

### Exercices : corrigé



---

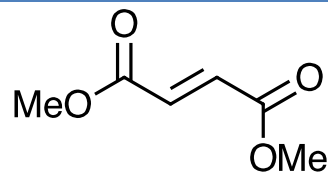
#### Exercice 8 : ordre d'une réaction

Par chromatographie en phase vapeur, on étudie l'évolution du système siège de la réaction entre le cyclopentadiène et le fumarate de diméthyle noté FDM à 25°C. Pour cela, on prépare préalablement deux solutions : la solution A contenant 1,38 g de cyclopentadiène dissous dans 12 mL d'éthanoate d'éthyle, et la solution B contenant 3,00 g de fumarate de diméthyle dissous dans 40 mL du même solvant. A l'instant  $t=0$ , les deux solutions sont mélangées à 25°C.



Formule brute :  $C_5H_6$

Masse molaire : 66,10  $g \cdot mol^{-1}$



Formule brute :  $C_6H_8O_4$

Masse molaire : 144,0  $g \cdot mol^{-1}$

On obtient les résultats suivants :

t(s)	840	1440	2520	2880	3240	3600	4200	6000	6960
[FDM] (mol.L-1)	0,243	0,22	0,176	0,174	0,159	0,149	0,136	0,113	0,103

1) Dans quelles proportions sont introduits les réactifs ?

1,38 g de cyclopentadiène représente  $n_0 = 1,38/66,10 = 0,021 \text{ mol}$

3 g de fumarate de méthyle représente  $n_1 = 3/144 = 0,021 \text{ mol}$

Ainsi les réactifs sont pris en proportions stoechiométriques.

A  $t = 0$ , c'est à dire JUSTE après le mélange, mais AVANT la réaction :

$$\boxed{[\text{cyclopentadiène}]_0 = [\text{FDM}]_0 = 0,021/(40+12) \cdot 10^{-3} = 0,404 \text{ mol.L}^{-1}}$$

2) Quel est l'ordre global de la réaction ? Donner la constante de vitesse (avec son unité).

Supposons la chose qui nous paraît la plus « simple » à envisager au début : la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs.

Alors :  $v = k \cdot [\text{cyclopentadiène}] \cdot [\text{FMD}]$

Et comme ces deux réactifs ont été pris dans les proportions stoechiométriques initialement, alors, à chaque instant  $t$ ,

$$[\text{cyclopentadiène}] = [\text{FMD}]$$

alors :

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

Si la réaction est d'ordre 1 :

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

Séparons les variables :

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

Intégrons :

$$\int_{[\text{FDM}]_0}^{[\text{FDM}]} \frac{d[\text{FDM}]}{[\text{FDM}]^2} = - k \cdot \int_0^t dt$$

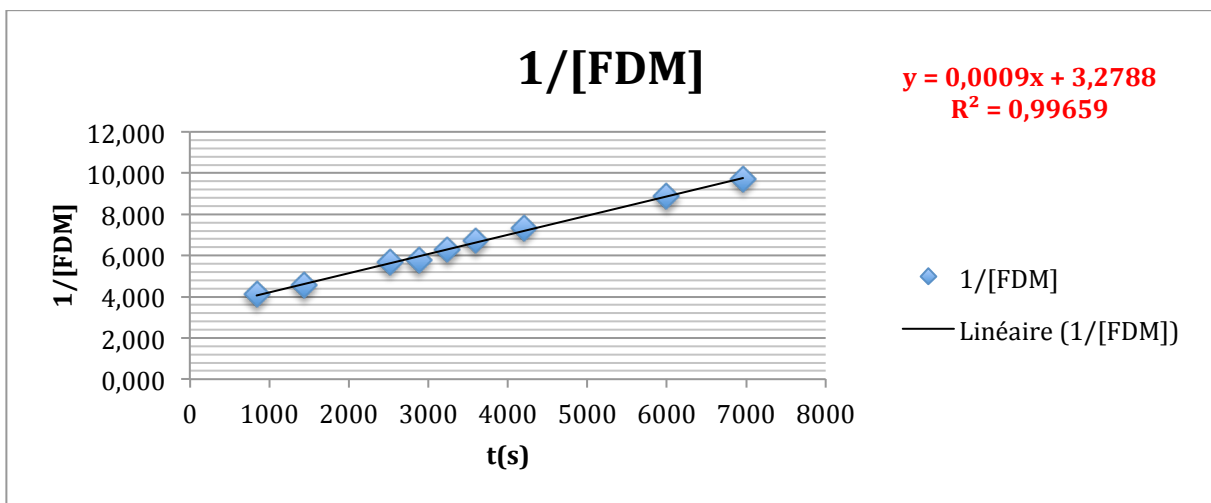
$$-\frac{1}{[FDM]} + \frac{1}{[FDM]_0} = -k.t$$

ou :

$$\frac{1}{[FDM]} - \frac{1}{[FDM]_0} = k.t$$

Reportons donc  $1/[FDM]$  en fonction de  $t$  :

t(s)	840	1440	2520	2880	3240	3600	4200	6000	6960
[FDM] (mol.L-1)	0,243	0,22	0,176	0,174	0,159	0,149	0,136	0,113	0,103
1/[FDM]	4,115	4,545	5,682	5,747	6,289	6,711	7,353	8,850	9,709



**conclusion : la réaction est bien d'ordre global 2.**

Et la constante de vitesse vaut :  **$k = 9.10^{-4} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$**