

CINÉTIQUE CHIMIQUE - PRINCIPES GÉNÉRAUX - corrigé des exercices

I. Pressions partielles et ordre d'une réaction

1. • La réaction peut être notée plus simplement : $A \rightarrow 2 B + C$. L'évolution de cette réaction, en phase gazeuse, dans un réacteur fermé à volume et températures constants, peut être suivie par des mesures de pression.

• Posons par exemple :

à $t = 0$:	$n_A = n_0$	$n_B = 0$	$n_C = 0$	$n = n_0$
à $t > 0$:	$n_A = n_0 - \xi$	$n_B = 2\xi$	$n_C = \xi$	$n = n_0 + 2\xi$

On peut alors exprimer la pression à partir des "pressions partielles" exercées par les différents composés : $p = \frac{nRT}{V}$ avec : $n = \sum n_i$, d'où : $p = \sum p_i$ avec : $p_i = \frac{n_i RT}{V}$.

• On obtient ainsi : $\frac{p_A}{n_0 - \xi} = \frac{p_B}{2\xi} = \frac{p_C}{\xi} = \frac{p}{n_0 + 2\xi} = \frac{p_0}{n_0} = \frac{RT}{V}$, puis : $p = (n_0 + 2\xi) \frac{RT}{V}$ et $p^* = 2RT x^*$

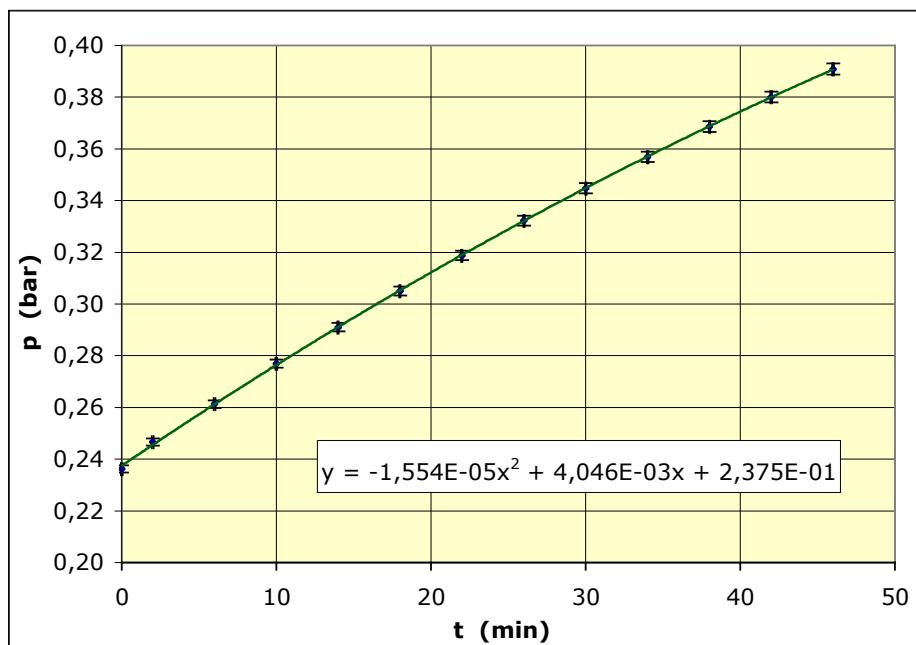
donc finalement : $v = x^* = \frac{p^*}{2RT}$.

• La vitesse volumique initiale peut être calculée en première approximation sur le premier intervalle de temps du tableau :

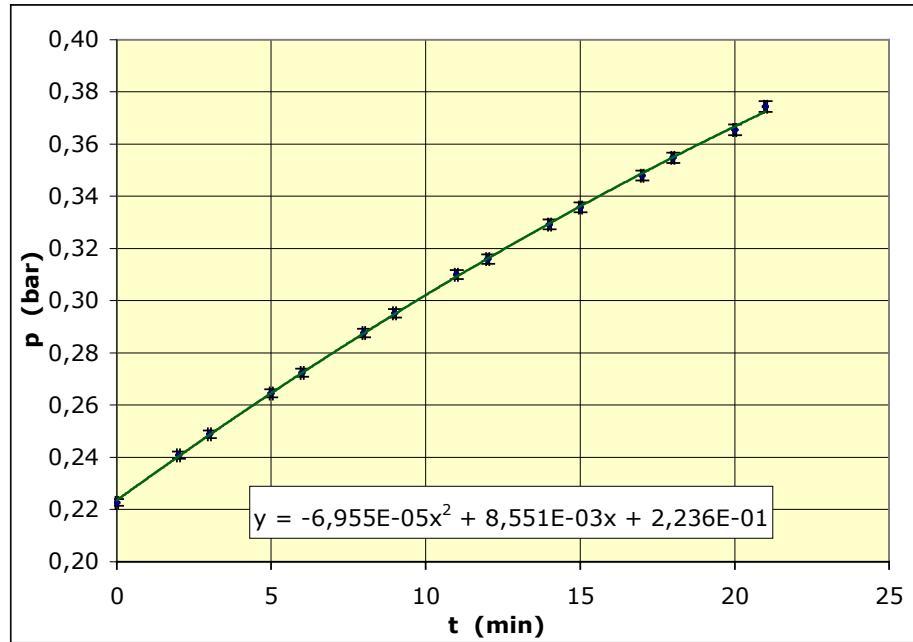
$$v = \frac{p^*}{2RT} \approx \frac{1}{2RT} \frac{\Delta p}{\Delta t} = 1,24 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ pour } 147 \text{ } ^\circ\text{C} ;$$

$$v = \frac{p^*}{2RT} \approx \frac{1}{2RT} \frac{\Delta p}{\Delta t} = 2,13 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ pour } 155 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

• En seconde approximation, on peut par exemple utiliser une méthode graphique : tracer la courbe d'évolution de la pression, tracer la tangente à l'origine des abscisses et calculer sa pente... On peut aussi ajuster une fonction "empirique" pour représenter les données par une expression algébrique :



À $147 \text{ } ^\circ\text{C}$, on obtient ainsi une bonne représentation avec un polynôme : $p(t) = p_0 + p_1 t + p_2 t^2$ où : $p_0 = 23750 \pm 60 \text{ Pa}$; $p_1 = 405 \pm 6 \text{ Pa}.\text{min}^{-1}$; $p_2 = -1,55 \pm 0,12 \text{ Pa}.\text{min}^{-2}$.



De même à 155 °C : $p_0 = 22360 \pm 120$ Pa ; $p_1 = 855 \pm 23$ Pa.min⁻¹ ; $p_2 = -6,96 \pm 0,98$ Pa.min⁻².

• La vitesse volumique initiale peut se déduire de l'expression algébrique : $v(0) = \frac{p^*(0)}{2RT} \approx \frac{p_1}{2RT}$:

$$v = 0,965 \pm 0,025 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ pour } 147 \text{ } ^\circ\text{C} ;$$

$$v = 1,99 \pm 0,07 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ pour } 155 \text{ } ^\circ\text{C} ;$$

valeurs qui sont notablement différentes, et certainement plus précises que les précédentes (sur un petit intervalle, le calcul de la vitesse est très perturbé par les incertitudes de mesure).

• Les vitesses volumiques aux instants $t = 10 ; 20 ; 30$ min à 147 °C peuvent être calculées de façon

analogue ($v(t) = \frac{p^*(t)}{2RT} \approx \frac{p_1 + 2p_2t}{2RT}$) ; on obtient respectivement : 0,891 ; 0,818 ; 0,744 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

• De même aux instants $t = 5 ; 10 ; 15$ min à 155 °C : 1,83 ; 1,68 ; 1,52 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

2. • La concentration de A est : $[A] = \frac{p_A}{RT}$; mais en utilisant la proportionnalité :

$$\frac{p_A}{n_0 - \xi} = \frac{p}{n_0 + 2\xi} = \frac{p_0}{n_0} = \frac{3p_0 - p}{2n_0 - 2\xi}$$

$$\text{on déduit que : } p_A = \frac{3p_0 - p}{2} \text{ et } [A] = \frac{3p_0 - p}{2RT}.$$

• Les concentrations aux instants $t = 0 ; 10 ; 20 ; 30$ min à 147 °C peuvent alors être calculées de façon analogue aux vitesses ; on obtient respectivement : 6,80 ; 6,25 ; 5,74 ; 5,27 mmol.L⁻¹.

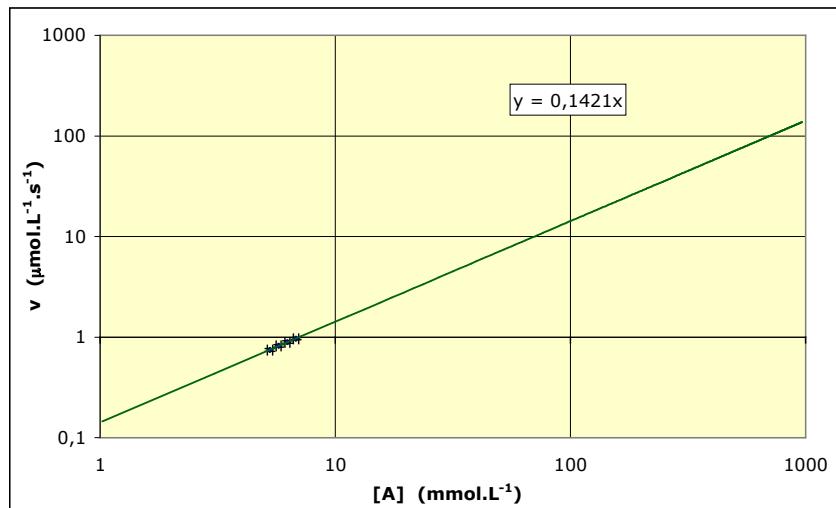
• De même pour les concentrations aux instants $t = 0 ; 5 ; 10 ; 15$ min à 155 °C, on obtient respectivement : 6,29 ; 5,72 ; 5,19 ; 4,71 mmol.L⁻¹.

• L'ordre de la réaction, si elle en a un, correspond à la pente α de la droite obtenue pour la représentation : $\log(v) = \log(k) + \alpha \log([A])$.

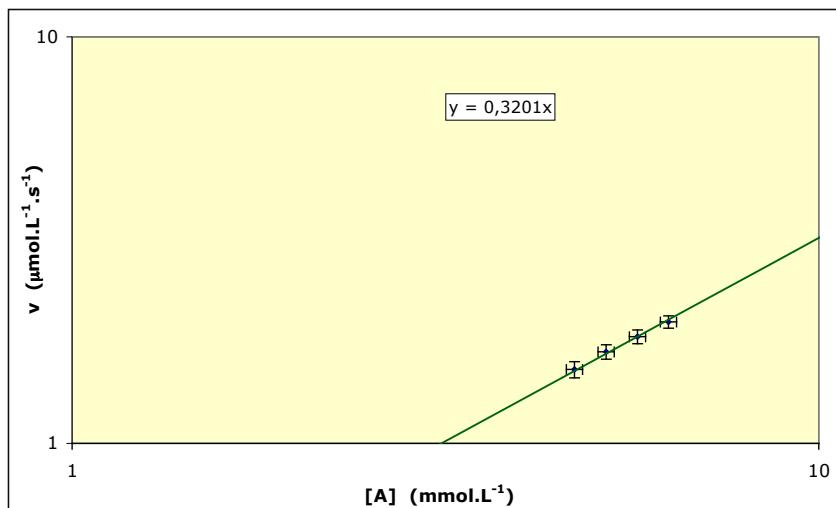
◊ remarque : en pratique, il est généralement plus aisé de représenter v en fonction de $[A]$ en échelles logarithmiques plutôt que de passer par un calcul des logarithmes.

• On obtient ainsi : $\alpha = 1,02 \pm 0,02$ à 147 °C ; $\alpha = 0,92 \pm 0,19$ à 155 °C ; résultats tout à fait compatibles avec un ordre $\alpha = 1$.

• En ajustant ensuite la constante k de la loi de vitesse : $v = k [A]$, pour un ordre $\alpha = 1$ (imposé), on obtient : $k = 142 \pm 3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 147 °C (avec une vue d'ensemble montrant l'extrapolation pour $a(A) = 1$, c'est-à-dire $[A] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) :



On obtient de même : $k = 320 \pm 8 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 155°C (avec dans ce cas un agrandissement pour montrer l'alignement des points) :



- On ne peut pas prouver que la loi d'Arrhenius ($k(T) = k_0 e^{-E_a/RT}$) est vérifiée si on dispose uniquement de deux valeurs de k en fonction de la température ; par contre on peut en déduire l'énergie d'activation si on suppose que cette loi est vérifiée : $E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \approx 152 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II. Ordre d'une réaction

Si la cinétique a des ordres partiels α et β par rapport à A et B, la vitesse de réaction peut s'écrire :

$v = k \cdot [A]^\alpha [B]^\beta = -\frac{[A]^\bullet}{2}$. Or les vitesses v_1 et v_2 correspondent à $[B]_1 = [B]_2$ donc : $\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)^\alpha$ et $\alpha = \frac{\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\ln\left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)} = 2,00$. La cinétique est donc d'ordre 2 par rapport à A.

• Pour une vitesse $v = k \cdot [A]^2[B]^\beta$ on peut utiliser par exemple : $\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_1} \right)^2 \left(\frac{[B]_3}{[B]_1} \right)^\beta$ ce qui donne

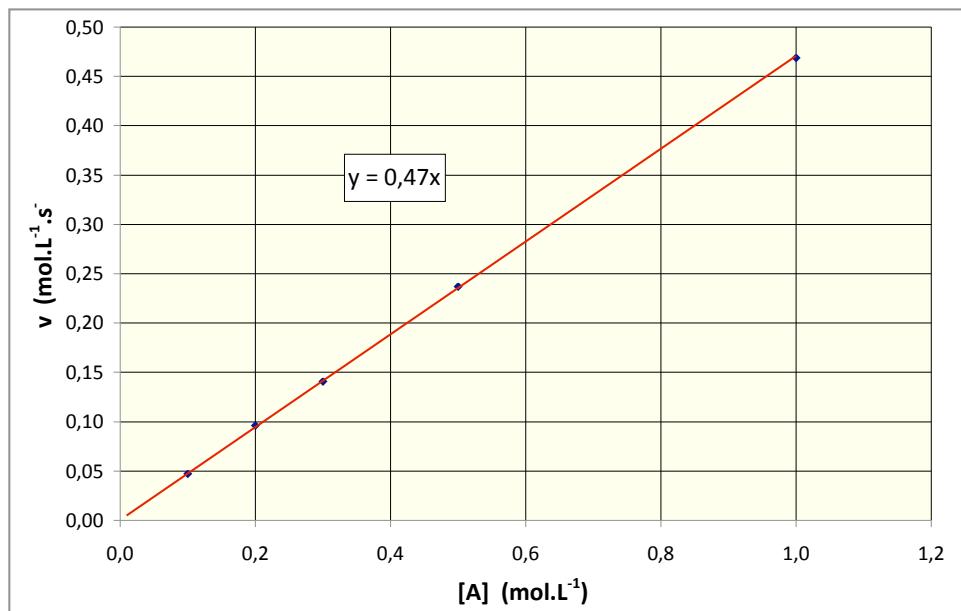
$$\text{l'ordre de la cinétique par rapport à B : } \beta = \frac{\ln\left(\frac{v_3}{v_1}\right) - 2 \ln\left(\frac{[A]_3}{[A]_1}\right)}{\ln\left(\frac{[B]_3}{[B]_1}\right)} = 1,00.$$

◊ remarque : on peut vérifier qu'on obtient le même résultat en comparant v_1 et v_4 , ce qui tend à confirmer que la cinétique correspond à des ordres partiels en A et B.

• La constante de vitesse peut alors être calculée à partir de l'une quelconque des vitesses indiquées (puisque elles sont cohérentes avec l'hypothèse sur les ordres partiels) ; de $v = k \cdot [A]^2[B]$ on peut déduire : $k = \frac{v_4}{[A]_4^2[B]_4} = 240 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

III. Loi cinétique d'une réaction

1. • Le tableau semble montrer que la vitesse varie proportionnellement à [A], on peut vérifier par un graphique simple.

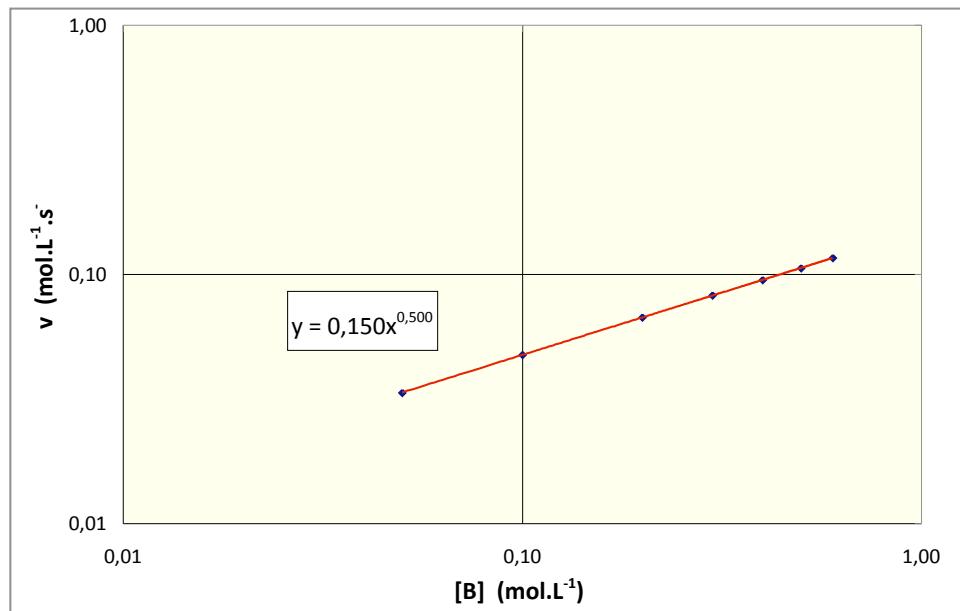


Ceci correspond à un ordre 1 par rapport au réactif A.

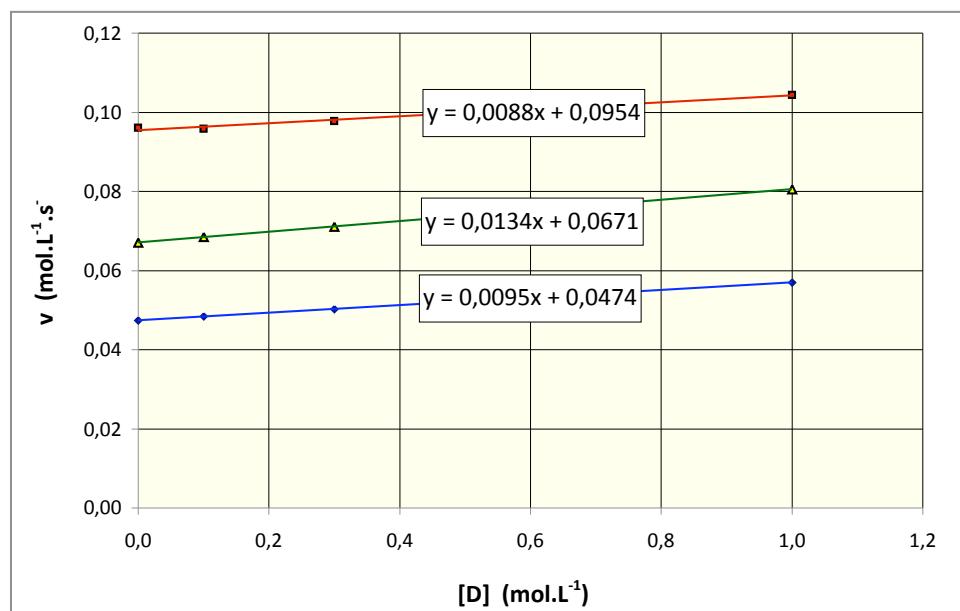
2.a. • Le tableau ne suggérant pas de comportement évident, on utilise un graphique en échelles logarithmique ; il montre que la vitesse varie proportionnellement à $\sqrt{[B]}$ (ordre $\frac{1}{2}$ par rapport au réactif B).

2.b. • Ceci peut se résumer par une loi cinétique de la forme : $v = k \cdot [A] \sqrt{[B]}$ avec $k = 1,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (dans la loi précédente, la constante est : $k \cdot [A] = 0,150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

◊ remarque : si on raisonne avec les activités chimiques, l'unité de la constante k est la même que celle de la vitesse v.



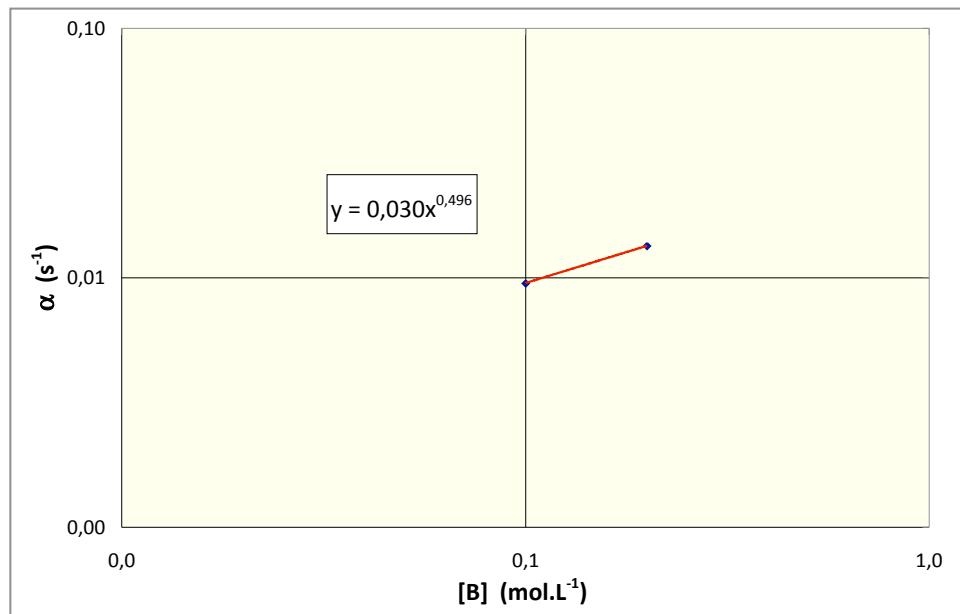
3. • Le tableau semble clairement montrer que le produit C n'a aucune influence sur la cinétique.
 • Il semble par ailleurs montrer que la vitesse varie de façon affine en fonction de [D], on peut vérifier par un graphique simple. Ceci correspond à un effet d'autocatalyse par l'espèce D formée lors de la réaction.



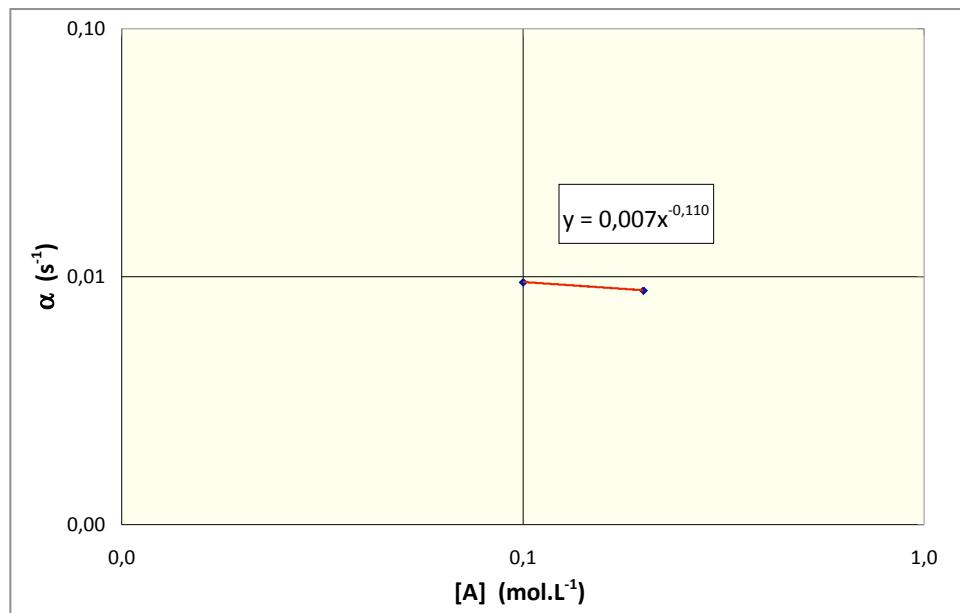
- On peut alors étudier l'influence des concentrations de A et B sur le coefficient de pente :

[A] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,20	0,10
[B] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,10	0,20
$\alpha = \frac{dv}{d[D]} (s^{-1})$	0,0095	0,0088	0,0134

- On peut remarquer que la dépendance principale est par rapport à [B] ; elle semble tout à fait compatible avec un ordre partiel $\frac{1}{2}$ déterminé précédemment.



- La dépendance par rapport à [A] est faible, donc sa détermination est sujette à caution. Elle semblerait pouvoir suggérer un ordre partiel -0,1 mais, compte tenu des incertitudes expérimentales, ce résultat est compatible avec zéro.



- Ceci conduit donc à proposer une loi cinétique somme de deux termes : le premier décrivant un mécanisme sans catalyse $v' = k[A]\sqrt{[B]}$; le deuxième décrivant le mécanisme catalysé $v'' = k_c[D]\sqrt{[B]}$ avec $k_c = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (constante dans la loi sur [B]).

- L'ensemble peut aussi s'écrire sous la forme $v = k\sqrt{[B]} ([A] + k'[D])$ avec $k' = \frac{k_c}{k} = 0,020$. Pour préciser ce résultat, il faudrait refaire une série de mesures avec des valeurs différentes de [A].

IV. Loi cinétique d'une réaction

- À suivre...

V. Énergie d'activation

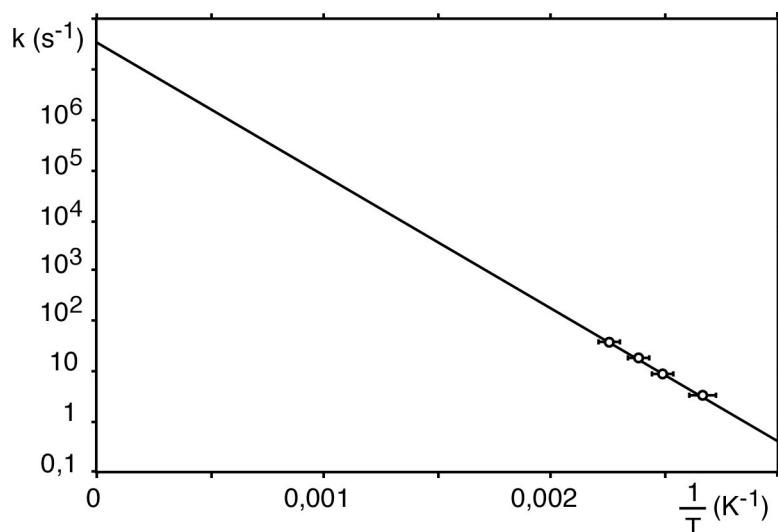
a) Pour la réaction : $A \rightarrow B + C$, la loi d'ordre un est : $v = k.[A]$ donc à l'instant initial : $v_0 = k.[A]_0$.

• La loi d'Arrhenius s'écrit : $k(T) = k_0 e^{-E_a/RT}$ donc en échelle logarithmique : $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}$. Pour

tester la loi, on calcule aux différentes températures $k(T) = \frac{v_0}{[A]_0}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ puis on les représente en diagramme logarithmique :

$\frac{1}{T} (K^{-1})$	$2,667 \cdot 10^{-3}$	$2,499 \cdot 10^{-3}$	$2,390 \cdot 10^{-3}$	$2,256 \cdot 10^{-3}$
$k (s^{-1})$	3,25	9,0	18	39

• La courbe obtenue est une droite, donc la loi d'Arrhenius est vérifiée :



b) Le facteur de fréquence est l'ordonnée à l'origine de la droite : $k_0 = (35 \pm 20) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$; l'énergie d'activation se déduit de la pente de la droite ($-\frac{E_a}{R}$) : $E_a = 50,4 \pm 3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

◊ remarque : compte tenu du domaine de températures très limité dans lequel les mesures sont effectuées, le facteur de fréquence n'est connu que très approximativement.