

# 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  $p^* = 2RT x^*$

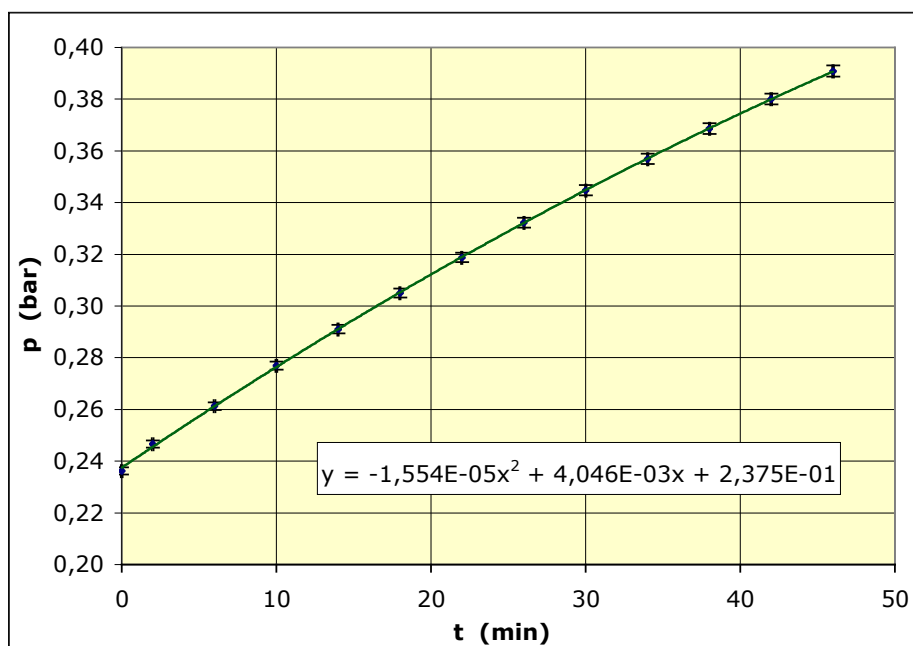
donc finalement :  $v = x^* = \frac{p^*}{2RT}$ .

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

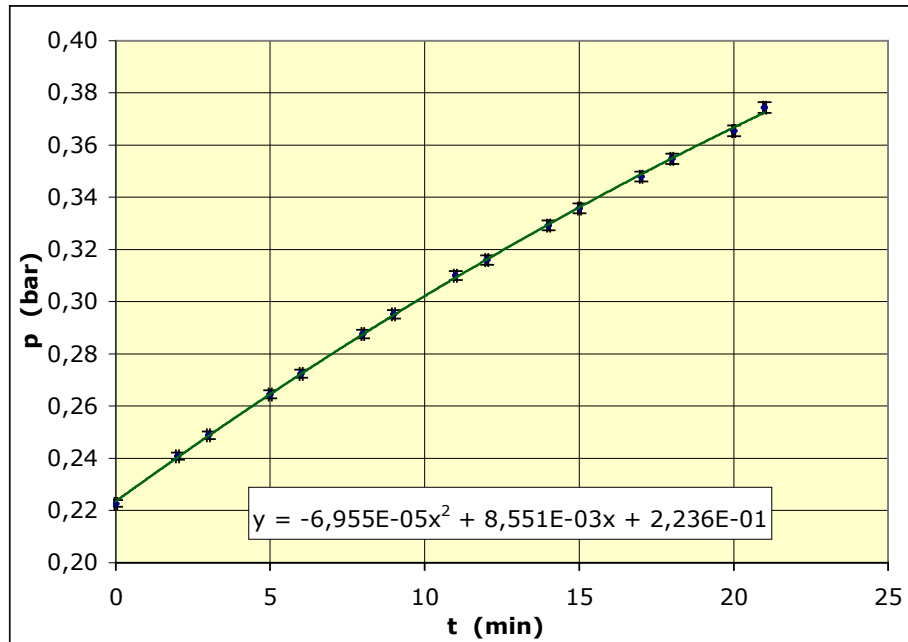
$$v = \frac{p^*}{2RT} \approx \frac{1}{2RT} \frac{\Delta p}{\Delta t} = 1,24 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ pour } 147^\circ\text{C} ;$$

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

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



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

- 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 ( $v(t) = \frac{p'(t)}{2RT} \approx \frac{p_1 + 2p_2 t}{2RT}$ ) ; 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 :  $1,83$  ;  $1,68$  ;  $1,52$   $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

- 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<sup>-1</sup>.

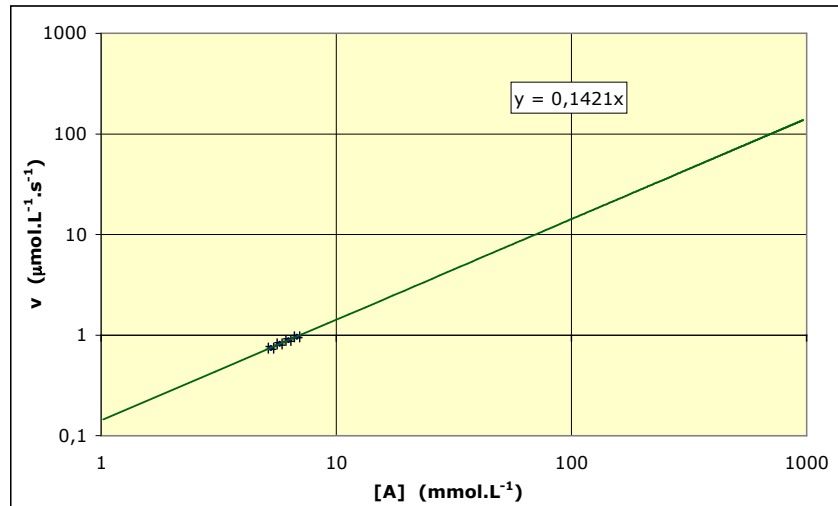
- De même pour les concentrations aux instants  $t = 0$  ;  $5$  ;  $10$  ;  $15$  min à 155 °C, on obtient respectivement :  $6,29$  ;  $5,72$  ;  $5,19$  ;  $4,71$  mmol.L<sup>-1</sup>.

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

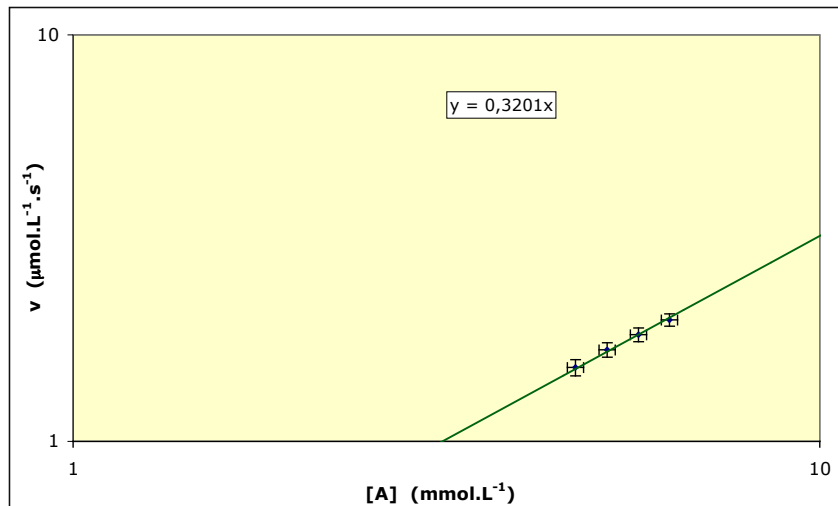
♦ remarque : en pratique, il est généralement plus aisé de représenter  $v$  en fonction de  $[A]$  en échelles logarithmiques plutôt que de passer par un calcul des logarithmes.

- 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 :  $k = 142 \pm 3$   $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à 147 °C (avec une vue d'ensemble montrant l'extrapolation pour  $a(A) = 1$ , c'est-à-dire  $[A] = 1$  mol.L<sup>-1</sup>) :



On obtient de même :  $k = 320 \pm 8 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à  $155^\circ\text{C}$  (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 :  $E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \approx 152 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## II. Ordre d'une réaction

• Si la cinétique a des ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport à A et B, la vitesse de réaction peut s'écrire :

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

• Pour une vitesse  $v = k.[A]^2[B]^\beta$  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

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

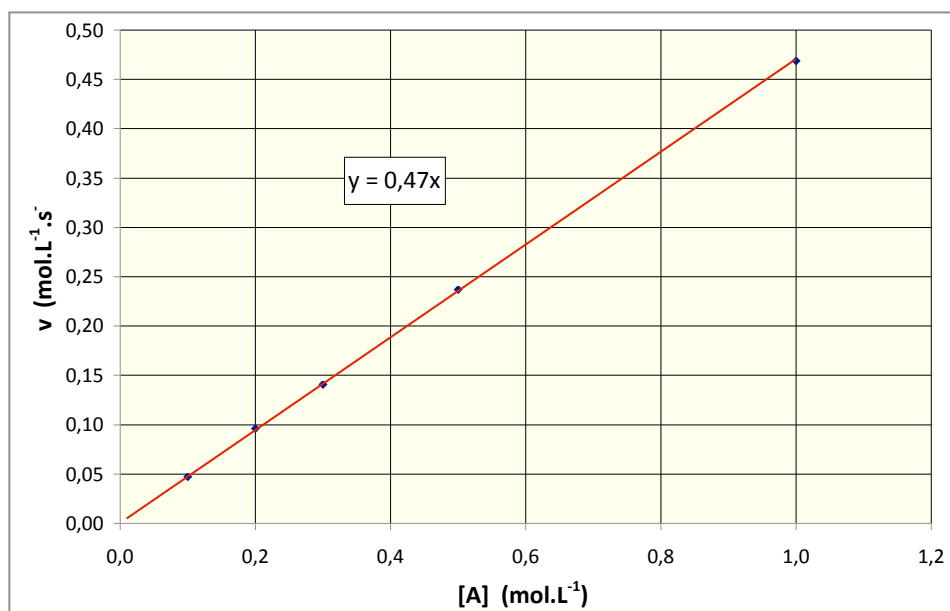
♦ remarque : on peut vérifier qu'on obtient le même résultat en comparant  $v_1$  et  $v_4$ , ce qui tend à confirmer que la cinétique correspond à des ordres partiels en A et B.

• La constante de vitesse peut alors être calculée à partir de l'une quelconque des vitesses indiquées (puisqu'elles sont cohérentes avec l'hypothèse sur les ordres partiels) ; de  $v = k.[A]^2[B]$  on peut déduire :

$$k = \frac{v_4}{[A]_4^2[B]_4} = 240 \text{ mol}^{-2}.\text{L}^2.\text{s}^{-1}.$$

### 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.

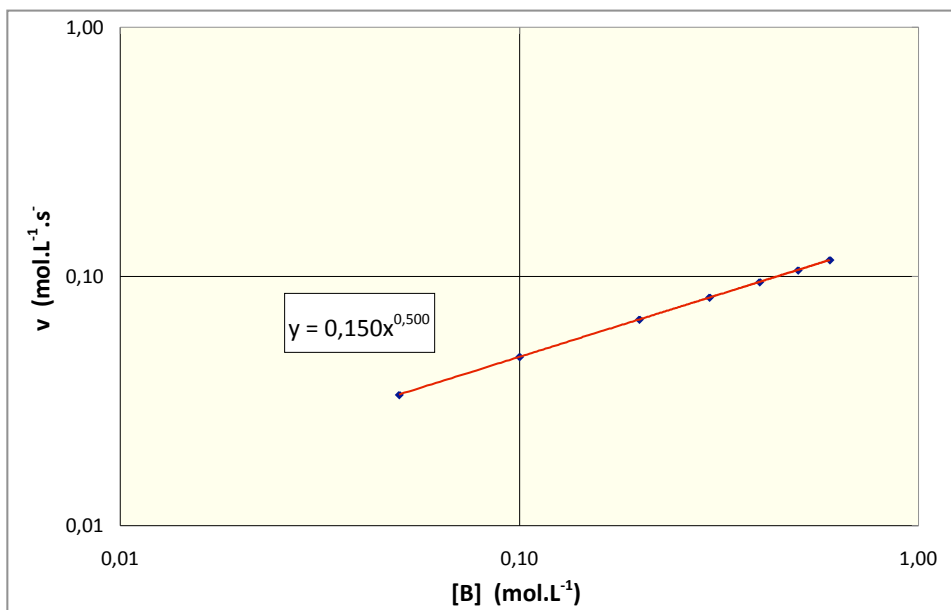


Ceci correspond à un ordre 1 par rapport au réactif A.

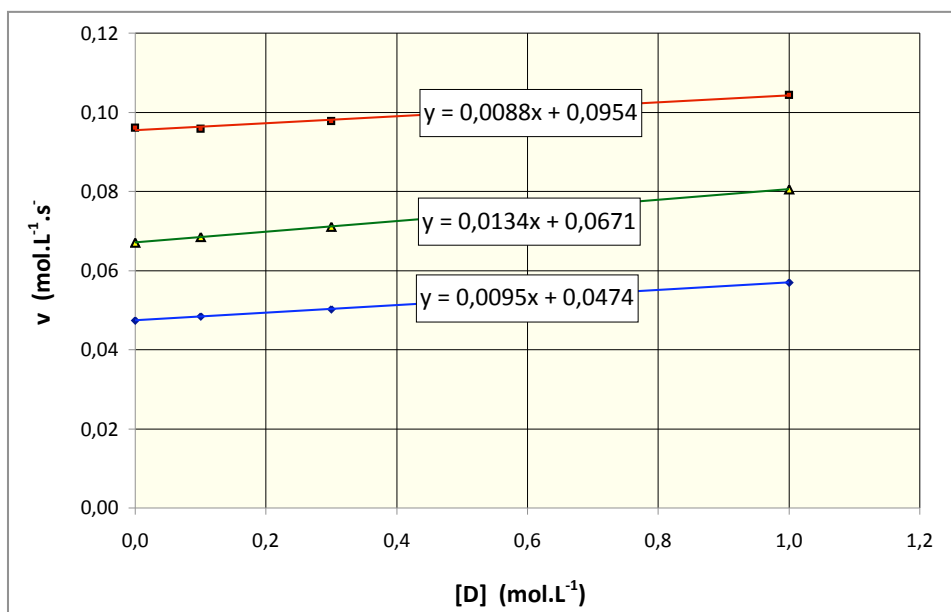
2.a. • Le tableau ne suggérant pas de comportement évident, on utilise un graphique en échelles logarithmique ; il montre que la vitesse varie proportionnellement à  $\sqrt{[B]}$  (ordre  $\frac{1}{2}$  par rapport au réactif B).

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

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



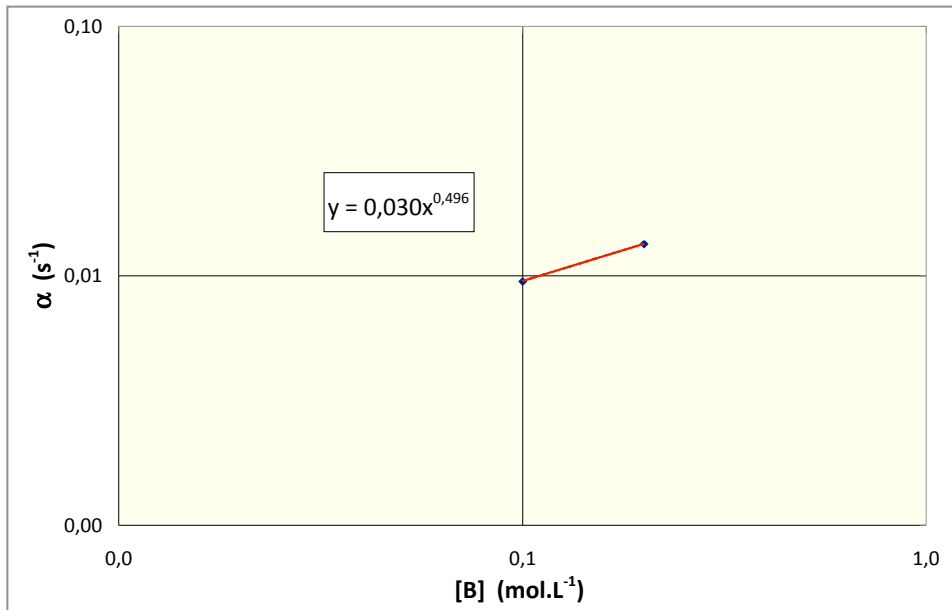
- 3.
- Le tableau semble clairement montrer que le produit C n'a aucune influence sur la cinétique.
  - Il semble par ailleurs montrer que la vitesse varie de façon affine en fonction de  $[D]$ , on peut vérifier par un graphique simple. Ceci correspond à un effet d'autocatalyse par l'espèce D formée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



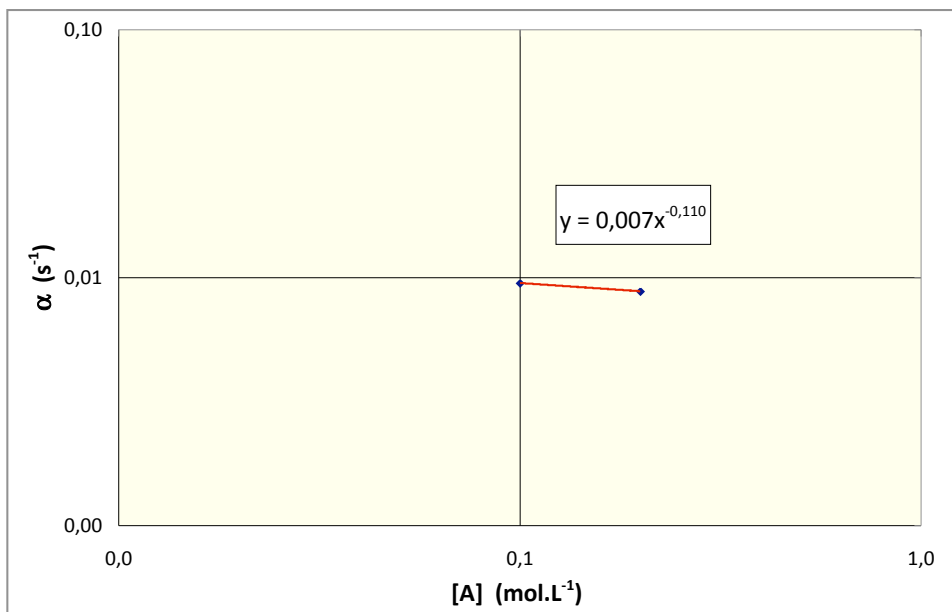
- On peut alors étudier l'influence des concentrations de A et B sur le coefficient de pente :

$[A]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,10	0,20	0,10
$[B]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,10	0,10	0,20
$\alpha = \frac{dv}{d[D]}$ (s <sup>-1</sup> )	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

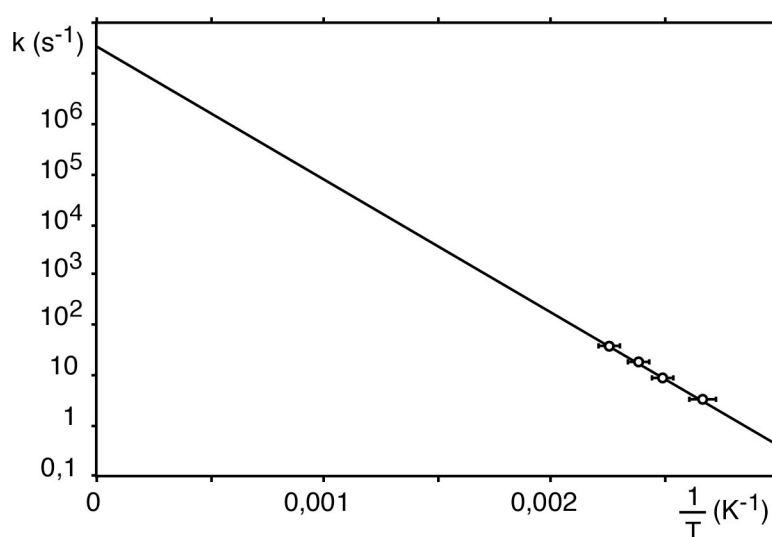
a) Pour la réaction :  $A \rightarrow B + C$ , la loi d'ordre un est :  $v = k.[A]$  donc à l'instant initial :  $v_0 = k.[A]_0$ .

• 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 :

$\frac{1}{T} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$2,667 \cdot 10^{-3}$	$2,499 \cdot 10^{-3}$	$2,390 \cdot 10^{-3}$	$2,256 \cdot 10^{-3}$
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	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.