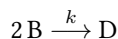


## DM3 : Cinétique chimique

L'objectif du DM est de vous familiariser avec les notions vues en cours en les appliquant. Le travail en groupe est fortement encouragé et vous pouvez rendre une copie par groupe de 2 ou 3.

**Problème :** DIMÉRISATION DU BUTA-1,3-DIÈNE. (D'APRÈS ENS ULM 1992).

Le buta-1,3-diène, noté B, peut dans les conditions convenables de température et de pression, réagir sur lui-même pour former le 4-vinylcyclohexène, noté D,



On étudie expérimentalement la réaction en introduisant B en phase gazeuse dans un récipient préalablement vidé, de volume  $V = 0,1\text{ L}$ , sa température étant maintenue à  $T = 609\text{ K}$ . L'introduction de B est telle que la pression initiale vaut  $P_0 = 1,013\text{ bar}$ . Ensuite la pression totale  $P$  dans le récipient décroît,

$t\text{ (s)}$	900	1800	3600	5400	7200	9000
$P\text{ (bar)}$	0,86	0,778	0,692	0,647	0,620	0,602

La phase gazeuse sera considérée comme un mélange de gaz parfaits.

La réaction de dimérisation est d'ordre 2, de constante de vitesse  $k$ . Dans la suite du problème on notera  $n_B$  et  $n_D$  les quantités de matières de B et de D. Au temps initial la quantité de dimère D est nulle, la concentration initiale de B est  $c_0$ .

- Donner l'évolution de la concentration  $c_B(t)$  de B en fonction du temps.
- Établir le tableau d'avancement de cette réaction en faisant apparaître l'avancement  $\xi$  à un moment quelconque.
- Montrer que la concentration  $c_B(t)$  est donnée par  $c_B(t) = \frac{2P - P_0}{RT}$ .
- Montrer graphiquement que les données sont compatibles avec une réaction d'ordre 2. Donner la valeur de la constante de vitesse  $k$ , en précisant son unité.
- Donner le temps de demi-réaction. Quelle est alors la pression totale dans le récipient ?

La réaction est à nouveau conduite à la température  $T = 609\text{ K}$  mais cette fois à pression totale constante  $P_0 = 1,013\text{ bar}$ . L'avancement est alors suivi par variation du volume en fonction du temps à partir de la valeur initiale  $V = V_0 = 0,1\text{ L}$ .

$t\text{ (s)}$	900	1800	3600	5400	7200	9000
$V\text{ (litre)}$	0,0839	0,0747	0,0653	0,0607	0,0582	0,0566

- Expliquer pourquoi dans cette expérience où le volume est variable le traitement effectué aux questions précédentes n'est plus valable.
- Montrer que la quantité de matière  $n_B$  de B peut s'exprimer comme  $n_B = n_0 \left( 2\frac{V}{V_0} - 1 \right)$ . Où  $n_0$  est la quantité de matière de B introduite initialement.
- Tracer l'évolution de la quantité de matière en fonction du temps.
- Pour les 6 points de mesure, déterminer graphiquement la vitesse de disparition de B. En déduire pour chacun de ces points la vitesse  $v_r$  de la réaction et la vitesse volumique  $v$  correspondante.
- Montrer, en traçant le graph représentant  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln(c_B)$ , que l'on peut retrouver l'ordre de la réaction et la constante de vitesse.
- Comparer les résultats obtenus avec ceux de la question 4.