Interrogation écrite de chimie

Corrigé

Jeudi
17 octobre 2019

On considère une réaction d'équation :

$$2A + B = C + 2D$$

… où A, B, C et D désignent des constituants physicochimiques.

Cette réaction est la seule à se dérouler, dans un réacteur fermé à volume et température constants.

On note $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations de A et de B apportées respectivement à $t = 0$.

1) Définition de la vitesse de réaction

Donner la définition de la vitesse de la réaction à partir de la grandeur $\frac{d[A]}{dt}$:

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

2) Loi de vitesse de réaction

Dans le cas où la réaction admet un ordre, donner l'expression de la loi de de vitesse en concentrations :

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Que sont, dans cette loi, les ordres « partiels » ? À quel ensemble de nombres appartiennent-ils ?

Il s'agit des nombres α et β, qui sont des rationnels positifs ($\in \mathbb{Q}_+$).

Qu'est-ce que, dans cette loi, la constante cinétique ? Quelle est son unité si l'ordre global de la réaction est de 2 ?

C'est la constante k.

Pour une réaction d'ordre 2, elle s'exprime en $L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$.

La constante cinétique dépend-elle des concentrations ? oui / non (entourer la bonne réponse)

La constante cinétique dépend-elle de la température ? oui / non (entourer la bonne réponse)

Si cette dernière réponse est « oui », indiquer selon quelle loi (nom de la loi et son expression, avec nom et unité des différents termes) :

k suit la loi d'Arrhenius :

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$\mathcal{A}$ est le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence), de même unité que k, ici $L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
E_a est l'énergie molaire d'activation en $J \cdot mol^{-1}$
R est la constante des gaz parfaits en $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
T est la température absolue en K

3) Choix des concentrations initiales

On souhaite mener un suivi cinétique, dont le but est de déterminer uniquement l'ordre partiel par rapport au réactif A.
Comment faut-il choisir les concentrations $[A]_0$ et $[B]_0$?

Il faut choisir $[B]_0 \gg [A]_0$.

Expliquer pourquoi, en montrant comment se simplifie la loi de vitesse :

Dans ce cas, la concentration de B varie relativement très peu, on peut donc dire qu'à chaque instant, $[\mathrm{B}] \approx [\mathrm{B}]_0$. La loi de vitesse s'écrit alors :
$v = \left(k \cdot [\mathrm{B}]_0^{\beta}\right) \cdot [\mathrm{A}]^{\alpha} = k' \cdot [\mathrm{A}]^{\alpha}$

La loi de vitesse semble donc ne dépendre que de la concentration de A avec un ordre apparent α.

Qu'appelle-ton « constante cinétique apparente » ?

C'est la constante $k' = k \cdot [\mathrm{B}]_0^{\beta}$.

4) Méthode intégrale

On se place dans les conditions de la question précédente, et on suit la concentration de A au cours du temps.
On souhaite, à partir de ces relevés, vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à A, et déterminer la valeur de la constante cinétique apparente.

a) Établir puis résoudre l'équation différentielle, permettant de trouver la loi $[\mathrm{A}] = f(t)$ dans l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à A.

D'après la question 1, $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}$ et d'après la question 3, $v = k' \cdot [\mathrm{A}]^{\alpha}$.
Donc dans l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$, l'équation différentielle est :

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k' \cdot [\mathrm{A}]^{\alpha}$$

Résolution :
$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = -2k' \cdot \mathrm{d}t$
On intègre entre $t = 0$ où $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$ et un instant t quelconque, soit :
$\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]'}{[\mathrm{A}]'} = -2k' \int_0^t \mathrm{d}t'$
$\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 = -2k' \cdot t$
$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - 2k' \cdot t$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \cdot \exp(-2k' \cdot t)$$

b) Expliquer en quelques lignes comment on peut procéder à la vérification que l'ordre est bien 1, et comment on peut en déduire la valeur de la constante cinétique apparente.

On veut vérifier si la loi temporelle précédente est suivie par les résultats expérimentaux.
Pour cela, on utilise la forme linéarisée : $\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - 2k' \cdot t$

On place donc les points $(t_i ; \ln[\mathrm{A}]_i)$ sur un graphe. S'ils semblent alignés, alors on réalise une régression linéaire et on trace la droite correspondante. Si l'alignement est satisfaisant (grand nombre de points, proches de la droite, disposés sans courbure, bon coefficient de corrélation…) alors l'ordre 1 est validé.

Le coefficient directeur a de la droite de régression est alors assimilable à $-2k'$. On déduit : $k' = -\frac{a}{2}$.