

## TD 13 - CINÉTIQUE CHIMIQUE

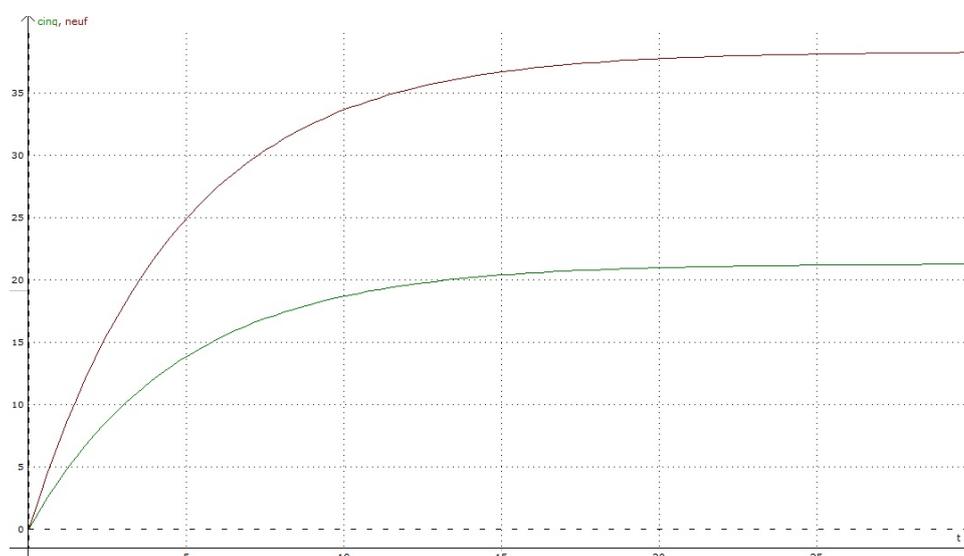
### 1 Exercice 1- Les différentes vitesses

Question (1. 1)

On considère la réaction  $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ . A l'instant  $t = t_0$ , on a mesuré la vitesse de disparition de  $N_2O_5$ ,  $v_{N_2O_5}(t = t_0) = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Donner la vitesse de la réaction à  $t = t_0$  ainsi que les vitesses de formation des produits.

Question (1. 2)

On étudie maintenant la réaction  $N_2O_4 = 2NO_2$ , dont on a suivi la concentration en  $NO_2$  au cours du temps pour deux valeurs différentes de la concentration initiale en  $N_2O_4$ , les courbes étant reportées ci-dessous. Mesurez la vitesse de formation de  $NO_2$  à  $t = 0$  et  $t = 10$  s, puis déduisez en la vitesse de réaction à ces deux instants.



### 2 Exercice 2- Approche numérique : méthode d'Euler

On a vu lors de l'étude des circuits électriques du premier ordre une manière de simuler numériquement la charge du condensateur en appliquant la méthode d'Euler. Pour rappel, cette méthode consiste à considérer une situation initiale  $U_c(t = 0)$ , et on suit l'évolution en faisant des courtes évolutions de durée  $dt$  telles qu'à l'instant  $t$ , il faut :

1. Calculer la valeur de la dérivée  $\frac{dU_c}{dt}(t)$  en utilisant les lois de l'électricité (par exemple si on charge la condensateur avec un échelon  $E$ ,  $\frac{dU_c}{dt}(t) = \frac{E - U_c(t)}{R}$ );
2. Calculer la nouvelle valeur de  $U_c(t + dt) \simeq U_c(t) + dt \frac{dU_c}{dt}(t)$

On souhaite adopter cette méthode pour déterminer l'évolution de la concentration d'un réactif  $[A](t)$  lors d'une réaction chimique d'ordre  $\alpha$  (donc on suppose que la vitesse suit la loi  $v = k[A]^\alpha$ ).

Question (2. 1)

Quel est le lien entre  $v$  et vitesse de disparition de  $A$ ?

Question (2. 2)

Adapter le programme vu en TP d'électricité (disponible dans le dossier ressource et recopié ci-dessous) pour suivre l'évolution de  $[A](t)$  pour différents ordres (0, 1, 2, 3/2, etc). On prendra dans un premier temps  $k = 1$ ,  $[A](t = 0) = 1 \text{ mol/L}$  et on pourra jouer sur les paramètres  $dt$  et durée d'expérience afin d'obtenir le plus fidèlement toute la réaction.

```

1  debut = 0.0
2  fin = 5.0
3  points = 100
4  e = 10
5  R = 1000
6  C = 0.001
7  tau = R*C
8  dt = (fin-debut)/points
9  tableaut = np.arange(debut,fin,dt) #définition du tableau de variation du temps
10 tableauU = [0.] #définition de celui des valeurs prises par Uc
11 tableauV = [] #définition de celui des valeurs de la dérivée de Uc
12 for i in range(points-1):
13     tableauV.append((e-tableauU[i])/tau) #calcul de la dérivée grace à l'équation différentielle
14     tableauU.append(tableauU[i] + dt * tableauV[i]) #calcul approché de la prochaine valeur de Uc
15 pypl.plot(tableaut,tableauU)
16 pypl.title('Simulation numérique de la charge du condensateur')
17 pypl.xlabel('t(s)')
18 pypl.ylabel('Uc(V)')
19 pypl.grid(True)
20 #pypl.savefig('charge_sim_num.pdf')
21 pypl.show()

```

### 3 Exercice 3- Détermination de l'ordre d'une réaction

La réaction étudiée dans cet exercice est la réaction  $Fe^{3+} + I^- = Fe^{2+} + \frac{1}{2}I_2$ . On suppose que cette réaction admet un ordre et on souhaite déterminer sa loi de vitesse. On appelle  $p$  l'ordre partiel de la réaction par rapport à  $Fe^{3+}$  et  $q$  celui par rapport à  $I^-$ . On effectue une première série d'expérience en gardant les mêmes concentrations initiales en ions fer 3,  $[Fe^{3+}]_0 = 1,42 \times 10^{-3}$  mol/L. On fait varier la concentration initiale en ions iodure et on mesure la vitesse de la réaction à l'instant initial  $v_0$  et on trouve les résultats suivants :

$[I^-]_0$ (mmol/L)	3,45	8,31	11,82	14,11
$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$0,15 \times 10^{-6}$	$0,87 \times 10^{-6}$	$1,75 \times 10^{-6}$	$2,52 \times 10^{-6}$

Question (3. 1)

Définir une constante apparente  $k_{app}$  et exprimer  $\ln v_0$  en fonction de  $k_{app}$ ,  $q$  et  $\ln[I^-]_0$ .

Question (3. 2)

En effectuant une régression linéaire appropriée, déterminez  $q$  et  $k_{app}$ .

Question (3. 3)

En procédant par analogie avec la détermination de  $q$  proposez une méthode pour mesurer  $p$ .

Question (3. 4)

On mesure  $p = 1$ . Que vaut la constante de réaction  $k$  ?

### 4 Exercice 4- Décomposition du MTS

Le méthyltrichlorosilane (formule chimique  $CH_3SiCl_3$ , abrégé en *MTS* ensuite) est un composé chimique utilisé dans la fabrication des miroirs de télescopes spatiaux en SiC : le carbure de silicium est obtenu par décomposition sous basse pression du MTS selon la réaction totale  $CH_3SiCl_3 = SiC + 3HCl$ . On introduit à  $t = 0$  une quantité variable de MTS dans une enceinte maintenue à température constante. La figure suivante donne l'évolution de la concentration  $[MTS](t)$  pour différentes valeurs initiales des quantités de matière de MTS introduites.

Question (4. 1)

Déterminez le temps de demi-réaction pour chaque condition initiale.

Question (4. 2)

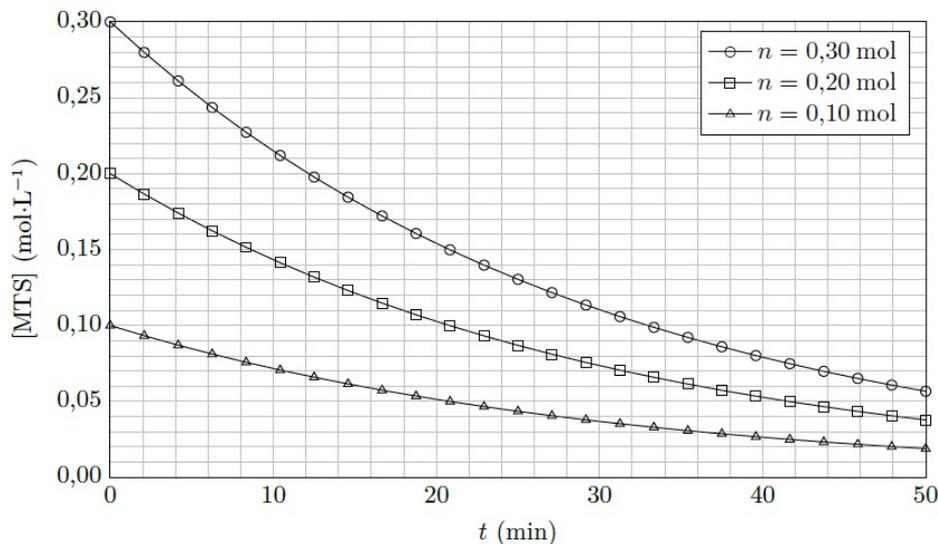
Que peut-on en déduire concernant l'ordre partiel de la décomposition par rapport au MTS ?

Question (4. 3)

On note  $k$  la constante de vitesse. Exprimez l'évolution temporelle de la concentration en MTS  $[MTS](t)$  en fonction de la concentration initiale  $[MTS]_0$  et  $k$ .

Question (4. 4)

Donnez l'expression théorique du temps de trois quarts de réaction  $t_{3/4}$ , et la valeur théorique du rapport  $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$ . Est-ce que cette valeur est retrouvée ici ?



## 5 Exercice 5- Saponification

On étudie la saponification (hydrolise en milieu basique) du méthanoate d'éthyle (noté *For* par la suite) en présence d'ions hydroxyde  $HO^-$  :  $For + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + alcool$ . On introduit initialement la même quantité de méthanoate d'éthyle et d'ions hydroxyde  $c_0 = 0,0100$  mol/L. On suit l'évolution temporelle de la concentration en alcool :

$t(s)$	0	80	240	300	360
$[alcool]$ (mmol/L)	0	1,50	3,17	3,66	4,11

Question (5. 1)

Représentez  $[alcool](t)$ .

Question (5. 2)

Donnez l'expression théorique de  $[alcool](t)$  en supposant un ordre partiel de 1 par rapport à chaque réactif.

Question (5. 3)

Vérifiez que l'ordre global de la réaction est bien égal à 2.

Question (5. 4)

Déterminez la valeur de la constante de vitesse.

## 6 Exercice 6- Détermination d'une énergie d'activation

On étudie la réaction  $2NOCl_{(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} + Cl_{2,(g)}$  dont on sait qu'elle admet un ordre, et on a réussi à déterminer les valeurs suivantes :

Expérience	Température	constante de vitesse (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	27 °C	$2,6 \cdot 10^{-8}$
2	127 °C	$4,9 \cdot 10^{-4}$

Question (6. 1)

Quel est l'ordre de cette réaction ?

Question (6. 2)

Déterminer la valeur de  $A$  et de  $E_a$  pour cette réaction. En déduire la valeur de la constante de vitesse à 200° C.