CTM – TD 2

Cinétique chimique

Méthodes, compétences et savoirs-faire

1 - Cahier d'entraînement

Fiche d'entraînement n°24 – Cinétique chimique

I - Cinétique formelle

À la température $T = 20\,°\mathrm{C}$, on envisage la réaction isochore en solution aqueuse diluée suivante :

$$2\,\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C}$$

On suppose que cette réaction admet un ordre global égal à 2. La concentration $[\mathrm{A}](t)$ sera notée $a(t)$, et la concentration initiale $[\mathrm{A}](t=0)$ sera notée a_0.

1. Déterminer l'expression littérale de $a(t)$ ($a = [\mathrm{A}]$ sera donc exprimé en fonction de a_0, k et t).

Nous avons initialement $a_0 = 0{,}20\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$. Au bout d'un temps $t_1 = 30\,\mathrm{min}$, $20\,\%$ du réactif A ont disparu.

2. Déterminer l'expression littérale de la constante de vitesse k à la température de l'expérience en fonction de t_1 et a_0. Faire l'application numérique et donner la valeur de k (unité demandée : $\mathrm{Lmol^{-1}min^{-1}}$).
3. En déduire la valeur du temps de demi réaction $t_{\frac{1}{2}}$ (que l'on exprimera en minutes).
4. Que deviennent respectivement k et $t_{\frac{1}{2}}$ si l'on divise la concentration initiale par 2 ?

La même expérience étant réalisée à la température $T' = 373\,\mathrm{K}$, la constante de vitesse augmente et prend une nouvelle valeur $k' = 0{,}10\,\mathrm{Lmol^{-1}min^{-1}}$.

5. Calculer l'énergie molaire d'activation E_a de la réaction (on donnera d'abord une expression littérale puis l'application numérique).
6. À quelle température T'' faut-il réaliser l'expérience pour que la nouvelle constante de vitesse de réaction soit 10 fois plus grande que k' ?

II - Décomposition d'un peroxyde en phase gazeuse

On considère, en phase gazeuse, la décomposition du peroxyde de ditertiobutyle :

$$(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3} \longrightarrow 2\,\mathrm{CH_3-CO-CH_3} + \mathrm{C_2H_6}$$

Une masse déterminée de réactif (peroxyde) est enfermée à température T constante dans un réacteur isochore (volume noté V) et on suit les variations de la pression en fonction du temps.
Pour simplifier nous écrirons la réaction

$$\mathrm{A} \longrightarrow 2\,\mathrm{B} + \mathrm{C}$$

avec $n_{A0} = n_0$; $n_{B0} = n_{C0} = 0$

1. Sachant que la réaction est d'ordre un (constante cinétique notée k), démontrer l'expression de $[\mathrm{A}](t)$ en fonction de n_0, V, k, t, puis celle de $P_A(t)$ (pression partielle en A) en fonction de P_0 (pression initiale du système), k, t.
2. Exprimer P_B (pression partielle en B) en fonction de P_A et P_0 puis P_C (pression partielle en C) en fonction de P_A et P_0.
3. Déterminer la relation entre P, P_A et P_0 et en déduire l'expression temporelle $P(t)$ de la pression du système au cours de la réaction.
4. Représenter l'allure de la courbe de $P = f(t)$.

5. Démontrer l'expression de $t_{\frac{1}{2}}$.
6. Calculer la valeur de k (en $\min^{-1}$) sachant que l'on a :

t (min)	0	50
P (hPa)	250	431

7. En déduire la valeur numérique de $t_{\frac{1}{2}}$.
8. Application : déterminer à quel instant t_1 , la pression du système sera égale à $P_1 = 600\,\text{hPa}$.

III - Énergie d'activation

Dans un cahier de laboratoire, on trouve des résultats concernant la détermination à différentes températures T de la constante de vitesse k de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, modélisée par l'équation-bilan suivante :

$$NO_2\,(g) + CO\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + NO\,(g)$$

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

T (K)	600	650	700	750	800
k (L.mol^{-1}.s^{-1})	0,028	0,18	1,4	5,0	23

Est également consignée une modélisation affine de la relation entre ces données sous la forme $\ln k = a\,\frac{1}{T} + b$, avec les résultats suivants :

a	-16.10^3
b	23
Incertitude-type sur a	4.10^2
Incertitude-type sur b	0,63
Coefficient de détermination r^2	0,9978
Nombre de degrés de liberté	3

Malheureusement, l'interprétation des ces données n'a pas été consignée dans le cahier de laboratoire...

1. Quel est l'ordre de la réaction ? Justifier.
2. Grâce aux résultats de la modélisation, déterminer une estimation de l'énergie d'activation de la réaction étudiée.
3. Pour la détermination des incertitudes, une table de Student nous indique que, pour un niveau de confiance de 95 % et 3 degrés de liberté, on a un facteur d'élargissement $m \approx 3$. En déduire l'incertitude élargie sur l'énergie d'activation.
4. Écrire le résultat de la mesure de l'énergie d'activation.
5. Que nous permet de connaître le coefficient b ?

On donne : $R = 8{,}31\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$

IV - Spectrophotométrie

On étudie l'oxydation d'un alcène par le permanganate dilué MnO_4^- en milieu tampon ($\text{pH} = 6,8$) à 25 °C.

$$MnO_4^- + \text{alcène} \xrightarrow{k} MnO_n + \text{produit}$$

On considère que la réaction est quasi-totale et que tous les constituants physico-chimiques sont des solutés en solution aqueuse. On suit grâce à un spectrophotomètre UV-visible la disparition de MnO_4^- en mesurant l'absorbance de la solution A à $\lambda = 526\,\text{nm}$. À cette longueur d'onde, absorbent le permanganate ainsi que son produit de réduction noté MnO_n.

Loi : Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une espèce chimique est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot C$$

où L est la longueur du trajet parcouru par le rayonnement, C la concentration de l'espèce chimique et ε le coefficient d'extinction molaire.

On appelle L la longueur de la cuve, ε_1 le coefficient d'extinction molaire à $\lambda = 526\,\text{nm}$ du permanganate et ε_2 celui de son produit.

1. Déterminer A_0, A_t et A_∞ les absorbances initiale, courante à l'instant t et finale en fonction de c_0 et c_t, les concentrations initiale et courante en permanganate, ε_1, ε_2 et L.
2. On travaille avec un large excès d'alcène vis-à-vis de MnO_4^-. Dans l'hypothèse où la loi de vitesse est une loi de Van't Hoff [1], quelle fonction Y de A_0, A_t et A_∞ doit-on tracer pour déduire la constante apparente de vitesse ?
3. Lecture graphique : la courbe représentative de Y en fonction du temps est donnée à la figure 1.1. En déduire la valeur de la constante apparente.

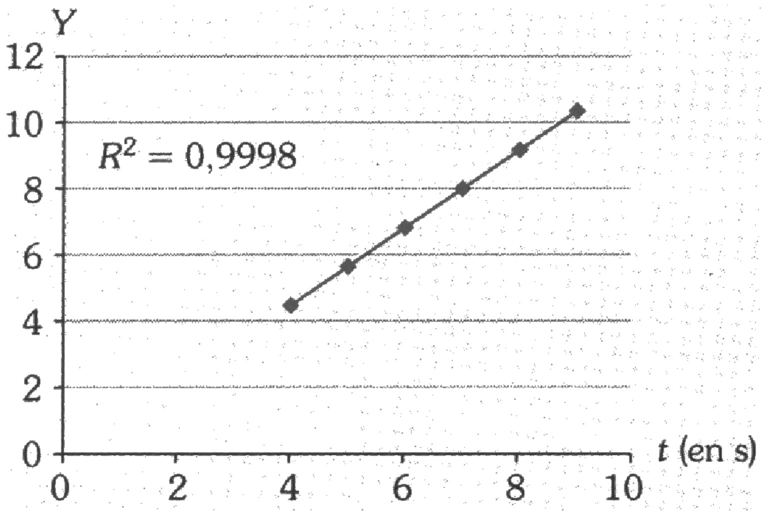

FIGURE 1.1 – Courbe représentative de Y en fonction du temps.

V - Décomposition de l'éthanal

Dans un réacteur de volume V constant, on introduit de l'éthanal pur qui se décompose suivant la réaction totale en phase vapeur :

$$CH_3CHO_{(g)} \longrightarrow CH_{4\,(g)} + CO_{(g)}$$

que l'on notera pour simplifier en

$$A \longrightarrow B + C$$

Les gaz A, B et C peuvent être considérés comme parfaits. On donne $R = 8{,}31\,\text{J}\,\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$. La pression totale du mélange gazeux, dont la température est maintenue à 477 °C, est notée P. On note P_A, P_B et P_C les pressions partielles des gaz A, B et C.
On prend : $[\text{B}]_0 = 0$ et $[C]_0 = 0$ et on pose $P_{A0} = P_0$.

1. Exprimer la vitesse volumique de réaction $r(t)$ en fonction de $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}$.
2. Exprimer [A] en fonction de P_0, $P(t)$, R et T.

   Pour étudier la cinétique on mesure, à différents instants t, la pression totale P dans le réacteur, à l'aide d'un manomètre. On cherche à déterminer l'ordre de la réaction.

1. Une cinétique chimique suit une loi de Van't Hoff si les ordres partiels des réactifs sont égaux à leurs coefficients stœchiométriques.

Les résultats expérimentaux sont les suivants : (lire la suite avant de compléter le tableau)

t (min)	0,00	4,00	9,00	14,0	20	26,5	34,0	42,5	53,0
P (hPa)	283	297	312	326	340	354	368	382	397
$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}$ (Pa.s^{-1})									N.A.
$2\,P_0 - P$ (Pa)									

Méthode différentielle

3. Déterminer par une **méthode graphique** l'ordre de la réaction en traçant la courbe :

$$\ln(r) = f(\ln([\mathrm{A}])$$

Pour cela on utilisera le tableau et on approximera la dérivée de P en fonction du temps par :

$$P'(t_i) = \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right)_{(t=t_i)} \approx \frac{P(t_{i+1}) - P(t_i)}{t_{i+1} - t_i}$$

4. Déduire également de l'étude précédente une valeur de la constante de vitesse k.

Méthode intégrale

5. Montrer par une **méthode graphique** que l'ordre de la réaction est bien celui déterminé grâce à la méthode précédente. On pourra prendre des barres d'erreur à ± 5 %.
6. Calculer le temps de demi réaction $\tau_{1/2}$.