

# TD Cinétique chimique - Correction

## Exercice 1 : Vitesses (146)

La vitesse volumique de disparition de  $N_2O_5$  vaut  $v_d(N_2O_5) = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$ .

La vitesse volumique de la réaction est définie par  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$

Soit  $v_1 = \frac{1}{2} v_{d1}(N_2O_5) = \frac{1}{4} v_{f1}(NO_2) = v_{f1}(O_2)$

## Exercice 2 : Ordre global et partiel (147)

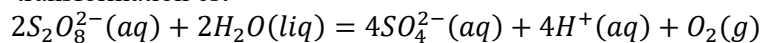
1.

Equation de réaction	Vitesse	Ordre partiel	Ordre global
$2NO + O_2 = 2NO_2$	$v = k[O_2][NO]^2$	1 et 2	3
$2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$	$v = k[H_2][NO]^2$	1 et 2	3
$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$	$v = k[N_2O_5]$	1	1
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}$	Non	Non

2. Non

## Exercice 3 : Ions $S_2O_8^{2-}$ (147, 148, 149, 150)

- Les espèces mises en jeu dans la transformation sont le peroxydisulfate et l'eau en tant que réactif, l'ion sulfate  $SO_4^{2-}$ , le dioxygène  $O_2$  et l'ion oxonium  $H^+$  en tant que produit. L'équation bilan traduisant cette transformation est



Les mesures de pression sont adaptées au suivi cinétique de cette réaction car elle se fait en dégageant un seul gaz et sans en consommer.

La pression peut donc facilement être reliée à l'avancement de la réaction.

- Augmenter la température permet d'augmenter la vitesse de réaction, et donc de mener l'étude plus rapidement.
- Notons pour commencer que la réaction a lieu en solution : l'eau est donc le solvant, et il y a nécessairement dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau. Ainsi, si la cinétique est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate alors la loi de vitesse s'écrit

$$v = kC$$

Vérifions cette hypothèse par la méthode intégrale. Pour commencer, exprimons la vitesse de réaction en fonction de la grandeur mesurée  $C(t)$ . Un bilan de matière permet de montrer que la vitesse de réaction est reliée à la vitesse de disparition du peroxydisulfate par

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dt}$$

Attention à ne pas oublier le nombre stœchiométrique !

On trouve ainsi une équation différentielle que doit vérifier  $C(t)$  si la réaction est bien de l'ordre cherché,

$$kC = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dt}$$

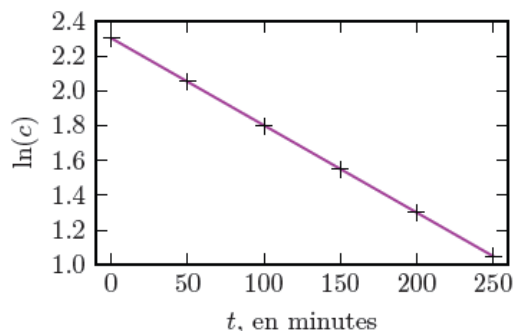
Séparer les variables dans l'équation différentielle conduit à

$$\frac{dC}{C} = -2kdt$$

On en déduit donc que si la cinétique est d'ordre 1 alors

$$\ln(C) - \ln(C_0) = -2kt$$

Les données de l'énoncé peuvent être modélisée par une droite, on en déduit que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1. La constante de vitesse se déduit directement de la pente,  $k = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .



4. La conservation se fait à  $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$  et non pas  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ . Il faut donc commencer par déduire des mesures précédentes la constante de vitesse  $k_0$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui se fait par l'intermédiaire de la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k_0}{k} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_0}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

d'où

$$k_0 = k \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) = 7,54 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$

Attention, les températures doivent être exprimées en kelvin dans la loi d'Arrhénius.

On cherche le temps  $t_1$  au bout duquel la variation de concentration atteint 1%, c'est-à-dire tel que  $C(t_1) = 0,99C_0$ . On déduit de la question précédente que  $\ln(0,99C_0) - \ln(C_0) = -k_0 t_1$  soit  $t_1 = 1,33 \cdot 10^4 \text{ min} = 9,25 \text{ jours}$

Pour que la concentration soit stable à 1% près, il faut que la solution soit utilisée dans les neuf jours qui suivent sa préparation.

5. La durée de vie de la solution ne dépend pas de sa concentration initiale : quelle que soit cette concentration initiale, la solution est stable à 1% près pendant un peu plus de neuf jours.

## Exercice 4 : Pyrolyse de l'éthanal (149, 150, 152)

1. Commençons par construire un tableau d'avancement. La réaction étant en phase gazeuse à volume et température fixées, on peut l'écrire en termes de pressions partielles ou de quantités de matière : les deux

grandeurs sont proportionnelles l'une à l'autre par la loi des gaz parfaits ( $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ ). Utilisons ici les quantités de matière.

	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$=$	$\text{CH}_4$	$+$	$\text{CO}$
état initial	$n_0$		0		0
instant quelconque	$n_0 - \xi$		$\xi$		$\xi$
demi-réaction	$n_0/2$		$n_0/2$		$n_0/2$
état final	0		$n_0$		$n_0$

Lorsque le temps de demi-réaction est atteint, la quantité de matière totale en gaz vaut  $\frac{3n_0}{2}$ , c'est-à-dire une fois et demi la quantité de matière initiale. Par proportionnalité, le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la pression dans le réacteur vaut 1,5 fois la pression initiale.

2. Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la quantité de matière initiale pour une cinétique d'ordre 2. Une analyse rapide des données indique approximativement que  $t_{1/2} \propto \frac{1}{p_0} \propto \frac{1}{n_0}$  : lorsque la pression initiale est (à peu près) doublée, le temps de demi-réaction est (à peu près) divisé par deux.

Pour vérifier cette hypothèse, utilisons la méthode intégrale. La loi de vitesse à tester s'écrit  $v = k(p/RT)^2$ , où  $p$  est la pression partielle en éthanal. Par ailleurs, la vitesse de réaction s'obtient à partir des mesures expérimentales de pression par

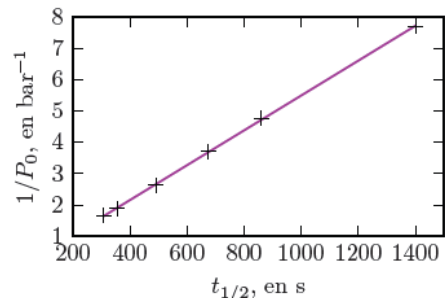
$$v = -\frac{d\left(\frac{p}{RT}\right)}{dt}$$

Ainsi, si la loi de vitesse est bien d'ordre 2, la pression partielle en éthanal obéit à l'équation différentielle

$$\frac{kp^2}{RT} = -\frac{dp}{dt}$$

Par séparation des variables,

$$-\frac{1}{p(t)} + \frac{1}{p_0} = -\frac{k}{RT}t$$



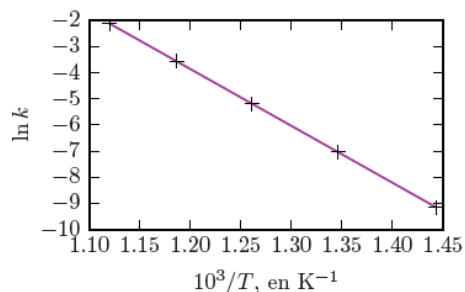
On en déduit le temps de demi-réaction qui est tel que  $p(t_{1/2}) = p_0/2$ , d'où

$$\frac{1}{p_0} = \frac{k}{RT} t_{1/2}$$

Ainsi, si la cinétique est bien d'ordre 2, la courbe représentant  $\frac{1}{p_0}$  en fonction de  $t_{1/2}$  est une droite de pente  $k$ . La courbe est représentée ci-dessous, figure 2. Il s'avère qu'une modélisation linéaire est tout à fait compatible avec les données expérimentales.

3. La constante de vitesse est directement reliée à la pente de la droite, d'où  $k = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
4. La loi d'Arrhénius s'écrit  $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , soit en logarithme  $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$ .

Ainsi, si la réaction suit la loi d'Arrhénius, la courbe représentant  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$  est une droite de pente  $-\frac{E_a}{R}$ . La courbe est représentée ci-dessous, et les données sont compatibles avec une modélisation linéaire. On en déduit que la loi d'Arrhénius est respectée.



On déduit de la modélisation

$$E_a = 1,8 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } A = 4,7 \cdot 10^9 \text{ bar}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

## Exercice 5 : Analyse de courbes (148, 149)

L'analyse des courbes se fait en se posant les questions suivantes :

- Les conditions expérimentales peuvent-elles donner accès à un ordre global ou partiel ?
- À quelle méthode correspond le tracé ? Que peut-on en déduire ?
- S'il s'agit de la méthode intégrale, quel ordre est testé par ce tracé ?
- Les données peuvent-elles être décrites par une droite ?
- Qu'en conclut-on ?

1. La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données ne sont pas compatibles avec une modélisation linéaire, donc la réaction n'admet pas d'ordre partiel par rapport à  $A$ , donc pas d'ordre global, mais peut potentiellement admettre un ordre partiel par rapport à  $B$ .
2. Les conditions initiales sont stœchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 0 par la méthode intégrale. Les données sont très bien modélisables par une droite, donc la réaction admet un ordre global 0, et donc un ordre partiel 0 par rapport à chaque réactif.
3. Comme  $[B]_0 = [A]_0$ , il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $B$  : on peut donc accéder à un ordre partiel par rapport à  $A$ . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données ne sont pas modélisables par une droite, donc si la réaction admet un ordre par rapport à  $A$ , alors cet ordre n'est pas 2. Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à  $A$ , mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 2. En l'occurrence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre 1.
4. Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $B$  : on peut donc mesurer un éventuel ordre partiel par rapport à  $A$ . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données sont bien modélisables par une droite : la réaction admet un ordre partiel 2 par rapport à  $A$ . En revanche, on ne peut rien dire sur l'ordre partiel par rapport à  $B$ , ni sur l'ordre total.

5. Les conditions initiales sont stœchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données sont bien décrites par une modélisation linéaire, donc la réaction admet un ordre global donné par la pente de la courbe, qui vaut ici  $3/2$ . Par contre, on ne peut rien dire sur les ordres partiels.
6. Les conditions sont telles qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $B$  : on peut donc accéder à un éventuel ordre partiel par rapport à  $A$ . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 1 par la méthode intégrale. Les données ne peuvent pas être décrites par une modélisation linéaire : si la réaction admet un ordre par rapport à  $A$ , alors cet ordre n'est pas 1. Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à  $A$ , mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 1. En l'occurrence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre  $3/2$ .