

TD – Cinétique des réactions chimiques

Remarque : exercice avec * : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | [•○] : 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 Fe^{3+} , méthode différentielle

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

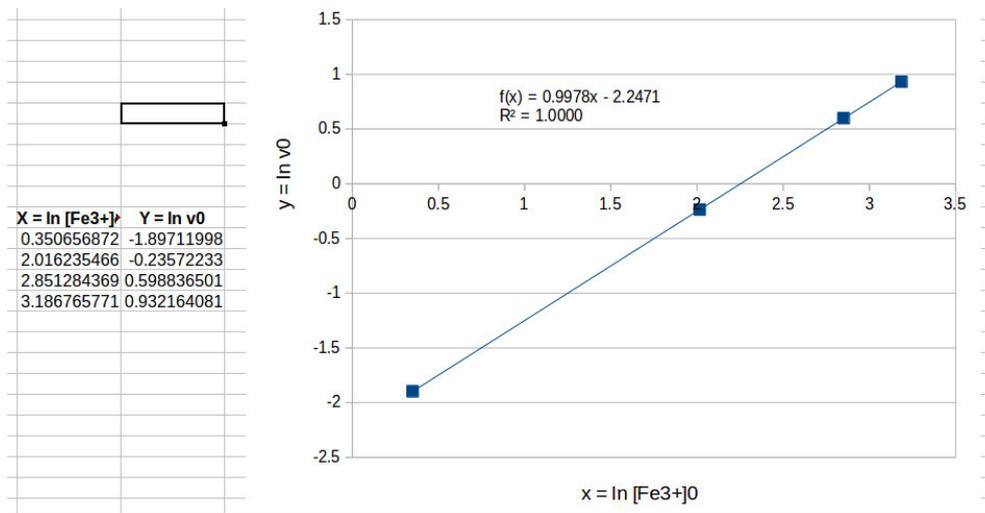
Donc on a $\ln v_0 = \ln(k [\text{I}^-]_0^q) + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$, soit $\ln v_0 = A + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$, avec A constant pour cette série d’expériences.

- 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 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^- , méthode des temps de 1/2 réaction

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- c - D'après la formule théorique $t_{1/2} = \frac{1}{k' [I^-]_0}$ établie pour un ordre 2, le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[I^-]_0$ 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 $k = k' / ([Fe^{3+}]_0)^1 = 926 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Remarque : Pour trouver l'unité de k , on part de la relation $v = k [I^-]^2 [Fe^{3+}]$, 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 ₃ CHO _(g)	= CH _{4(g)}	+ CO _(g)	pression totale
E.I.	n_0	0	0	$p_0 = n_0 RT/V$
$\xi(t)$	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	
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 CH₃CHO_(g).

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) $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$.

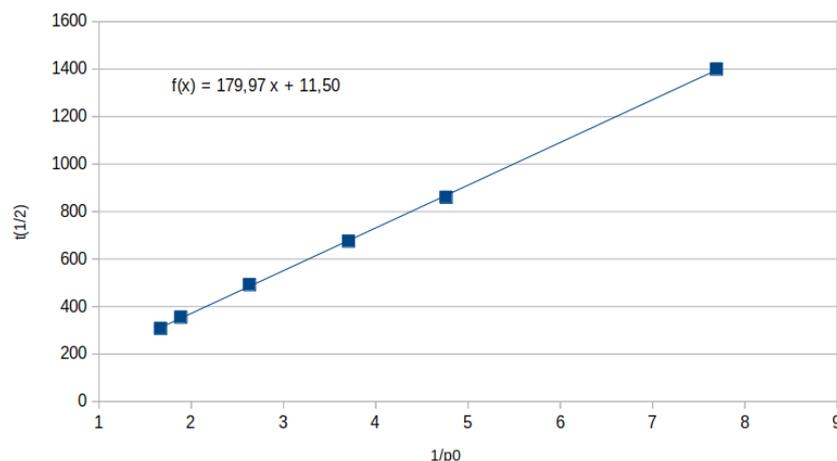
Or $[A]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{p_0}{RT}$, donc on a $t_{1/2} = \frac{RT}{kp_0}$.

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

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



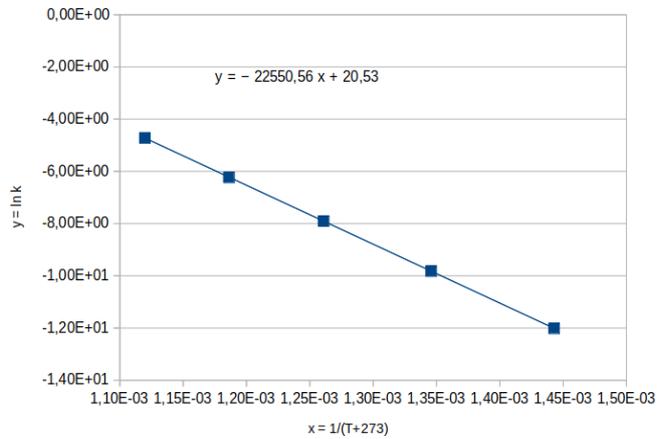
5 - La loi d'Arrhénius indique que $k(T) = Ae^{-E_a/(RT)}$.

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 ⁻¹ s ⁻¹)	(s ⁻¹ mol ⁻¹ m ³)	(K ⁻¹)	



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.

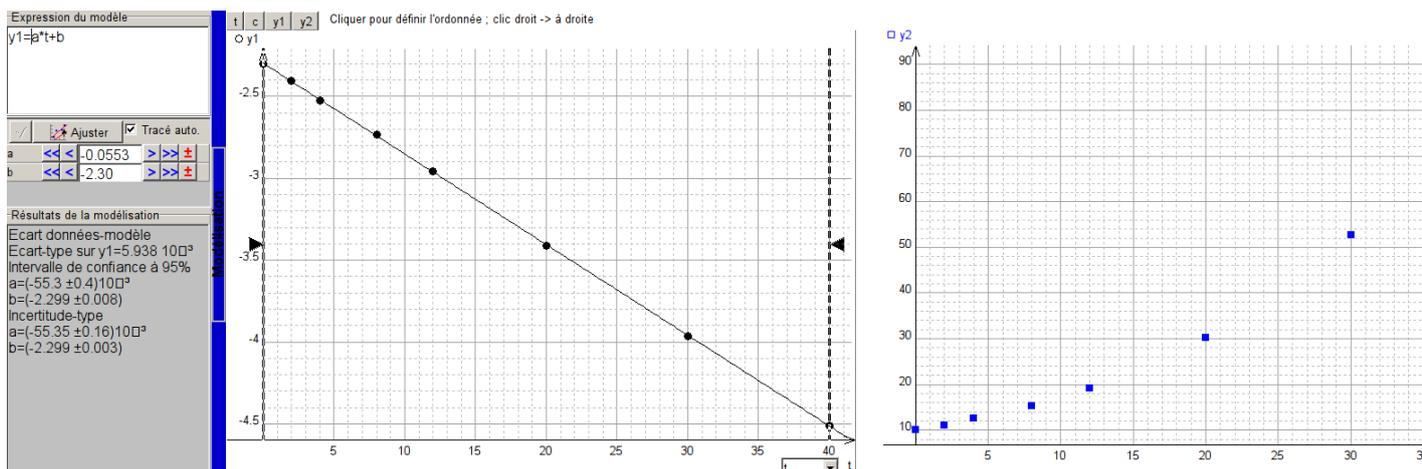
1 - Voir questions 1, 2, 3 de l'EC4 : on doit obtenir $[\text{RBr}](t) = c_0 e^{-kt}$.

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

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