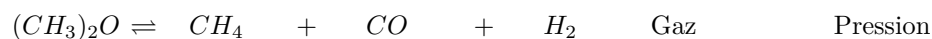


Correction du TD Chimie - Cinétique Chimique

I - Mesures de paramètres caractéristiques



E.I.	C_0	0	0	0	C_0	$P_0 = C_0 RT$
E.interm.	$C_0 - x$	x	x	x	$C_0 + 2x$	$P = P_0 + 2x RT$

Le tableau d'avancement fournit alors

$$x = \frac{P - P_0}{2RT}$$

La réaction étant d'ordre un, on a

$$C(t) = C_0 e^{-kt} = \frac{P_0}{RT} e^{-kt}$$

de plus,

$$C(t) = C_0 - x = \frac{P_0}{RT} - \frac{P - P_0}{2RT} = \frac{3P_0 - P}{2RT}$$

Au total,

$$\frac{P_0}{RT} e^{-kt} = \frac{3P_0 - P}{2RT}$$

conduit à

$$e^{-kt} = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{P(t)}{P_0} \right)$$

Application numérique : $k = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 510 \text{ s}$

II - Ordre global d'une réaction



E.I.	C_0	C_0	0	0	$2C_0$
E.interm.	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	x	$2C_0$
E.F.	$2C_0/3$	$2C_0/3$	$C_0/3$	$C_0/3$	$2C_0$

On note p_1 l'ordre partiel de CH_3I et p_2 celui de HI , l'ordre global sera $p = p_1 + p_2$. On a alors

$$v = \frac{d[CH_4]}{dt} = k(C_0 - x)^{p_1} \cdot (C_0 - x)^{p_2} = k(C_0 - x)^p$$

Or $P_0 = 2C_0 RT$, donc

$$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{P_0}{2RT} - x \right)^p$$

L'allure inversement proportionnelle à la concentration permet « d'intuiter » l'ordre 2, ce qui aurait pu être notre idée à cause de Van't Hoff. Un ordre deux suit la loi

$$\frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} = kt$$

Si $x = \frac{C_0}{3}$, on obtient

$$k\tau = \frac{1}{2C_0} = \frac{RT}{P_0}$$

On trace donc τ en fonction de $1/P_0$, en mettant P_0 en Pascal pour respecter les unités légales! On obtient un coefficient de régression de 99,9%, c'est bon! La pente vaut environ $1,9.10^7$, et théoriquement RT/k , soit

$$k = 2,4.10^{-4} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$$

III - Dismutation des ions hypochlorite

La loi étant du second ordre, on a d'après le cours par intégration

$$v = \frac{dx}{dt} = k [ClO^-]^2 = k (C_0 - x)^2$$

soit

$$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C_0} = kt$$

Si $C(t_0) = 0,7C_0$ (disparition de 30% des ions ClO^-), on a

$$\frac{1}{C_0} \left(\frac{1}{0,7} - 1 \right) = kt_0$$

Application numérique :

$$t_0 = 1400 \text{ s} = 23 \text{ mn}$$

Or

$$k_1 = A e^{-E_a/RT_1} \quad \text{et} \quad k_2 = A e^{-E_a/RT_2}$$

soit

$$k_2 = \left(k_1 e^{E_a/RT_1} \right) e^{-E_a/RT_2} = k_1 e^{E_a/R(1/T_1 - 1/T_2)} = 7,7.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$$

Ouf, cette valeur est bien supérieure à k_1 , la vitesse est donc bien supérieure après augmentation de la température. On a alors

$$t'_0 = 560 \text{ s} = 9 \text{ mn } 20$$

IV - Décomposition du chlorure de benzenediazonium

Le diazote étant le seul corps gazeux, on a

$$P(t) = \frac{n_{H_2}(t)}{V(t) RT} = \frac{x(t)}{V(t)} RT$$

c'est-à-dire

$$V(t) = \frac{RT}{P(t)} x(t)$$

À pression constante, suivre V permet de suivre $x(t)$. Si la réaction est du premier ordre, on a

$$x(t) = n_0 (1 - e^{-kt})$$

soit

$$V(t) = \frac{RT}{P} n_0 (1 - e^{-kt})$$

qui conduit à
$$V_{\infty} = \frac{RTn_0}{P}$$

et ainsi à
$$V(t) = V_{\infty} (1 - e^{-kt})$$

On constate alors que
$$\ln \left(1 - \frac{V(t)}{V_{\infty}} \right) = -kt$$

Une régression linéaire entre la terme de gauche et le temps conduit à un excellent taux de régression ($r = 99,99\ldots\%$, c'est excellent), dont la pente donne $-k$ soit

$$k = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mn} \quad \text{et} \quad t_{\frac{1}{2}} = 4 \text{ h}30$$

V - Mécanisme réactionnel

Cette réaction n'est pas élémentaire puisqu'elle est de moléularité quatre. Les données permettent de dire que la seconde réaction impose sa cinétique à la réaction, qui est donc celle qui donne la vitesse de la réaction, soit

$$v = v_2 = k_1 [N_2O_2] [H_2]$$

Or, on peut écrire grâce à la première réaction que

$$K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

équilibre rapide et donc qui permet à cette relation d'être toujours vérifiée. On obtient finalement

$$v = Kk_1 [NO]^2 [H_2]$$

Cette relation n'est pas de Van't Hoff puisque l'ordre partiel par rapport au dihydrogène est de 1 et non de 2.

VI - Décomposition de l'ozone

L'oxygène monoatomique joue le rôle d'intermédiaire réactionnel. L'ozone et le dioxygène apparaissant trois fois chacun dans le mécanisme réactionnel, on choisit indifféremment l'un des deux pour exprimer la vitesse de réaction.

$$v = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{3} (v_1 - v_{-1} + 2v_2)$$

Le principe de Bodenstein permet d'écrire également

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

soit d'une part

$$v = v_2 = k_2 [O_3] [O]$$

et d'autre part

$$k_1 [O_3] - k_{-1} [O_2][O] - k_2 [O_3] [O] = 0$$

soit

$$[O] = \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

et finalement

$$v = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

VII - Cinétique formelle

On commence comme d'habitude par un tableau d'avancement

	A	$+$	B	\rightleftharpoons	C
E.I.	a		a		0
E.F.	$a - x$		$a - x$		x

Ainsi,

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] - k_-[C]$$

soit

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 - k_-x$$

À l'infini, la dérivée est nulle, et on a

$$k(a - x_\infty)^2 - k_-x_\infty = 0$$

soit

$$\boxed{\frac{x_\infty}{(a - x_\infty)^2} = \frac{k}{k_-}}$$

On peut alors écrire successivement

$$\frac{dx}{dt} = k \left((a - x)^2 - \frac{(a - x_\infty)^2}{x_\infty} x \right)$$

et, en séparant les variables,

$$kt = \int \frac{dx}{(a - x)^2 - \frac{(a - x_\infty)^2}{x_\infty} x}$$

Il faut alors décomposer en éléments simples, en remarquant que

$$(a - x)^2 - \frac{(a - x_\infty)^2}{x_\infty} x = (x - x_\infty) \times \left(x - \frac{a^2}{x_\infty} \right)$$

soit

$$kt = \int \frac{dx}{(x - x_\infty) \times \left(x - \frac{a^2}{x_\infty} \right)}$$

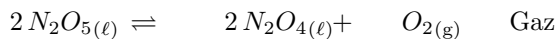
puis

$$kt = \frac{x_\infty}{a^2 - x_\infty^2} \left(\int \frac{dx}{x - a^2/x_\infty} - \int \frac{dx}{x - x_\infty} \right)$$

et enfin

$$\boxed{kt = \frac{x_\infty}{a^2 - x_\infty^2} \ln \left(\frac{x_\infty (a^2/x_\infty - x)}{a^2 (x_\infty - x)} \right)}$$

VIII - Décomposition du premier ordre



E.I.	n_0	0	0	0
E.interm.	$n_0 - 2x$	$2x$	x	x

Le volume de dioxygène dégagé vaut donc $V = \frac{xRT}{P_0}$. Mais ici c'est le volume qui varie ! Ce n'est pas le cadre du cours, en revanche on peut regarder N_2O_5 et N_2O_4 qui sont en solution, et on obtient

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[N_2O_4]}{dt} = k[N_2O_5]$$

soit
$$\frac{dx}{dt} = k(n_0 - 2x)$$

et donc

$$x(t) = \frac{n_0}{2} (1 - e^{-2kt})$$

Par conséquent, on a

$$V(t) = \frac{RTn_0}{2P_0} (1 - e^{-2kt})$$

qui conduit à

$$\frac{V(t_1)}{V(t_2)} = \frac{1 - e^{-2kt_1}}{1 - e^{-2kt_2}}$$

Si $t_2 = \infty$, cela donne

$$\frac{V(t_1)}{V_\infty} = 1 - e^{-2kt_1}$$

et enfin

$$k = \frac{1}{2t_1} \ln \left(\frac{1}{1 - V(t_1)/V_\infty} \right) = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$$

soit

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = 70 \text{ mn}$$

IX - Réduction du mercure

Vu en cours.

X - Pyrolyse du 2,2-diméthylpropane



E.I.	a	0	0	a	$P_0 = aRT/V$
E.interm.	$a - x$	x	x	$a + x$	$P = P_0 + xRT/V$

Avec température et volume constants, on a

$$x = \frac{P - P_0}{RT} V \text{ qui est une fonction affine de la pression.}$$

On peut donc suivre l'avancement en suivant la pression totale.

Par définition, on a

$$v_0 = k[N_0]^n = k \left(\frac{a}{V} \right)^n = - \frac{d[N]}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{RT} \frac{dP(t)}{dt} \Big|_{t=0}$$

On a donc

$$\ln \left[\frac{dP(t)}{dt} \right]_{t=0} = \ln \left(\frac{RTk}{V^n} \right) + n \ln a$$

soit

$$\ln \left[\frac{dP(t)}{dt} \right]_{t=0} = \ln \left(\frac{RTk}{V^n} \right) + n \ln \left(\frac{P_0 V}{RT} \right)$$

et

$$\ln \left[\frac{dP(t)}{dt} \right]_{t=0} = \ln \left(\frac{k}{(RT)^{n-1}} \right) + n \ln P_0$$

Le tracé de ce nuage de points permet d'obtenir à un coefficient de régression de 99,96%, ce qui est excellent et compatible avec la loi proposée. La pente obtenue donne

$$n = \frac{3}{2}$$

La seconde expérience permet de trouver A et E . En effet, la vitesse initiale donne accès à $k(\theta)$ car

$$k(\theta) = \frac{v_0}{[N]_0^{3/2}}$$

On trace alors $\ln k$ en fonction de $1/T$ puisque la loi d'Arrhénius donne

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Le coefficient de régression vaut 99,99...%, c'est parfait! On a finalement $\ln A = 22,11$ soit $A = 4.10^9$ S.I. et $E/R = 25000$ soit $E = 206$ kJ.mol⁻¹.

XI - Dissociation de l'iodure d'hydrogène

Soulignons tout d'abord que, d'après l'énoncé, x est la quantité de HI dissous, et d'après le tableau $x_\infty = 0,2$.



E.I.	1	0	0
E.interm.	$1 - x$	$x/2$	$x/2$
E.F.	$1 - x_\infty$	$x_\infty/2$	$x_\infty/2$

À l'infini, le régime permanent est atteint, et on a

$$0 = k_1[HI]^2 - k_2[I_2][H_2] = k_1 \left(\frac{1 - x_\infty}{V} \right)^2 - k_2 \left(\frac{x_\infty}{2V} \right)^2$$

qui fournit

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{4(1 - x_\infty)^2} = 1,56.10^{-2}$$

On retrouve quasiment alors la même chose qu'à l'exercice de cinétoque formelle. On peut écrire en effet successivement

$$v = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(x/2)}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dx}{dt} = k_1[HI]^2 - k_2[I_2][H_2]$$

par suite

$$\frac{1}{2V} \frac{dx}{dt} = k_1 \left(\frac{1 - x}{V} \right)^2 - k_2 \left(\frac{x}{2V} \right)^2$$

et en simplifiant
$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_1}{V}(1-x)^2 - \frac{2k_1x^2}{V} \left(\frac{1-x_\infty}{x_\infty} \right)^2$$

puis
$$\frac{2k_1}{V} dt = \frac{dx}{(1-x)^2 - x^2 \left(\frac{1-x_\infty}{x_\infty} \right)^2}$$

autrement dit
$$\frac{2k_1}{V} dt = \frac{dx}{(1-x)^2 - \frac{x^2}{4K}} = \frac{dx}{(1-Ax).(1+Bx)}$$

ce qui correspond à l'énoncé lorsque

$$A = 1 + \frac{1}{2\sqrt{K}} \quad B = \frac{1}{2\sqrt{K}} - 1 \quad C = \frac{2k_1}{V}$$

L'intégration conduit alors à

$$Ct = \frac{1}{A+B} \left[\ln \left(\frac{1+Bx}{1-Ax} \right) \right]_0^x \Rightarrow (A+B)Ct = \ln \left(\frac{1+Bx}{1-Ax} \right)$$

Application numérique : $A = 5$, $B = 3$, $C = 2k_1/V$, soit numériquement

$$8Ct = \ln \left(\frac{1+3x}{1-5x} \right)$$

et la régression entre ces deux termes donne ($r=99,999\%$...) :

$$k_1 = 5,4.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L.mn}^{-1}$$

et avec K

$$k_2 = 3,5.10^{-1} \text{ mol}^{-1}.\text{L.mn}^{-1}$$