

Cinétique chimique

EXERCICES

Exercice 2 : Hydrolyse du saccharose

1/ La loi de vitesse de la réaction est de la forme :

$$v = k[\text{H}_3\text{O}^+]^q[\text{S}]^p$$

La solution tampon assure la constance de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ au cours de la transformation. On peut donc modifier la loi de vitesse en posant :

$$k_{\text{app}} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^q \quad \text{tel que} \quad v = k_{\text{app}}[\text{S}]^p$$

On suppose que l'ordre p par rapport à S est 1 :

$$v = k[\text{S}] \quad \text{et, d'après la définition de la vitesse volumique} \quad v = -\frac{d[\text{S}]}{dt}$$

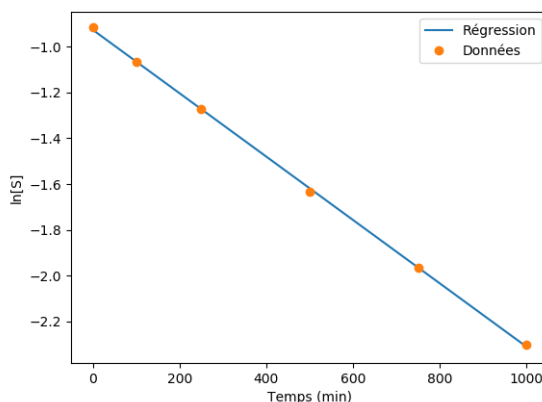
On obtient ainsi l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} + k_{\text{app}}[\text{S}] = 0$$

La résolution donne, en notant $[\text{S}]_0 = 0,4 \text{ mol/L}$:

$$[\text{S}] = [\text{S}]_0 e^{-k_{\text{app}}t}$$

On peut alors tracer $\ln[\text{S}]$ en fonction de t . On obtient la courbe ci-dessous et on constate que les points sont alignés.



La droite de régression passe bien au plus près des points, on peut donc valider notre hypothèse de départ concernant l'ordre 1.

2/ On peut ainsi considérer l'expression suivante :

$$\ln[\text{S}] = a.t + b \quad \text{où} \quad a = -k_{\text{app}} \quad \text{et} \quad b = \ln[\text{S}]_0$$

Le résultat de la régression donne $k_{\text{app}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

3/ Le temps de demi-réaction est défini, dans le cadre d'une réaction totale, par :

$$[\text{S}](t_{1/2}) = \frac{[\text{S}]_0}{2} \quad \text{soit} \quad e^{-k_{\text{app}}t} = \frac{1}{2}$$

On en déduit donc :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}}$$

Numériquement, on obtient : $t_{1/2} = 500 \text{ min}$. Cela correspond bien à ce qu'on observe sur les données.

4/ A deux pH différents, la constante de vitesse apparente change de valeur, or :

$$k_{app} = k[H_3O^+]^q \quad \text{avec } q \text{ l'ordre partiel par rapport à } H_3O^+$$

Notons $k_{app,1}$ et $k_{app,2}$ les constantes de vitesses mesurées respectivement à pH=5 et pH=3,8. On y associe les concentrations $[H_3O^+]_1$ et $[H_3O^+]_2$ qu'on peut d'ailleurs calculer :

$$[H_3O^+]_1 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [H_3O^+]_2 = 10^{-3,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On obtient ainsi :

$$\begin{cases} k_{app,1} = k[H_3O^+]_1^q \\ k_{app,2} = k[H_3O^+]_2^q \end{cases} \quad \text{soit} \quad \frac{k_{app,1}}{k_{app,2}} = \frac{[H_3O^+]_1^q}{[H_3O^+]_2^q}$$

On en déduit donc :

$$q = \frac{\ln(k_{app,1}) - \ln(k_{app,2})}{\ln([H_3O^+]_1) - \ln([H_3O^+]_2)}$$

Numériquement, on obtient : $q = 1$.

5/ Finalement, on obtient : $k = \frac{k_{app,1}}{[H_3O^+]_1}$, soit numériquement : $k = 1,4 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Exercice 3 : Réaction en phase gazeuse

1/ Le tableau d'avancement de la réaction est le suivant :

	$2 N_2O(g)$	$=$	$2 N_2(g)$	$+$	$O_2(g)$	$ $	n_{tot}
Etat initial	n_0		0		0	$ $	n_0
Etat quelconque	$n_0 - 2\xi$		2ξ		ξ	$ $	$n_0 + \xi$

2/ La loi de vitesse se met sous la forme : $v = k[N_2O]$ car elle est du premier ordre.

D'après la loi des gaz parfaits appliquée à N_2O , on a : $p_{N_2O}V = n_{N_2O}RT$ On peut donc écrire :

$$[N_2O] = \frac{n_{N_2O}}{V} = \frac{p_{N_2O}}{RT}$$

La loi de vitesse se met ainsi sous la forme :

$$v = k \frac{p_{N_2O}}{RT}$$

3/ D'après la définition de la vitesse volumique :

$$v = -\frac{1}{2V} \frac{dn_{N_2O}}{dt} = -\frac{1}{2RT} \frac{dp_{N_2O}}{dt}$$

On obtient donc l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dp_{N_2O}}{dt} + 2kp_{N_2O} = 0$$

La résolution donne, en prenant P_0 comme condition initiale :

$$p_{N_2O}(t) = P_0 e^{-2kt}$$

Or, la loi des gaz parfaits écrite plus haut, peut se décomposer à l'aide du tableau d'avancement comme suit :

$$p_{N_2O}V = (n_0 - 2\xi)RT \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{n_0}{2} - \frac{p_{N_2O}V}{2RT}$$

Ainsi, d'après l'expression obtenue précédemment pour p_{N_2O} :

$$\xi = \frac{n_0}{2} - \frac{P_0V}{RT} e^{-2kt} \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{n_0}{2} (1 - e^{-2kt})$$

4/ Appliquons la loi des gaz parfaits à l'ensemble des gaz :

$$P(t)V = n_{\text{tot}}RT \quad \text{soit, à l'aide du tableau} \quad P(t)V = (n_0 + \xi)RT$$

D'où :

$$P(t) = \frac{n_0}{RTV} + \frac{\xi}{RTV} = P_0 + \frac{\frac{n_0}{2}(1 - e^{-2kt})}{RTV} = P_0 \left(1 + \frac{1 - e^{-2kt}}{2} \right) \quad \text{donc} \quad \boxed{P(t) = P_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}e^{-2kt} \right)}$$

On a donc : $\boxed{A = 3/2}$ et $\boxed{B = 1/2}$.

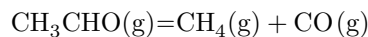
5/ Utilisons la même méthode que celle utilisée pour le temps de demi-réaction dans le cours :

$$P_1 = P(t_1) = P_0(A - Be^{-2kt_1}) \quad \text{soit} \quad k = -\frac{\ln \left(3 - 2\frac{P_1}{P_0} \right)}{2t_1}$$

Soit numériquement : $\boxed{k = 3,02 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}}$

Exercice 4 : Décomposition de l'éthanal

1/ L'équation de réaction est la suivante :



2/ Le tableau d'avancement de la réaction est le suivant (on a ajouté une colonne donnant la quantité de matière d'espèces gazeuses dans le système) :

	$\text{CH}_3\text{CHO(g)}$	$=$	$\text{CH}_4\text{(g)}$	$+$	CO(g)	$ $	$n_{\text{tot,gaz}}$
Etat initial	n_0		0		0		n_0
Etat quelconque	$n_0 - \xi$		ξ		ξ		$n_0 + \xi$

La quantité totale de gaz varie au cours de la transformation car elle dépend de ξ , on peut alors envisager un suivi par mesure de pression. D'après la loi des gaz parfaits :

$$p = \frac{n_{\text{tot,gaz}}RT}{V} = \frac{(n_0 + \xi)RT}{V} = p_0 + \frac{\xi RT}{V}$$

Comme toutes les grandeurs sont connues hormis ξ , mesurer la pression P dans l'enceinte permet de suivre l'avancement de la réaction.

3/ Supposons la réaction d'ordre 2 :

$$v \quad \underbrace{=} \quad -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \quad \underbrace{\text{Loi de vitesse}} \quad k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

Définition de la vitesse

Cela revient alors à :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k$$

En intégrant par rapport au temps, entre les instants 0 et t , on obtient :

$$\int_0^t \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{d\tau} \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} d\tau = \int_0^t -k d\tau$$

Or, $[\text{CH}_3\text{CHO}](0) = \frac{n_0}{V}$ et $[\text{CH}_3\text{CHO}](t) = \frac{n_0 - \xi}{V}$, donc :

$$-\frac{V}{n_0 - \xi} + \frac{V}{n_0} = -kt$$

Cette relation peut alors se réécrire :

$$\frac{V(-n_0 + n_0 - \xi)}{n_0(n_0 - \xi)} = -kt \quad \text{soit} \quad \frac{-\xi}{n_0 - \xi} = \frac{-n_0kt}{V} \tag{1}$$

Or, à l'instant initial $n_0 = \frac{p_0 V}{RT}$ et la pression à l'instant t s'écrit $p(t) = p_0 + \frac{\xi RT}{V}$, donc :

$$\xi = \frac{V}{RT}(p(t) - p_0)$$

En remplaçant dans l'expression (1) obtenue plus haut :

$$\frac{p_0 - p(t)}{2p_0 - p(t)} = -\frac{n_0 k t}{V}$$

Soit :

$$\underbrace{\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}}_{F(t)} = \frac{n_0 k t}{V}$$

On remarque donc que $F(t)$ est proportionnel au temps d'après notre développement. Une réaction d'ordre 2 est donc bien compatible avec le constat expérimental.

- 4/ L'éthanal est limitant donc $\xi_{\max} = n_0$. Le temps de demi-réaction est défini comme le temps pour lequel l'avancement vaut la moitié de l'avancement final :

$$\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_f}{2}$$

Remarque : On suppose ici que la réaction est totale sans autre précision de l'énoncé. On fera ce postulat dans la plupart des cas comme nous l'avons dit en cours. Toutefois, si l'énoncé précise que la réaction n'est pas totale, ξ_f peut être inférieur à ξ_{\max} dans certains exercices.

Ici, la réaction étant totale : $\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_{\max}}{2}$. Ainsi :

$$n_{\text{tot,gaz}}(t_{1/2}) = n_0 + \frac{n_0}{2} = \frac{3n_0}{2} \quad \text{d'où} \quad p(t_{1/2}) = \frac{3p_0}{2}$$

On en déduit, en utilisant l'expression de $F(t)$ obtenue à la question précédente :

$$t_{1/2} = -\frac{V}{n_0 k} \frac{\frac{3}{2}p_0 - p_0}{\frac{3}{2}p_0 - 2p_0} = -\frac{V}{n_0 k} \frac{\frac{1}{2}p_0}{-\frac{1}{2}p_0} \quad \text{soit} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{V}{n_0 k}}$$

- 5/ Si la transformation est réalisée dans un volume $V' = 2V$, alors :

$$\boxed{t'_{1/2} = 2t_{1/2}}$$