DM4 : Cinétique chimique — corrigé

Problème : Dimérisation du buta-1,3-diène. (d'après ENS Ulm 1992).

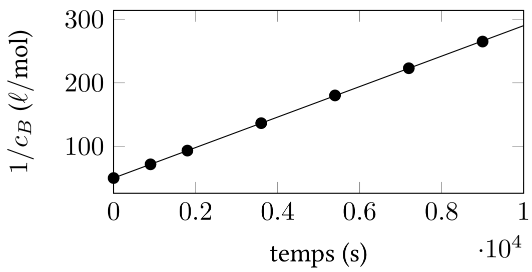
1. Pour une réaction d'ordre 2 on a :
$$\frac{1}{c_b(t)} = \frac{1}{c_0} + \alpha k t = \frac{1}{c_0} + 2kt$$

2. Le tableau d'avancement est le suivant :

	B	D
État initial	n_0	0
État interm.	$n_0 - 2\xi$	ξ

3. D'après la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$, on a $c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_0 - 2\xi}{V} = \frac{n_0}{V} - 2\frac{\xi}{V}$.
À un instant quelconque la pression totale dans l'enceinte est donnée par
$P = \frac{n_t RT}{V} = \frac{(n_0 - \xi)RT}{V} = \frac{n_0 RT}{V} - \frac{\xi RT}{V} = P_0 - \frac{\xi RT}{V}$ donc $\frac{\xi}{V} = \frac{P_0 - P}{RT}$
En combinant ces deux équations on obtient bien : $c_B = \frac{2P - P_0}{RT}$

4. On trace $\frac{1}{c_B}$ en fonction de t, on obtient :



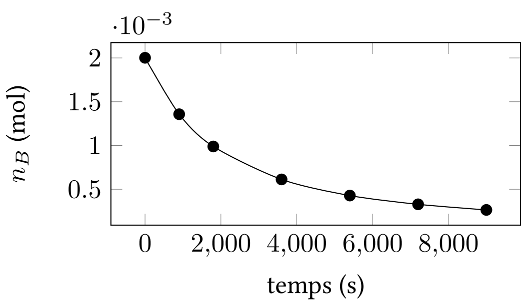
On trouve bien une droite dont le coefficient directeur est $2k$ (question 1). Une régression linéaire donne la valeur $k = 1{,}20 \times 10^{-2}\,\ell\,\mathrm{mol}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$

5. Le temps de demi-réaction est $\tau_{1/2} = \frac{1}{2kc_0} = 2088$ s. À $\tau_{1/2}$ la concentration c_B vaut $c_B(\tau_{1/2}) = c_0/2 \simeq 10^{-2}\,\mathrm{mol}/\ell$.
À $\tau_{1/2}$ c_B est divisée par 2, donc $c_B(\tau_{1/2}) = c_B(0)/2 = \frac{P_0}{2RT}$. On trouve la pression totale dans l'enceinte en résolvant : $\frac{P_0}{2RT} = \frac{2P - P_0}{RT}$ on trouve $P = \frac{3P_0}{4} \simeq 0{,}76$ bar.

6. Lorsque le volume est variable, la vitesse volumique de disparition de B est
$v = \frac{1}{V} v_D(B) = -\frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt} \neq -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dn_B/V}{dt}$ L'équation de la question 1 n'est plus valable.

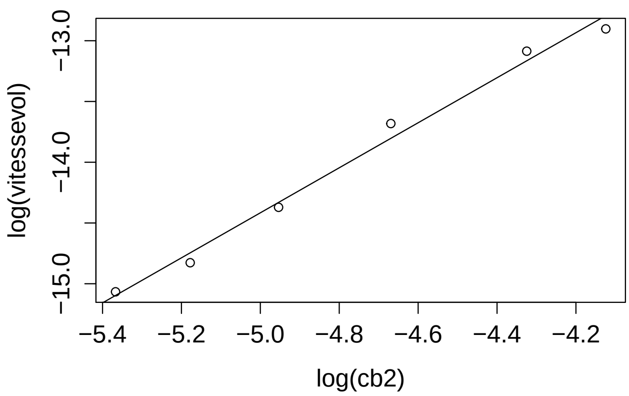
7. On utilise à nouveau la loi des gaz parfaits en considérant cette fois que la pression est constante égale à P_0. D'après le tableau d'avancement, on a $P_0 V = (n_0 - \xi)RT = n_0 RT - \xi RT = P_0 V_0 - \xi RT$. Donc $\xi = \frac{P_0 V_0 - P_0 V}{RT} = n_0 - n_0 \frac{V}{V_0}$. Et $n_B = n_0 - 2\xi = n_0 \left(2\frac{V}{V_0} - 1\right)$

8. On obtient le graphique suivant :



9. On détermine graphiquement la vitesse de disparition de B en déterminant le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point considéré. La vitesse de réaction est $v_r = -\frac{1}{2}\frac{dn_b}{dt}$ et la vitesse volumique est $v = \frac{v_r}{V}$.

10. Le graph représentant $\ln(v)$ en fonction de $\ln(c_B)$ est :



On obtient une droite de coefficient directeur $a \simeq 1.9 \simeq 2$ ce qui confirme que la réaction est bien d'ordre 2. Et l'ordonnée à l'origine qui vaut $\ln(k)$ donne la valeur $k \simeq 0{,}6 \times 10^{-2}\,\mathrm{Lmol^{-1}s^{-1}}$.

11. Ces valeurs sont assez concordantes avec celles trouvées à la question 4., en tout cas la valeur de k est du même ordre de grandeur.