Interrogation écrite de chimie

Corrigé

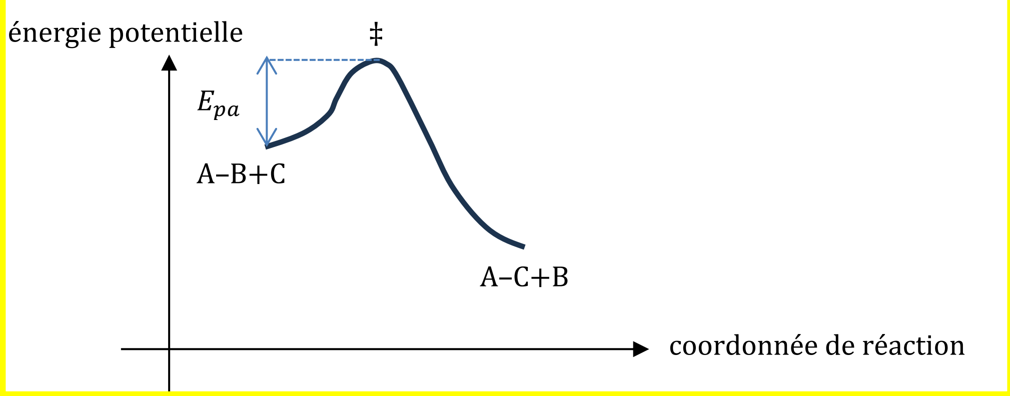
Mercredi
15 novembre 2023

1) Profil énergétique d'un acte élémentaire

On considère un choc élémentaire entre une molécule A–B et un atome C, conduisant à une molécule A–C et un atome B.

L'énergie de la liaison covalente A–B est de 150 $kJ \cdot mol^{-1}$ et celle de la liaison covalente A–C est de 200 $kJ \cdot mol^{-1}$.

a) Dessiner l'allure du profil énergétique de ce choc ; indiquer en toutes lettres la grandeur portée en abscisse et la grandeur portée en ordonnée.



b) Énoncer la définition de la grandeur portée en abscisse :

Coordonnée de réaction : projection de toutes les coordonnées d'espace permettant de décrire la position de toutes les particules les unes par rapport aux autres lors du choc

c) Localiser sur votre profil l'état de transition (notation ‡) et faire figurer la grandeur appelée « énergie potentielle d'activation » E_{pa}.

d) Une réaction constituée par un grand nombre de chocs réactifs de ce type dans une enceinte est-elle qualifiée

d'exothermique ou ~~d'endothermique~~ ? (*entourer la bonne réponse*)

Expliquer pourquoi.

À chaque fois qu'un choc réactif AB + C → AC + B se produit, l'énergie potentielle du système diminue… donc l'énergie cinétique des particules augmente de la même valeur.
Si un grand nombre de chocs de ce type se produit dans une enceinte calorifugée, l'énergie cinétique moyenne des particules va augmenter, c'est-à-dire que la température va augmenter, d'où la qualification d'exothermique pour la réaction chimique.

Tournez la page…

2) Temps de demi-réaction

Soit une réaction de décomposition d'un réactif R en solution aqueuse, d'équation :

$$\mathrm{R} = \mathrm{P} + 2\mathrm{Q}$$

On rappelle :
- que si cette réaction est d'ordre $\alpha = 1$, alors la concentration de R suit la loi temporelle :

$$[\mathrm{R}]_t = [\mathrm{R}]_0 \cdot \exp(-kt)$$

- que si cette réaction est d'ordre $\alpha \neq 1$, alors la concentration de R suit la loi temporelle :

$$[\mathrm{R}]_t{}^{1-\alpha} = [\mathrm{R}]_0^{1-\alpha} + k(\alpha - 1)t$$

a) Donner la **définition** de la vitesse de la réaction :

- à partir de $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}]}{\mathrm{d}t}$: $v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}]}{\mathrm{d}t}$

- à partir de $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Q}]}{\mathrm{d}t}$: $v = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\mathrm{d}[\mathrm{Q}]}{\mathrm{d}t}$

b) Établir l'expression du temps de demi-réaction τ en fonction de la concentration initiale $[\mathrm{R}]_0$:

- si la réaction est d'ordre $\alpha = 1$:

À $t = \tau$ on a $[\mathrm{R}]_t = \frac{[\mathrm{R}]_0}{2}$. Selon la loi temporelle, on a donc : $\frac{[\mathrm{R}]_0}{2} = [\mathrm{R}]_0 \cdot \exp(-k\tau)$.
D'où : $\exp(+k\tau) = 2$.
En passant au logarithme : $k\tau = \ln 2$, d'où :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

- si la réaction est d'ordre $\alpha \neq 1$:

À $t = \tau$ on a $[\mathrm{R}]_t = \frac{[\mathrm{R}]_0}{2}$. Selon la loi temporelle, on a donc : $\left(\frac{[\mathrm{R}]_0}{2}\right)^{1-\alpha} = [\mathrm{R}]_0^{1-\alpha} + k(\alpha - 1)\tau$.
D'où : $[\mathrm{R}]_0^{1-\alpha}(2^{\alpha-1} - 1) = k(\alpha - 1)\tau$
Finalement :

$$\tau = [\mathrm{R}]_0^{1-\alpha} \cdot \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha - 1)}$$

c) Si on mesure un grand nombre de temps de demi-réactions τ_i pour différentes valeurs de $[\mathrm{R}]_{0,i}$:

- que constate-t-on si la réaction est d'ordre $\alpha = 1$?

τ est indépendant de $[\mathrm{R}]_0$: les valeurs τ_i sont toutes identiques (à l'incertitude $u(\tau_i)$ près).

- si l'ordre n'est pas $\alpha = 1$, déterminer quel graphe il faut tracer pour déterminer la valeur de l'ordre α (on demande seulement d'établir quelles grandeurs placer en abscisse et ordonnée, et de dire comment les résultats de la régression linéaire permettent de trouver la valeur de α).

$\frac{2^{\alpha-1}-1}{k(\alpha-1)} = \mathcal{C}$ est une constante, donc : $\tau = \mathcal{C} \times [\mathrm{R}]_0^{1-\alpha}$
On linéarise en passant au logarithme :

$$\ln \tau = \ln \mathcal{C} + (1 - \alpha) \cdot \ln[\mathrm{R}]_0$$

On trace donc un graphe en portant en abscisse $x = \ln[\mathrm{R}]_{0,i}$ et en ordonnée $y = \ln \tau_i$.
On obtient des points approximativement alignés et on effectue une régression linéaire.
Le coefficient directeur a de la droite de régression est assimilable à $a = 1 - \alpha$.
On trouve donc : $\alpha = 1 - a$.