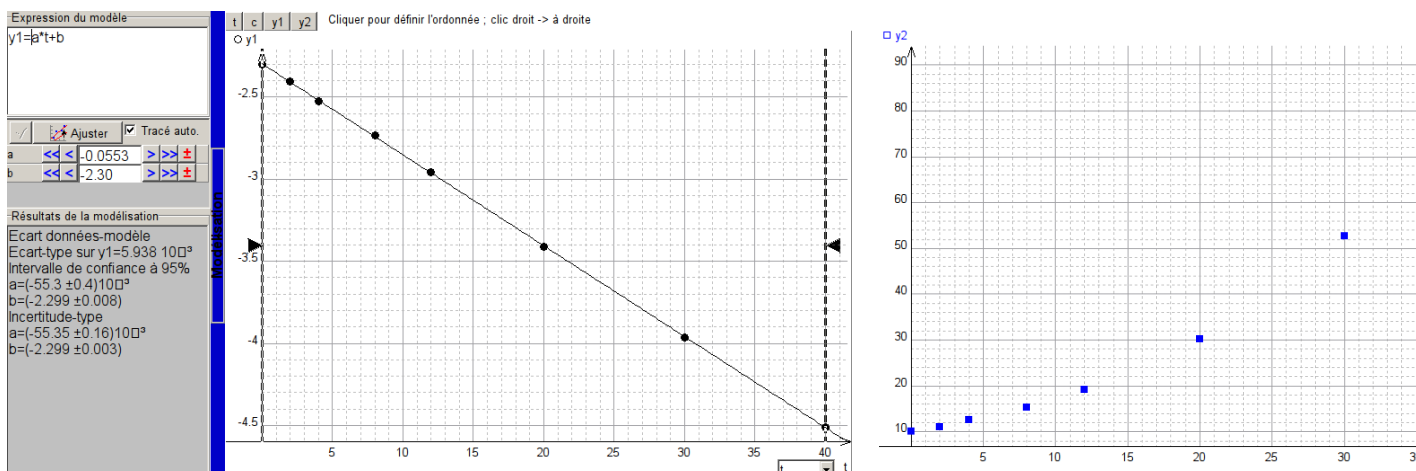
1 - Voir questions 1, 2, 3 de l'EC4 : on doit obtenir  $[\text{RBr}](t) = c_0 e^{-kt}$ .

2 - Voir questions 1, 2, 3 de l'EC5 : on doit obtenir  $\frac{1}{[\text{RBr}](t)} = kt + \frac{1}{c_0}$ .

3 - - Cas d'un ordre 1 : la théorie prévoit  $\ln([\text{RBr}](t)) = \ln(c_0) - kt$ , donc en posant  $y_1 = \ln([\text{RBr}](t))$  et en le traçant en fonction de  $t$  on devrait avoir une droite affine.

- Cas d'un ordre 2 : la théorie prévoit  $\frac{1}{[\text{RBr}](t)} = kt + \frac{1}{c_0}$ , donc en posant  $y_2 = \frac{1}{[\text{RBr}](t)}$  et en le traçant en fonction de  $t$  on devrait avoir une droite affine.

Ci-dessous on a essayé les deux possibilités. On voit clairement que c'est le tracé de  $y_1$  en fonction de  $t$  qui donne une droite : c'est donc que la réaction est d'ordre 1 en RBr.



La pente donne  $-k$ , donc  $k = (5,53 \pm 0,04) \times 10^{-2} \text{ heure}^{-1} = (1,54 \pm 0,01) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

4 - On sait que  $[\text{RBr}](t) = c_0 e^{-kt}$ . Pour  $t = t_{1/2}$ , ceci devient :

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-kt} \quad \text{soit} \quad \ln(1/2) = -kt_{1/2} \quad \text{soit} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Or  $t_{1/2} = 56 \times 60 = 3360 \text{ s}$ , donc  $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 2,06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

5 - Loi d'Arrhénius :  $k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ .

On connaît ici la valeur de  $k$  à deux températures, notons les  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 50^\circ\text{C}$ .

On a donc

$$\begin{aligned} \frac{k(T_2)}{k(T_1)} &= \frac{Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}} \\ &= e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} \\ &= e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \end{aligned}$$

On a donc en prenant le  $\ln$  :

$$\ln \left( \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

d'où finalement

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = 83 \text{ kJ/mol.}$$