

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

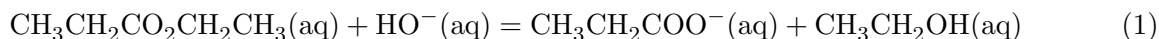
2018-12-12

Question de cours :

Profil énergétique dans le cas d'une succession d'actes élémentaires (exemples des mécanismes S_{N1} et S_{N2})

Exercice 1.A : Saponification de l'acétate d'éthyle

La saponification de l'acétate d'éthyle A est mise en oeuvre dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) :

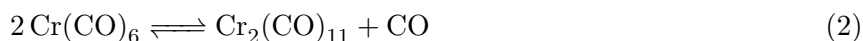


La loi de vitesse de la réaction s'exprime : $r = k[A][\text{HO}^-]$ avec $k = 5.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. LE réacteur est alimenté avec un débit volumique $Q = 340 \text{ L h}^{-1}$, avec une concentration entrante en soude $[\text{HO}^-]_e = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ et une concentration entrante en acétate d'éthyle $[A]_e = 0.80 \text{ mol L}^{-1}$

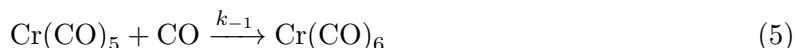
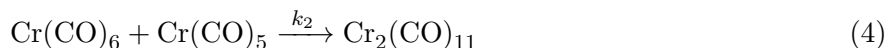
- 1 Exprimer la concentration molaire de chaque réactif en fonction de $[A]_e$ lorsque la réaction a atteint 80 % de conversion.
- 2 Calculer le temps de passage pour un tel taux de conversion. En déduire le volume du réacteur.

Exercice 2.A : Réactions du chromehexacarbonyl

Dans les métaux carbonyles, le ligand CO peut être substitué par un autre ligand. Cette propriété intervient dans la catalyse. Dans d'autres cas, elle peut conduire à l'obtention de complexes bimétalliques. En solution, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ conduit au complexe bimétallique $\text{Cr}_2(\text{CO})_{11}$ selon l'équation :



Le mécanisme proposé est composé des étapes élémentaires suivantes :



Deux cas de figure (cas $n^\circ 1$ et cas $n^\circ 2$) sont examinés respectivement au **1.** et au **2.**. Dans le cas $n^\circ 1$, on suppose que la réaction a lieu quelles que soient les conditions. Dans le cas $n^\circ 2$, on suppose que l'étape élémentaire (1) ne peut avoir lieu qu'en présence d'une forte irradiation lumineuse. Dans les deux cas, la réaction s'effectue en solution et on suppose que CO reste dissous en solution.

1. Cas $n^\circ 1$:

- 1 Définir la vitesse de réaction
- 2 Donner son expression en fonction des constantes k_i et des concentrations des réactifs ou des produits figurant dans le bilan de la réaction.
- 3 La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, lequel ?
- 4 Si l'on part d'une solution contenant uniquement $\text{Cr}(\text{CO})_6$, que peut-on dire de la loi cinétique en début de réaction ?

2. Cas $n^{\circ}2$: Pour provoquer la réaction, on envoie une impulsion laser intense et de faible durée dans le milieu réactionnel. Puis, on effectue un suivi de la réaction à l'obscurité. On considérera l'instant $t = 0$ à la fin de l'impulsion laser.

- 1 Donner l'expression de la vitesse de disparition r_d de $\text{Cr}(\text{CO})_5$ après $t = 0$.
- 2 Dans cette question, la solution initiale contient uniquement $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Le tableau suivant donne les concentrations des espèces $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$ et CO avant l'impulsion laser et en fin d'impulsion.

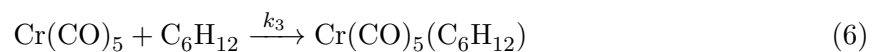
Espèce	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	CO
Avant l'impulsion	c_0	0	0
En fin d'impulsion	$c_0(1 - x_0)$	c_0x_0	c_0x_0

On effectue plusieurs suivis cinétiques à des concentrations différentes c_0 . Dans les conditions expérimentales utilisées, la cinétique de disparition de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ suit une loi de pseudo premier ordre de constante apparente k' .

c_0 en $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	0.3	0.4	0.6	0.8	1.2	1.4
k' en 10^7 s^{-1}	1.0	1.3	2.1	3.1	4.2	5.0

En supposant que k_2 et k_{-1} sont du même ordre de grandeur, quelle hypothèse sur x_0 doit-on faire pour avoir une telle loi cinétique ?

- 3 Écrire, dans ces conditions, l'expression de r_d .
- 4 Déterminer la valeur de k_2 . Calculer la demi-vie τ' de l'espèce $\text{Cr}(\text{CO})_5$ pour la solution correspondant à $c_0 = 0.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- 5 Dans cette question, la concentration initiale en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est de $c_0 = 0.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et la solution est préalablement saturée en CO . La concentration de CO correspondant à la saturation est $c_s = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. En supposant que l'hypothèse sur c_0 de la question **3.** est toujours vérifiée, montrer que r_d peut s'exprimer selon une loi du pseudo-premier ordre de constante apparente k'' .
- 6 La demi-vie τ de l'espèce $\text{Cr}(\text{CO})_5$ est de $13 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. À partir des résultats des questions précédentes, déduire la valeur de la constante k_{-1} .
- 7 Dans cette question, la solution contient $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et C_6H_{12} , en quantité équimolaire, mais ne contient pas CO . En présence de cyclohexane (C_6H_{12}), $\text{Cr}(\text{CO})_5$ donne un complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{H}_{12})$ selon la réaction élémentaire :



On donne $k_3 = 2.0 \cdot 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Donner le rapport des concentrations de $\text{Cr}_2(\text{CO})_{11}$ et de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{H}_{12})$ en fin de réaction

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-12-12

Question de cours :

Approximation de l'état quasistationnaire : exemple de deux étapes successives (allure des courbes, en fonction du temps, des concentrations en réactif, intermédiaire et produit), énoncé de l'A.E.Q.S.

Exemple d'application de l'AEQS pour une réaction en chaîne (chloration du méthane).

Exercice 1.B : Décomposition du dioxyde d'azote

La réaction de décomposition du dioxyde d'azote en phase gazeuse a pour équation :



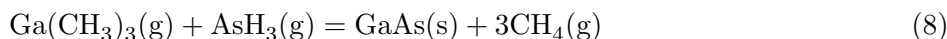
On effectue cette réaction en réacteur ouvert parfaitement agité de volume constant à température constante. On obtient les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous pour une concentration d'entrée en dioxyde d'azote de $[\text{NO}_2]_e = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$. $[\text{NO}_2]_s$ et τ désignent respectivement la concentration en sortie de NO_2 et le temps de passage.

$[\text{NO}_2]_s \text{ mmol L}^{-1}$	2.0	3.0	5.0	7.0	9.0
$\tau \text{ min}$	430	160	43	13	2.6

- 1 Quel est le lien entre la vitesse volumique de disparition de NO_2 (r_{NO_2}) et la vitesse volumique de réaction r ?
- 2 Montrer que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2 et calculer la constante de vitesse k à la température de l'expérience.

Exercice 2.B : Croissance de l'arséniure de gallium par épitaxie

Les matériaux semi-conducteurs de la famille de l'arséniure de gallium GaAs possèdent des propriétés optiques originales qui les rendent très bien adaptés au traitement du signal optique. On étudie dans cet exercice la cinétique du dépôt d'une couche d'arséniure de gallium sur une surface. Ce dépôt a lieu grâce à la réaction :



Le mécanisme simplifié de cette réaction est le suivant :



Enfin, le dihydrogène H_2 et le radical méthyle CH_3 réagissent dans un processus qu'il n'est pas utile de connaître ici. On réalise cette réaction dans une enceinte cylindrique de volume V et de section S (on posera $\alpha = \frac{S}{V} = 51.0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$). Initialement, à $t = 0 \text{ s}$, on place dans l'enceinte une concentration c_0 de l'espèce AsH_3 et une concentration c_1 de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$.

Données

- Masses molaires atomiques : Ga : 69.7 g mol^{-1} , As : 74.9 g mol^{-1} .
 - Masses volumique de l'arséniure de gallium GaAs : $\rho = 5310 \text{ kg m}^{-3}$.
- 1 Déterminer la concentration $c_A(t)$ de l'espèce AsH_3 en fonction de c_0, k_d et t .
 - 2 L'étape (1) a une énergie d'activation $E_A = 184 \text{ kJ mol}^{-1}$ et la constante de vitesse vaut $k_{d1} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à la température $T_1 = 580 \text{ K}$. Donner l'expression de la constante de vitesse k_{d2} à la température $T_2 = 750 \text{ K}$, et faire l'application numérique. En déduire t_{99} , le temps nécessaire à la disparition de 99 % de AsH_3 à 750 K .
 - 3 On opère en présence d'un fort excès de l'espèce AsH_3 (c'est-à-dire $c_1 \ll c_0$) et on considère que le processus (1) est beaucoup plus rapide que les processus (2) et (3). Montrer que dans ces conditions, la réaction (3) peut être considérée comme une réaction du premier ordre dont on exprimera la constante de vitesse k'_3 en fonction de k_3 et c_0 .
 - 4 La concentration initiale en espèce $Ga(CH_3)_3$ et $Ga(CH_3)$, notées respectivement $c_T(t)$ et $c_M(t)$ en fonction de t, k_2, k'_3 et c_1 .
 - 5 On admet que le solide GaAs est seulement formé sur la base de l'enceinte de section S . L'épaisseur de la couche GaAs supposée homogène est notée $e(t)$.
Exprimer la dérivée $\frac{de}{dt}$ en fonction de $c_M(t), k'_3$, du rapport $\alpha = \frac{S}{V}$, de la masse volumique ρ et la masse molaire M de GaAs.
 - 6 Dans les conditions initiales choisies, on a $k_2 = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $k'_3 = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Déterminer, d'abord analytiquement en fonction de k_2 et k'_3 , puis numériquement l'instant t max où le taux de croissance est maximal. Déterminer numériquement ce taux de croissance maximal $\left(\frac{de}{dt}\right)_{\text{max}}$ que l'on peut obtenir pour une concentration initiale $c_1 = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$. Commenter le résultat. Quel intérêt présente un taux de croissance faible ?

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-12-12

Question de cours :

Cinétique en réacteur ouvert : définitions des différents types de réacteur (fermé, ouvert, semi-ouvert,...).

Introduire un exemple de réacteur ouvert : bilan de matière sur le réactif, temps de passage et utilisation à la détermination de lois de vitesse.

Exercice 1.C : Décomposition du monoxyde d'azote dans l'air

Un échantillon de monoxyde d'azote NO, gaz incolore, devient rapidement brun lorsqu'il est exposé à l'air à cause de la transformation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote NO₂.

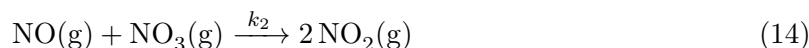
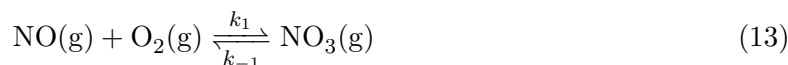
L'équation bilan de cette transformation est :



Les études cinétiques montrent que la réaction est du second ordre par rapport à NO et du premier ordre par rapport à O₂.

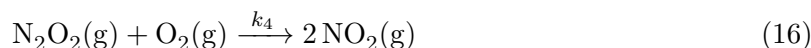
Nous allons montrer que l'existence d'une loi de vitesse simple pour une réaction complexe n'implique par nécessairement un mécanisme réactionnel unique.

- 1 Cette loi de vitesse expérimentale peut-elle être en accord avec la conclusion que cette réaction est une réaction élémentaire ?
- 2 Des études expérimentales indiquent que la réaction n'est pas une réaction élémentaire. Le premier mécanisme est le suivant :



L'étape (1) est un pré-équilibre rapidement établi. Montrer que la loi de vitesse expérimentale est bien vérifiée.

- 3 Un second mécanisme est proposé, dans lequel N₂O₂ est un intermédiaire réactionnel instable.

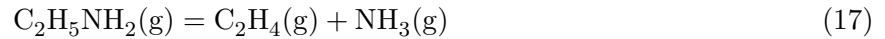


Moyennant des approximations que l'on précisera, montrer que la loi de vitesse expérimentale est encore vérifiée. On explicitera la constante de vitesse globale k en fonction des différentes constantes de vitesse des réactions élémentaires.

- 4 Comment les cinéticiens peuvent-ils valider l'un ou l'autre des mécanismes proposés ?

Exercice 2.C : Décomposition de l'éthanamine

On étudie l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant :



A température élevée, on va considérer que cette réaction est quantitative dans les conditions de l'expérience. Cette réaction est suivie à 500 °C par la mesure de la pression totale P au temps t au sein d'un réacteur de volume constant. On a obtenu les résultats suivants :

t min	0	2	4	8	20	30
P bar	$7.24 \cdot 10^{-2}$	$8.24 \cdot 10^{-2}$	$9.47 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	$1.34 \cdot 10^{-1}$	$1.41 \cdot 10^{-1}$

- 1 Donner l'expression de la loi d'évolution de la quantité de matière en éthanamine en fonction du temps, dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1. On note k , la constante de vitesse de la réaction.
- 2 En déduire la relation suivante liant la pression totale et le temps, sachant que P_0 représente la pression initiale :

$$\ln \frac{2P_0 - P}{P_0} \quad (18)$$

- 3 Vérifier que les données expérimentales confirment l'ordre 1.
- 4 Calculer le temps de demi-réaction. Que devient ce temps de demi-réaction si on double la quantité initiale d'éthanamine ?