

Correction CTM – TD 2

Cinétique chimique

I - Cinétique formelle

Corrigé sommaire. Remarques :

- « Déterminer » implique que la démonstration est à donner dans la réponse ; dans le corrigé, pour faire plus court, les démonstrations n'ont pas toutes été écrites. Elles sont généralement dans le cours.
- « Donner » signifie qu'on peut se contenter de donner les hypothèses ou justifications nécessaires pour conclure et le résultat final. Si aucune explication n'est donnée, le résultat n'est pas accepté.

$$1. \quad \forall t \geq 0, \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k(T)t$$

$$2. \quad \text{À } t = t_1, a(t_1) = 0,80a_0 \text{ d'où } 2k(T)t_1 = \frac{1}{0,80a_0} - \frac{1}{a_0} \text{ et } k(T) = \frac{1}{8,0a_0t_1}.$$

$$\text{A.N. : } k(T) = \frac{1}{8,0 \times 0,20 \text{ mol L}^{-1} \times 30 \text{ min}} = 0,021 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$3. \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k(T)a_0} = 4t_1. \quad \text{A.N. : } t_{\frac{1}{2}} = 4 \times 30 \text{ min} = 1,2 \cdot 10^2 \text{ min.}$$

4. $k(T)$, comme son nom et sa notation l'indiquent, est une constante indépendante des concentrations et ne dépend que de la température. $k(T)$ reste donc inchangée quand on modifie la concentration initiale en A . En revanche, $t_{\frac{1}{2}}$ dépend de a_0 . Selon $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k(T)a_0}$, si a_0 est divisé par 2, le temps de demi-réaction double.

Ce résultat peut également être obtenu par le raisonnement suivant : la réaction est d'ordre 2, donc quand la concentration est doublée, la vitesse est multipliée par 4 (2 au carré) ; en conséquence, consommer deux fois moins de réactif prend deux fois plus de temps.

5. On note $k = k(T)$ et $k' = k(T')$. L'énergie d'activation et le facteur de fréquence sont des grandeurs qui ne dépendent que de la réaction étudiée, pas de la température. On peut donc écrire :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.1)$$

$$k' = Ae^{-\frac{E_a}{RT'}} \quad (1.2)$$

On divise (1.1) par (1.2) pour éliminer A , qu'on ne connaît pas, et on obtient : $\frac{k}{k'} = e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'})}$. On en

$$\text{déduit que } E_a = R \frac{TT'}{T' - T} \ln \left(\frac{k'}{k} \right).$$

$$\text{A.N. : } E_a = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{293 \text{ K} \times 373 \text{ K}}{373 \text{ K} - 293 \text{ K}} \times \ln \left(\frac{0,10 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{0,021 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}} \right) = 17,8 \text{ kJ mol}^{-1} = 18 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

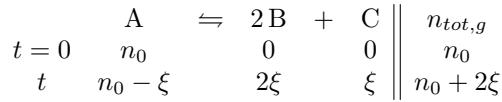
Il est recommandé de vérifier le signe et l'homogénéité de l'expression trouvée avant de faire l'application numérique.

6. Par analogie avec la question précédente, on peut écrire : $\frac{k''}{k'} = e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'})}$. On en déduit que

$$\frac{1}{T''} = \frac{1}{T'} + \frac{R \ln \left(\frac{k'}{k''} \right)}{E_a} \quad \text{ou encore} \quad T'' = \frac{1}{\frac{1}{T'} + \frac{R \ln \left(\frac{k'}{k''} \right)}{E_a}} \quad (\text{les deux réponses sont acceptées}).$$

$$\text{A.N. : } T'' = \frac{1}{\frac{1}{373 \text{ K}} + \frac{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol} \times \ln \left(\frac{1}{10} \right)}{17,8 \text{ kJ mol}^{-1}}} = 62 \cdot 10^1 \text{ K.}$$

II - Décomposition d'un peroxyde en phase gazeuse



1. La réaction est d'ordre 1 par rapport à A dont le coefficient stœchiométrique est 1, donc $\forall t, k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$ et $\forall t \geq 0, [A](t) = [A]_0 e^{-kt}$. D'autre part, $[A]_0 = \frac{n_0}{V}$ donc $\boxed{\forall t \geq 0, [A](t) = \frac{n_0}{V} e^{-kt}}$.

P_0 est la pression initiale du système donc $P_0 = P(t=0) = n_{tot,g} \frac{RT}{V}$.

Or, à $t=0, n_{tot,g}(t=0) = n_A + n_B + n_C = n_0$ donc $P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$. On en déduit, $\forall t \geq 0, [A](t) = \frac{P_0}{RT} e^{-kt}$.

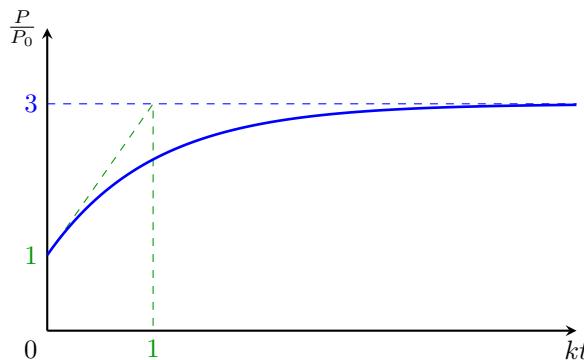
Or, $P_A = n_A \frac{RT}{V} = [A]RT$ donc, finalement, $\boxed{\forall t \geq 0, P_A(t) = P_0 e^{-kt}}$.

2. $P_B = n_B \frac{RT}{V}$ or $n_B = 2\xi = 2(n_0 - n_A)$ donc $\boxed{P_B = 2(n_0 - n_A) \frac{RT}{V} = 2(P_0 - P_A)}$. De même, on trouve

$$\boxed{P_C = (n_0 - n_A) \frac{RT}{V} = (P_0 - P_A)}.$$

3. On a $P = P_A + P_B + P_C$ donc $\boxed{P = 3P_0 - 2P_0 e^{-kt} = P_0(3 - 2e^{-kt})}$.

4. On peut représenter directement $P(t)$ ou bien, par exemple, $\frac{P}{P_0} = 3 - 2e^{-kt}$ en fonction de kt . Cela a l'avantage de ne manipuler que des grandeurs dites « réduites » qui sont sans dimension et permettent de représenter l'évolution de $P(t)$ de façon indépendante de P_0 et de k . On a alors $\frac{P}{P_0}(t=0) = 1$ et $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{P}{P_0} = 3$.



Remarque : bien que la question ne soit pas posée, il est toujours utile de faire apparaître graphiquement le fait que, pour un ordre 1, la tangente à l'origine coupe la valeur asymptotique finale après une durée $\Delta t = \frac{1}{k}$. Par ailleurs, la démonstration de ce résultat peut tout à fait être demandée en devoirs ou aux concours.

5. On a $\forall t \geq 0, [A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ et $[A](t_{\frac{1}{2}}) \equiv \frac{[A]_0}{2}$ puisque A est le seul réactif. D'où $\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}}$.

6. On note $t^* = 50 \text{ min}$ et $P^* = P(t^*)$. On a : $P^* = P_0(3 - 2e^{-kt^*})$ et donc $\boxed{k = \frac{1}{t^*} \ln \left(\frac{2}{3 - \frac{P^*}{P_0}} \right)}$. A.N.

$$k = \frac{1}{50 \text{ min}} \times \ln \left(\frac{2}{3 - \frac{431 \text{ hPa}}{250 \text{ hPa}}} \right) = 8,99 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Il est recommandé de vérifier le signe et l'homogénéité de l'expression trouvée avant de faire l'application numérique.

7. A.N : $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{8,99 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 77,1 \text{ min} = 77 \text{ min}$.

8. On note $P_1 = P(t_1)$. En réutilisant le résultat de la question 6., on trouve rapidement : $\boxed{t_1 = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{2}{3 - \frac{P_1}{P_0}} \right)}$.

$$\text{A.N. : } t_1 = \frac{1}{8,99 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \times \ln \left(\frac{2}{3 - \frac{600 \text{ hPa}}{250 \text{ hPa}}} \right) = 134 \text{ min} = 13 \cdot 10^1 \text{ min}.$$

III - Énergie d'activation

- On lit dans le premier tableau que l'unité de k est $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Cela signifie que la dimension de k est $\text{C}^{-1}\text{T}^{-1}$, si on note C la dimension d'une concentration. Pour une réaction qui admet un ordre, et si on note p et q les ordres partiels par rapport respectivement à NO_2 et CO , alors $\dim(k) \equiv \text{C}^{1-(p+q)}\text{T}^{-1}$. On en déduit que l'ordre global de réaction est $p + q = 2$.
- Selon la loi semi-empirique d'Arrhénius, on peut écrire

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

où E_a est l'énergie molaire d'activation, A le facteur de fréquence, R la constante des gaz parfaits et T la température thermodynamique exprimée en kelvins. Si on prend le logarithme népérien de l'expression précédente, on trouve :

$$\ln(k(T)) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A)$$

La modélisation affine de l'évolution de la constante de vitesse proposée dans le cahier de laboratoire est de la forme :

$$\ln k = a \frac{1}{T} + b$$

Par identification, on trouve

$$a = -\frac{E_a}{R} \quad \text{ou encore} \quad [E_a = -Ra]$$

$$\text{A.N. : } E_a = (-8) \times (-16 \cdot 10^3) = 1,28 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 1,28 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Remarques :

- l'ordre de grandeur d'une énergie molaire d'activation (quelques dizaines ou centaines de kilojoules par mole) est bien respectée ;
- E_a n'est pas une énergie, mais une énergie *molaire*.

- $E_a = -Ra$ donc en termes d'incertitude-type $u(E_a) = E_a \sqrt{\left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(a)}{a}\right)^2}$ or R n'est pas une grandeur mesurée mais une valeur numérique supposée connue, on a donc $u(R) = 0$. On en déduit : $u(E_a) = E_a \left(\frac{u(a)}{|a|}\right)$. Or $\frac{E_a}{|a|} = R$ d'où $u(E_a) = Ru(a)$.

De même, en termes d'incertitude-élargie : $\Delta E_a = R\Delta a$ avec $\Delta a = m a$. Finalement :

$$[\Delta E_a = R m u(a)] = 8 \times 3 \times 4 \cdot 10^2 = 9,6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Cette incertitude-élargie porte sur les centaines de joules par mole. On écrit donc la valeur numérique de E_a de façon que son dernier chiffre porte également sur les centaines de joules par mole : $E_a = 128,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Finalement :

$$[E_a = (128,0 \pm 9,8) \text{ kJ mol}^{-1}]$$

- Selon la loi d'Arrhénius et le modèle affine proposé, on a $b = \ln(A)$ ce qui permet de mesurer A grâce à

$$[A = e^b]$$

IV - Spectrophotométrie

Pour poser les notations utiles, on dresse un tableau d'avancement en concentrations :

	MnO_4^-	alcène	\rightleftharpoons	MnO_n	produits	absorbance
$t = 0$	c_0	large excès		0	0	$A_0 = \varepsilon_1 L c_0$
t	c_1	—		$c_0 - c_1$?	$A_t = \varepsilon_1 L c_1 + \varepsilon_2 L (c_0 - c_1)$
$t \rightarrow \infty$	0	—		c_0	?	$A_\infty = \varepsilon_2 L c_0$

1. La réaction admet un ordre, et la vitesse suit une loi de Van't Hoff, donc

$$\forall t, v = k(T)[\text{MnO}_4^-][\text{alcène}]$$

On travaille avec un large excès d'alcène par rapport au permanganate, donc $\forall t, [\text{alcène}] \gg [\text{MnO}_4^-]$. Il y a donc dégénérescence d'ordre et on a $\forall t, [\text{alcène}] \approx [\text{alcène}]_0$ d'où :

$$\forall t, v = k(T)[\text{MnO}_4^-][\text{alcène}] \approx k(T)[\text{alcène}]_0[\text{MnO}_4^-]$$

On note $k_{app} = k(T)[\text{alcène}]_0$ et on a finalement :

$$\forall t, v = -\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} \approx k_{app}[\text{MnO}_4^-]$$

Cette équation se résout en :

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]} = k_{app} dt \quad \text{soit} \quad \int_{[\text{MnO}_4^-](t=0)}^{[\text{MnO}_4^-](t)} -\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]} = \int_0^t k_{app} dt$$

$$\boxed{\forall t \geq 0, \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]_0}{[\text{MnO}_4^-]} \right) = \ln \left(\frac{c_0}{c_1} \right) = k_{app}t}$$

D'autre part, compte tenu du fait que seuls MnO_4^- et MnO_n absorbent à la longueur d'onde de travail, on a : $A_0 = \varepsilon_1 L c_0$, $A_t = \varepsilon_1 L c_1 + \varepsilon_2 L (c_0 - c_1)$ et $A_\infty = \varepsilon_2 L c_0$. Pour répondre à la question posée, il faut exprimer $\frac{c_0}{c_1}$ en fonction des absorbances et donc éliminer les termes $\varepsilon_1 L$ et $\varepsilon_2 L$.

- on remarque que $\varepsilon_1 L = \frac{A_0}{c_0}$ et $\varepsilon_2 L = \frac{A_\infty}{c_0}$;
- on en déduit : $A_t = \frac{A_0 c_1}{c_0} + \frac{A_\infty}{c_0} (c_0 - c_1) = A_0 \frac{c_1}{c_0} + A_\infty - A_\infty \frac{c_1}{c_0} = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \frac{c_1}{c_0}$
- finalement $\frac{c_1}{c_0} = \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$ et donc $\frac{c_0}{c_1} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}$.

La fonction recherchée est donc $\boxed{Y = \ln \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right)}$ puisque son tracé en fonction du temps est une droite passant par l'origine de pente k_{app} .

$$2. \text{ Par lecture graphique : } k_{app} = \frac{\Delta Y}{\Delta t} = \frac{(10 + \frac{2}{7}) - (4 + \frac{3}{7})}{9 \text{ s} - 4 \text{ s}} = 1,2 \text{ s}^{-1}.$$

V - Décomposition de l'éthanal

On commence par dresser le tableau d'avancement

	A	\rightleftharpoons	B	+	C	$n_{tot,g}$
$t = 0$	n_0		0		0	n_0
t	$n_0 - \xi$		ξ		ξ	$n_0 + \xi$

1. Par définition $r = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$. Le mélange gazeux étant un gaz parfait, on peut par ailleurs écrire

$$PV = n_{tot,g} RT = (n_0 + \xi) RT \text{ et donc } \frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt}. \text{ Finalement } \boxed{r(t) = \frac{1}{RT} \frac{dP}{dt}}.$$

$$2. P(t) = n_{tot,g} \frac{RT}{V} = (n_0 + \xi) \frac{RT}{V} = (2n_0 - n_A) \frac{RT}{V}.$$

En remarquant que $P_A = n_A \frac{RT}{V}$ et que $P(t=0) = n_{tot,g}(t=0) \frac{RT}{V} = n_0 \frac{RT}{V}$, on trouve $\boxed{[A] = \frac{2P_0 - P}{RT}}$.

3. On a $r = k[A]^q$. Pour déterminer q , on peut tracer la courbe représentative de $\ln(r)$ en fonction de $\ln([A])$, dont q est la pente. On obtient les valeurs de r grâce à la réponse à la question 1. et à l'approximation différentielle de la dérivée de la pression proposée dans l'énoncé. On obtient les valeurs de $[A]$, grâce à la question 2. (et à une gestion rigoureuse des unités du système international...).

Le tableau de valeurs et la courbe sont donnés en Annexes. Remarque : en Annexes, la courbe tracée est $\ln \left(\frac{r}{r_0} \right) = f \left(\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) \right)$ pour satisfaire aux exigences d'homogénéité, mais ce n'est pas requis pour trouver la bonne valeur. La régression linéaire détermine une pente égale à 2,05. On retient comme valeur approchée : $q \approx 2$. Il faudra valider cette valeur grâce à la méthode intégrale.

4. On peut utiliser par exemple le fait que, à $t = 0$: $k = \frac{r(t=0)}{[A]_0^2}$. On évalue grâce aux données en Annexes : $r(t=0) = 9,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $[A]_0 = 4,55 \text{ mol m}^{-3}$ (attention aux unités!). D'où $k = 4,52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
5. L'ordre supposé est $q = 2$. Si l'ordre est égal à 2, alors on devrait avoir $\forall t \geq 0$, $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k(T)t$ et la courbe $\frac{1}{[A]} = f(t)$ serait alors une droite. On trace cette courbe. On s'aperçoit qu'il s'agit d'une droite aux incertitudes expérimentales près, l'ordre $q = 2$ est donc validé expérimentalement.
6. On peut calculer le temps de demi réaction $\tau_{\frac{1}{2}}$, en appliquant qu'à l'ordre 2, $\boxed{\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}}$.

$$\text{A.N. : } \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4,52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 4,55 \text{ mol m}^{-3}} = 4,85 \cdot 10^3 \text{ s} = 81 \text{ min.}$$

Il est vivement recommandé de vérifier ce résultat par une lecture graphique. Pour cela, il faut déterminer l'abscisse pour laquelle l'ordonnée est égale à $\frac{2}{[A]_0}$. (Il faut prolonger les axes de la courbe fournie en Annexes, le point recherché étant en dehors du tracé.)

Annexes

t (min)	0,00	4,00	9,00	14,0	20,0	26,5	34,0	42,5	53,0
P (hPa)	283	297	312	326	340	354	368	382	397
$P-P_0$ (hPa)	0	14	29	43	57	71	85	99	114
$(P(t_2)-P(t_1))/(t_2-t_1)=RTv(t)$ (hPa/min)	3,50	3,00	2,80	2,33	2,15	1,87	1,65	1,43	-
$(P(t_2)-P(t_1))/(t_2-t_1)=RTv(t)$ (Pa/s)	5,833333333	5,00	4,666666667	3,888888889	3,58974359	3,111111111	2,745098039	2,380952381	-
$2P_0-P$ (hPa)	283	269	254	240	226	212	198	184	169
$2P_0-P$ (Pa)	2,83E+04	2,69E+04	2,54E+04	2,40E+04	2,26E+04	2,12E+04	1,98E+04	1,84E+04	1,69E+04
$\ln(2P_0-P)-\ln(P_0)$	0,00	-0,050735518	-0,108112631	-0,164807974	-0,224911898	-0,288860623	-0,357179867	-0,43051114	
$\ln(v(t))-\ln(v_0)$	0,00	-0,15415068	-0,223143551	-0,405465108	-0,485507816	-0,628608659	-0,753771802	-0,90	
Pente de régression $y=f(x)$	2,047961796								
Coefficient de régression	0,9942								

t (min)	0,00	4,00	9,00	14,0	20,0	26,5	34,0	42,5	53,0
$1/[A]=RT/(2P_0-P)$ (m ³ /mol)	2,20E-01	2,32E-01	2,45E-01	2,60E-01	2,76E-01	2,94E-01	3,15E-01	3,39E-01	3,69E-01
Pente de régression linéaire de $1/[A]=f(t)$	0,00278								
Coefficient de régression	1,0								

