

INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE (DURÉE 15 MIN), CORRIGÉ

L'usage des calculatrices est autorisé

Soit la réaction d'équation chimique : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

On veut vérifier que cette réaction est d'ordre 2.

L'éthanal CH_3CHO sera simplement noté A.

1) Écrire la loi de vitesse si la réaction est d'ordre 2, en désignant par k la constante de vitesse :

$$v = k \cdot [\text{A}]^2$$

2) Donner une unité pour la constante de vitesse k : pour l'ordre 2, k est couramment en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3) k dépend de la température T selon une loi célèbre.

a) À quel scientifique de la fin du 19^{ème} siècle attribue-t-on cette loi ? le suédois Svante Arrhenius

b) Énoncer cette loi et indiquer l'unité de chaque grandeur :

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

\mathcal{A} : facteur de fréquence, même unité que k donc ici $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

E_a : énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

R : constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température absolue en K

4) Poser et résoudre l'équation différentielle permettant de trouver l'expression de $[\text{CH}_3\text{CHO}] = [\text{A}]$ en fonction du temps, toujours dans l'hypothèse où la réaction est d'ordre 2.

(Le volume est constant et on note a la concentration initiale de A).

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \cdot [\text{A}]^2 \Rightarrow \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -k \cdot dt$$

On intègre entre l'instant initial et un instant quelconque :

$$\int_a^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]'}{[\text{A}]'^2} = -k \int_0^t dt' \Rightarrow -\frac{1}{[\text{A}]} - \left(-\frac{1}{a}\right) = -kt$$

Et finalement :

$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{a} + kt$$

5) On réalise la réaction dans un réacteur à température et volume constants, et on mesure la concentration d'éthanal A au cours du temps.

On obtient le tableau de valeurs suivant :

t/s	0	10	20	30	40
$[\text{A}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,100	0,074	0,058	0,048	0,041

a) Quelle graphe faut-il tracer pour vérifier l'ordre 2 par un alignement de points ?

On porte $\frac{1}{[\text{A}]}$ en fonction de t : si l'ordre est 2, les points doivent s'aligner.

b) On admet qu'en traçant le graphe précédent, les points sont correctement alignés. Calculer le coefficient de corrélation R^2 de la **régression linéaire** et commenter.

$R^2 = 0,99993$: très proche de 1 (comporte quatre « 9 »), ce qui est un critère confirmant que l'alignement des points est probablement très bon, donc que l'ordre 2 est vérifié.

c) Que représente la constante de vitesse k par rapport aux résultats de la régression linéaire ? Donner cette valeur de k .

k est le coefficient directeur de la droite de régression (car la loi suivie est : $\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{a} + kt$). La régression linéaire donne $k = 0,36 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.