

INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE, CORRIGÉ

L'usage des calculatrices n'est pas autorisé

Soit la réaction d'équation chimique $2A + B \rightarrow 2C + D$ (réaction (R)), réaction unique se produisant dans un réacteur fermé de volume V constant.

On note a la concentration initiale de A et b la concentration initiale de B.

1) Donner la définition de la vitesse de **formation de C** :

$$v_f = \frac{d[C]}{dt}$$

2) Donner la définition de la vitesse de la **réaction (R)** :

$$\text{- à partir de } \frac{d[B]}{dt} : \quad v = -\frac{d[B]}{dt}$$

$$\text{- à partir de } \frac{d[C]}{dt} : \quad v = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[C]}{dt}$$

3) La réaction (R) est d'ordre global 2 et d'ordre partiel $\frac{1}{2}$ par rapport à A. En déduire l'expression de la vitesse de cette réaction (R) en fonction des concentrations de A et B :

$$v = k \cdot [A]^{\frac{1}{2}} \cdot [B]^{\frac{3}{2}}$$

Donner l'unité de la constante de vitesse k qui apparaît dans la relation précédente : $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

4) A et B sont initialement apportés dans les proportions stœchiométriques. Quelle relation cela implique-t-il entre les concentrations initiales a et b ?

$$\frac{a}{2} = b$$

Que peut-on en déduire quant à la valeur du rapport $\frac{[A]}{[B]}$ à chaque instant de la transformation ?

$$\frac{[A]}{[B]} = 2$$

5) Poser et résoudre l'équation différentielle permettant d'exprimer la concentration de [B] en fonction du temps pour la réaction (R), d'ordre global 2, menée dans les proportions stœchiométriques.

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]^{\frac{1}{2}} \cdot [B]^{\frac{3}{2}}$$

Comme $[A] = 2[B]$ à chaque instant (proportions stœchiométriques), on a l'équation différentielle :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k\sqrt{2} \cdot [B]^2$$

On intègre :

$$-\int_b^{[B]_t} \frac{d[B]}{[B]^2} = k\sqrt{2} \int_0^t dt'$$

$$\frac{1}{[B]_t} = \frac{1}{b} + k\sqrt{2} \cdot t$$

6) Énoncer la loi d'Arrhenius pour la constante de vitesse k de la réaction (R), en précisant l'unité de chaque grandeur qui apparaît.

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

k et \mathcal{A} en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; E_a en $J \cdot mol^{-1}$; R en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T en K.

À partir d'un tableau de valeurs expérimentales donnant k à différentes températures, expliquer en quelques lignes comment on doit procéder pour vérifier la loi d'Arrhenius et déterminer ses paramètres.

- On linéarise la loi d'Arrhenius : $\ln k = \ln \mathcal{A} - \left(\frac{E_a}{R}\right) \times \frac{1}{T}$

- On porte $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sur un graphe.

- On vérifie si les points sont alignés (visuellement et en commentant le coefficient de corrélation de la régression linéaire).

- La régression linéaire donne une équation de droite $y = ax + b$. On trouve \mathcal{A} et E_a en identifiant :

$$a = -\frac{E_a}{R} \text{ et } b = \ln \mathcal{A}$$