

Correction TD 6 : Cinétique macroscopique en système fermé

Exercice 1 : Loi d'Arrhénius

1. On suppose l'énergie d'activation constante sur l'intervalle de température considéré. Pour vérifier si la constante de vitesse suit la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = \mathcal{A} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

on cherche à linéariser cette expression. Pour cela, on utilise le logarithme. La loi d'Arrhénius sous forme logarithmique a pour expression :

$$\ln k = \ln \mathcal{A} - \frac{E_a}{RT}$$

On trace $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ et on effectue une régression linéaire.

*Remarque : **Attention aux unités !** La température est donnée en °C, à convertir en K avec $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$. De plus, pour la constante de vitesse, ce sont les valeurs de $10^5 \times k$ qui sont reportées dans le tableau, donc pour avoir les valeurs de k il faut multiplier les valeurs par 10^{-5} . Par exemple, pour 493 °C, la constante de vitesse vaut $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.*

On constate que les points sont alignés, et le coefficient de corrélation r^2 de la régression linéaire est proche de 1 ($r^2 = 0,991$) donc la loi d'Arrhenius est vérifiée.

2. Le coefficient directeur de la droite permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction :

$$-30990 = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = 30990 R = 258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'ordonnée à l'origine permet de déterminer la valeur du facteur pré-exponentiel :

$$31,1 = \ln \mathcal{A}$$

$$\mathcal{A} = \exp(31,1) = 3,21 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (\text{même unité que } k)$$

Remarque : On obtient bien des ordres de grandeur attendus pour l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel.

Exercice 2 : Méthode différentielle

Si la réaction de décomposition de N_2O_5 admet un ordre p par rapport à N_2O_5 , alors la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v(t) = k \cdot [N_2O_5]^p$$

Pour accéder à l'ordre de la réaction, on doit linéariser cette expression, pour cela on prend le logarithme de l'expression :

$$\ln(v(t)) = \ln(k) + p \ln([N_2O_5])$$

Si la réaction admet bien un ordre, alors le tracé de $\ln(v(t))$ en fonction de $\ln([N_2O_5])$ est une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$. Par régression linéaire, on obtient bien une droite d'équation $y = ax + b$ avec $r^2 = 1$; $a = 1$ et $b = -1,08$.

La réaction admet bien un ordre et l'ordre p vaut 1.

Remarque : Ne pas oublier de multiplier vitesses et concentrations par 10^{-4} .

Exercice 3 : Méthode des temps de demi-réaction

1. L'énoncé dit que la réaction admet un ordre, cela signifie qu'on peut écrire la vitesse de réaction telle que :

$$v(t) = k. [CH_3CH_2Br]^p [HO^-]^q$$

Or les réactifs sont toujours introduits dans les proportions stœchiométriques ce qui signifie que pour tout temps t , $[CH_3CH_2Br] = [HO^-] = [A]$. La vitesse de réaction peut donc s'écrire :

$$v(t) = k. [A]^{p+q}$$

2. Pour résoudre ce type d'exercice, il faut postuler un ordre, donner l'expression de $t_{1/2}$ pour cet ordre puis vérifier que les données du tableau correspondent à l'hypothèse.

On peut dans un premier temps regarder le tableau pour faire une hypothèse pertinente. On sait que si la réaction est d'ordre zéro, $t_{1/2}$ est proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$. Si la réaction est d'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale et si la réaction est d'ordre 2, $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$. D'après le tableau, il semble pertinent de faire l'hypothèse d'un ordre 2. La vitesse de réaction est alors :

$$v(t) = k. [A]^2$$

On cherche à exprimer $t_{1/2}$, pour cela il faut obtenir l'expression de $[A](t)$. L'équation différentielle à résoudre est la suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k. [A]^2 \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k. [A]^2$$

Pour résoudre, on fait une séparation de variables et on intègre entre un état initial et un état quelconque :

$$\int_{EI}^E \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{EI}^E -k. dt \Leftrightarrow -\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -kt + k \times 0 \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

À présent on souhaite l'expression de $t_{1/2}$. À $t_{1/2}$, on a $[A](t) = \frac{[A]_0}{2}$, soit :

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

Si la réaction est bien d'ordre 2, alors le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $\frac{1}{[A]_0}$ est une droite passant par l'origine et de pente $\frac{1}{k}$. En effectuant la régression linéaire à la calculatrice, on trouve $r^2 = 0,9995$, ce qui prouve que la réaction est bien d'ordre 2.

3. La pente de la droite vaut 11,09, donc $k = 0,090 \text{ min}^{-1}$

Remarques : Ne pas oublier de multiplier les concentrations par 10^{-3} et ne pas oublier l'unité de k .

Exercice 4 : Méthode des vitesses initiales

On suppose que la réaction admet un ordre initial. La vitesse initiale peut alors s'écrire :

$$v(0) = k \cdot [Fe^{3+}]_0^p \cdot [I^-]_0^q$$

On réalise différentes expériences où la concentration initiale de I^- est constante et où on fait varier la concentration initiale en Fe^{3+} . Pour connaître l'ordre initiale, on va appliquer la méthode différentielle. Pour cela, on linéarise la vitesse :

$$\ln(v(0)) = \ln(k) + q \ln([I^-]_0) + p \ln([Fe^{3+}]_0)$$

Si la réaction admet un ordre initial, alors le tracé de $\ln(v(0))$ en fonction de $\ln([Fe^{3+}]_0)$ est une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln(k) + q \ln([I^-]_0)$. La régression linéaire à la calculatrice donne $r^2 = 0,9999997$ avec une pente qui vaut 0,997.

On peut donc en conclure que la réaction admet un ordre initial de 1 par rapport à Fe^{3+} .

Remarques : Ne pas oublier de multiplier les concentrations par 10^{-3} et les vitesses par 10^{-6} .

Exercice 6 : Suivi d'une réaction en phase gazeuse par mesure d'une pression partielle et méthode intégrale

1. La loi de vitesse s'exprime selon $v(t) = k[C_4H_6]^2$ si on suppose une réaction d'ordre 2 (méthode intégrale). De plus, la définition de la vitesse volumique de réaction conduit à : $v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[C_4H_6]}{dt}$. On obtient ainsi la relation :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[C_4H_6]}{dt} = k[C_4H_6]^2$$

On suppose $[C_4H_6]$ non nulle et on fait une séparation de variables :

$$-\frac{d[C_4H_6]}{[C_4H_6]^2} = 2kdt$$

En prenant la primitive de chaque côté de l'égalité, et en évaluant la constante d'intégration à l'instant initial, on obtient :

$$\frac{1}{[C_4H_6]} - \frac{1}{[C_4H_6]_0} = 2kt \text{ ce qui équivaut à : } \frac{1}{[C_4H_6]} = 2kt + \frac{1}{[C_4H_6]_0} \quad \mathbf{(1)}$$

La concentration en butadiène peut être reliée à la pression partielle en butadiène grâce à l'équation d'état des gaz parfaits : $P_B = \frac{n_{C_4H_6}}{V} RT = [C_4H_6]RT$.

Donc en divisant l'équation **(1)** par RT , on obtient l'équation suivante :

$$\frac{1}{P_B} = \frac{2k}{RT}t + \frac{1}{P_{B,0}}$$

Traçons $\frac{1}{P_B}$ en fonction du temps et effectuons une régression linéaire.

Remarque : Attention aux unités ! La pression est donnée ici en bars, à convertir en pascals.

Le coefficient de corrélation obtenu vaut 0,9998 donc le modèle ci-dessus est bon, ce qui signifie que la loi de vitesse est bien d'ordre 2. Le coefficient directeur de la droite permet de déterminer la constante de vitesse :

$$\frac{2k}{RT} = 1,71 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \Rightarrow k = 2,32 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2. A $t = t_{1/2}$, $[C_4H_6] = \frac{[C_4H_6]_0}{2}$ d'où : $\frac{2}{[C_4H_6]_0} = 2kt_{1/2} + \frac{1}{[C_4H_6]_0}$. On en déduit :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[C_4H_6]_0} = \frac{RT}{2kP_{B,0}} = 69 \text{ min}$$

3. Lorsque 99% du butadiène a été consommé, sa concentration vaut $[C_4H_6] = \frac{1}{100} [C_4H_6]_0$, d'où :

$$\frac{100}{[C_4H_6]_0} = 2kt_f + \frac{1}{[C_4H_6]_0} \Rightarrow t_f = \frac{99}{2k[C_4H_6]_0} = \frac{99 \times RT}{2kP_{B,0}} = 6860 \text{ min (} \\ = 4 \text{ jours } 18 \text{ h } 20 \text{ min)}$$

Exercice 8 : Suivi d'une réaction par conductimétrie et méthode intégrale

1. On ne peut pas observer d'ordre partiel par rapport à l'eau car c'est le solvant. Sa concentration ne varie donc que très peu au cours de la réaction et reste voisine de la concentration initiale.

2. La vitesse de la réaction admet un ordre si elle peut s'exprimer selon :

$v(t) = k[H_2O]^\alpha[A]^\beta$. Ici, $v(t) \simeq k_{app}[A]^\beta$ avec $k_{app} = k[H_2O]_0^\alpha$. C'est un cas de dégénérescence de l'ordre.

3. a. Des ions sont formés au cours de la réaction, donc la conductivité de la solution augmente et peut être reliée à la vitesse de la réaction.

b. Effectuons un bilan de matière en concentration :

(en mol·L ⁻¹)	A	+ H ₂ O	→ B	+ H ⁺	+ Br ⁻
Etat initial (t = 0)	c ₀	excès	0	0	0
Instant t	c = c ₀ - x	excès	x	x	x
Etat final (t = ∞)	0	excès	c ₀	c ₀	c ₀

D'après le bilan de matière sur A à un instant t, on peut écrire $x = c_0 - c$

$$\sigma = \lambda_{H_{aq}^+}^0 [H^+] + \lambda_{Br_{aq}^-}^0 [Br^-] = (\lambda_{H_{aq}^+}^0 + \lambda_{Br_{aq}^-}^0) (c_0 - c)$$

$$\sigma_\infty = \lambda_{H_{aq}^+}^0 [H^+]_\infty + \lambda_{Br_{aq}^-}^0 [Br^-]_\infty = (\lambda_{H_{aq}^+}^0 + \lambda_{Br_{aq}^-}^0) c_0$$

c. La vitesse volumique est définie selon : $v(t) = -\frac{d[A]}{dt}$. De plus, si la réaction admet un ordre 1 par rapport à **A**, la loi de vitesse s'exprime selon : $v(t) = k_{app}[A]$. On a donc la relation :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{app}[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k_{app} dt$$

En prenant la primitive de chaque côté de l'égalité et en intégrant entre un état initial et un état quelconque, on obtient la loi de vitesse :

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k_{app} t \Rightarrow \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_{app} t$$

Or $\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = \frac{(\lambda_{H_{aq}^+}^0 + \lambda_{Br_{aq}^-}^0)c_0 - (\lambda_{H_{aq}^+}^0 + \lambda_{Br_{aq}^-}^0)(c_0 - c)}{(\lambda_{H_{aq}^+}^0 + \lambda_{Br_{aq}^-}^0)c_0} = \frac{(\lambda_{H_{aq}^+}^0 + \lambda_{Br_{aq}^-}^0)c}{(\lambda_{H_{aq}^+}^0 + \lambda_{Br_{aq}^-}^0)c_0} = \frac{c}{c_0}$. Donc la loi de vitesse

devient :

$$\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k_{app} t$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$ en fonction du temps permet donc de vérifier que la cinétique de la réaction est compatible avec un ordre 1 par rapport à **A**.

4. a. On trace $\ln\left(\frac{\sigma_{\infty}-\sigma}{\sigma_{\infty}}\right) = f(t)$ et on effectue une régression linéaire. Le coefficient de corrélation vaut 0,9995 donc on obtient une droite, ce qui montre que ces résultats expérimentaux sont en accord avec un ordre 1 par rapport à **A**.

b. La pente de cette droite permet de déterminer la constante de vitesse apparente de la réaction :

$$-k_{app} = -0,00126 \text{ s}^{-1} \Rightarrow k_{app} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Exercice 9 : Suivi d'une réaction par spectrophotométrie et méthode intégrale

1. D'après la loi de Beer-Lambert : $[e^-]_0 = A_0/\epsilon l = 0,298/(4700 \times 1) = 6,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. On s'intéresse à la réaction de **disparition de l'électron**, de constante de vitesse k . La loi de vitesse s'exprime selon $v(t) = k[e^-]^2$ si on suppose une réaction d'ordre 2 (méthode intégrale). De plus, la définition de la vitesse volumique de réaction conduit à : $v(t) = -\frac{d[e^-]}{dt}$. On obtient ainsi la relation :

$$-\frac{d[e^-]}{dt} = k[e^-]^2$$

On suppose $[e^-]$ non nulle et on fait une séparation de variables :

$$-\frac{d[e^-]}{[e^-]^2} = k dt$$

En intégrant de chaque côté de l'égalité entre un état initial et un état quelconque, on obtient :

$$\frac{1}{[e^-]} + \frac{1}{[e^-]_0} = kt$$

En divisant l'égalité par ϵl , on fait apparaître l'absorbance :

$$\frac{1}{A} = \frac{k}{\epsilon l} t + \frac{1}{A_0}$$

Traçons $1/A$ en fonction du temps et effectuons une régression linéaire.

Remarque : Attention aux unités ! Le temps est donné ici en microsecondes, à convertir en secondes.

Le coefficient de corrélation obtenu vaut 0,999 donc le modèle ci-dessus est bon, ce qui signifie que la loi de vitesse est bien d'ordre 2. Le coefficient directeur de la droite permet de déterminer la constante de vitesse :

$$\frac{k}{\epsilon l} = 9,35 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \Rightarrow k = 4,39 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 10 : Suivi d'une réaction par pH-métrie et méthode intégrale

La donnée du pH permet de déterminer la concentration en ions HO^- : $[HO^-] = 10^{pH-14}$. On peut alors avoir un tableau donnant la concentration en ions HO^- en fonction du temps.

Si la réaction admet un ordre, la loi de vitesse s'exprime selon

$v(t) = k[Mo_7O_{24}^{6-}]^\alpha [HO^-]^\beta$. On s'est placé en grand excès de l'ion polymolybdate, donc sa concentration reste quasi-constante au cours de la réaction et égale à sa concentration initiale. La loi de vitesse devient :

$v(t) \approx k[Mo_7O_{24}^{6-}]_0^\alpha [HO^-]^\beta = k_{app}[HO^-]^\beta = k_{app}[HO^-]^1$ si on suppose une réaction d'ordre 1 (méthode intégrale).

De plus, la définition de la vitesse volumique de réaction conduit à : $v(t) = -\frac{1}{8} \frac{d[HO^-]}{dt}$.
On obtient ainsi la relation :

$$-\frac{1}{8} \frac{d[HO^-]}{dt} = k_{app}[HO^-]$$

On suppose $[HO^-]$ non nulle et on fait une séparation de variables :

$$\frac{d[HO^-]}{[HO^-]} = -8k_{app} dt$$

En intégrant de chaque côté de l'égalité entre un état initial et un état quelconque, on obtient :

$$\ln[HO^-] = \ln[HO^-]_0 - 8k_{app}t$$

Traçons $\ln[HO^-]$ en fonction du temps et effectuons une régression linéaire.

Remarque : Attention aux unités ! Le temps est donné ici en millisecondes, à convertir en secondes.

Le coefficient de corrélation obtenu vaut 0,9995 donc le modèle ci-dessus est bon, ce qui signifie que la loi de vitesse est bien d'ordre 1 par rapport à HO^- . Le coefficient directeur de la droite permet de déterminer la constante de vitesse :

$$-8k_{app} = -82,2 \text{ s}^{-1} \Rightarrow k_{app} = 10,3 \text{ s}^{-1}$$

Remarques :

- Supposer un ordre 0 conduisait à une expression du type : $[HO^-] = [HO^-]_0 - 8k_{app}t$. En traçant $[HO^-]$ en fonction du temps et en faisant une régression linéaire, on obtenait un coefficient de corrélation $r^2 = 0,912$ qui n'était pas satisfaisant. Cette réaction n'est donc pas d'ordre 0 par rapport à HO^- .
- Supposer un ordre 2 conduisait à une expression du type : $\frac{1}{[HO^-]} = \frac{1}{[HO^-]_0} + 8k_{app}t$. En traçant $\frac{1}{[HO^-]}$ en fonction du temps et en faisant une régression linéaire, on obtenait un coefficient de corrélation $r^2 = 0,926$ qui n'était pas satisfaisant. Cette réaction n'est donc pas d'ordre 2 par rapport à HO^- .