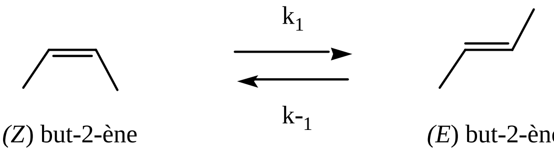
Exercice I-18 : Réactions opposées

Enoncé

On étudie 238 °C l'isomération du *Z*-2-butène en *E*-2-butène :



(*Z*) but-2-ène (*E*) but-2-ène

t(s)	0	60	120	155	200
% *E*-2-butène	0	5,0	9,2	11	15

Cette réaction est réversible. On constate en effet, qu' à partir d'un temps suffisamment long, la teneur en isomère *E* reste égale à 65,5 %.

1- Donner l'équation de la courbe représentant la variation du % de 2-butène en fonction de temps et à l'aide des données ci-dessus.

2- Calculer les constantes de vitesse des réactions directes et inverses.

Correction :

Il s'agit d'une réaction opposée. On note Z et E respectivement le (Z) but-2-ène et le (E)- but-2-ène.

$$\begin{array}{lccc} & Z & \rightleftarrows & E \\ \text{à } t=0 & a & & 0 \\ \text{à l'instant } t & a-x & & x \end{array}$$

Les vitesses des étapes (1) et (-1) s'expriment selon:

$$v_1 = k_1 \cdot [Z]$$

$$\text{et } v_{-1} = k_{-1} \cdot [E]$$

Les variations globales de concentrations s'expriment selon :

$$\frac{d[Z]}{dt} = -v_1 + v_{-1}$$

$$\text{avec } \frac{d[Z]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt}$$

Un bilan simple de matière permet d'établir :

$$\forall t, [E] + [Z] = a$$

Au bout d'un temps infini, les concentrations en E et Z ne varient plus, d'où :

$$\left.\frac{d[Z]}{dt}\right|_{\infty} = 0 = -k_1 \cdot [Z]_{\infty} + k_{-1} \cdot [E]_{\infty}$$

$$\text{d'où } K = \frac{[E]_{\infty}}{[Z]_{\infty}} = \frac{65{,}5}{100 - 65{,}5} = 1{,}899$$

La variation globale de concentration en E s'exprime :

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1 \cdot [Z] - k_{-1} \cdot [E]$$

$$\text{avec } \forall t, [E] + [Z] = a$$

$$\text{d'où } \frac{d[E]}{dt} + (k_1 + k_{-1}) \cdot [E] = k_1 \cdot a$$

(équation différentielle avec second membre).

4- Au bout d'un temps très long :

$$\left.\frac{d[E]}{dt}\right|_{\infty} = 0,$$

$$\text{d'où : } [E]_\infty = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \cdot a$$

$$\text{et } [Z]_\infty = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \cdot a$$

D'où :

$$K = \frac{[E]_\infty}{[Z]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 1{,}899$$

L'équation différentielle s'intègre en (voir cours) :

$$[E] = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \cdot a \cdot \left\{1 - k_1 \cdot exp\left[-(k_1 + k_{-1}) \cdot t\right]\right\}$$

$$\text{soit } ln([E]_\infty - [E]) = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

On trace alors $ln([E]_\infty - [E])$ en fonction du temps (on prend $[E] = \frac{\%\text{ en E}}{100}$).

La pente de cette droite permet de déterminer :

$$-(k_1 + k_{-1}).$$

On en déduit donc par résolution du système des deux équations :

$$k_1 = 8{,}4.10^{-4}\ s^{-1}\ ;$$

$$k_{-1} = 4\ {,}4.10^{-4}\ s^{-1}\ ;$$