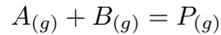


# Colle de Physique

25/11/2011 - Semaine 8

## Exercice

On étudie la réaction suivante :



Dans laquelle  $A$  est d'ordre  $m$ ,  $B$  d'ordre  $n$ , l'ordre total étant  $q = m + n$ ; la réaction a une constante  $k$  à 292K, et se déroule dans un volume constant. On note  $a, b, p$  respectivement les quantités de  $A, B, P$  à un instant  $t$  donné,  $a_0, b_0, p_0$  à l'instant initial.

1. Si  $a_0 = b_0$ , que peut on dire de  $a$  et  $b$  ?
2. Si  $a_0 = b_0$  et  $q = 1$ , exprimer  $a$  fonction du temps
3. Si  $a_0 = b_0$  et  $q = 2$ , exprimer  $a$  fonction du temps
4. Montrer que dans les premiers instants ( $t$  petit), on a :  $\frac{p}{a} = k a^{m-1} b^n t$ .
5. On donne le tableau suivant :

$b_0 = 0.20 \text{ mol.L}^{-1}$	T ( en heures )	100	200	300
$a_{0,1} = 0.20 \text{ mol.L}^{-1}$	$p \text{ ( mol.L}^{-1} \text{)}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-4}$
$a_{0,2} = 0.30 \text{ mol.L}^{-1}$	$p \text{ ( mol.L}^{-1} \text{)}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
$a_{0,3} = 0.40 \text{ mol.L}^{-1}$	$p \text{ ( mol.L}^{-1} \text{)}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$

Chaque ligne correspond à une expérience. Tracer  $\frac{p}{a}$  en fonction du temps pour les trois expériences sur le même graphe. La loi précédente est-elle vérifiée. Déterminer  $m$ .

6. On répète l'expérience en faisant varier  $b_0$ . La pente des droites obtenues ne varie pas. En déduire  $n$ .
7. Déterminer  $k$
8. Cette réaction est-elle une réaction élémentaire ?
9. On donne les réactions élémentaires suivantes :



Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de  $k_{III}, K_I, K_{II}, [A], [B]$ . Commentaires.

# Correction

1. Si  $a_0 = b_0$ , alors à tout instant  $a = b$  ( faire un tableau d'avancement pour s'en convaincre ).
2. Comme  $a_0 = b_0 \implies \forall t, a = b$ , en supposant  $q = 1$ , on a donc

$$v = ka^m b^n = ka^m a^n = ka^q \quad (4)$$

$$-\frac{da}{dt} = v = ka \quad (5)$$

$$a = a_0 e^{-kt} \quad (6)$$

3. Si l'on a maintenant  $q = 2$ , on a :

$$-\frac{da}{dt} = v = ka^2 \quad (7)$$

$$\frac{da}{a^2} = -k dt \quad (8)$$

$$\frac{1}{a_0} - \frac{1}{a} = -kt \quad (9)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + kt \quad (10)$$

4. Comme l'on a précisé aux premiers instants, il suffit de faire un D.L à l'ordre 1 :  $\frac{p}{a} \cong \frac{d(\frac{p}{a})}{dt}(t=0) * t$ .

$$\frac{dp}{dt} = v = ka^m b^n \quad (11)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dp}{dt} = ka^{m-1} b^n \quad (12)$$

Comme on est au premiers instants, on peut supposer  $a \cong a_0$ , et donc  $\frac{1}{a} \frac{dp}{dt}(t=0) \cong \frac{d(\frac{p}{a})}{dt}(t=0)$ . On a alors bien :  $\frac{d(\frac{p}{a})}{dt}(t=0) = ka^{m-1} b^n$ . D'où le résultat :  $\frac{p}{a} \cong ka^{m-1} b^n t$  aux premiers instants.

5. Le tracé donne trois droites de pentes  $\pi_1, \pi_2, \pi_3$ . La loi d'évolution de p déterminé à la question précédente se vérifie donc bien puisque p est une fonction linéaire du temps. D'après la question précédente  $\pi_i = ka_{0,i}^m b^n$ , donc :

$$\frac{\pi_1}{\pi_3} = \left( \frac{a_{0,1}}{a_{0,3}} \right)^{m-1} \quad (13)$$

$$m = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\pi_1}{\pi_3}\right)}{\ln\left(\frac{a_{0,1}}{a_{0,3}}\right)} \quad (14)$$

Application numérique :  $m = 3$ .

6. Si la pente des droites ne vaire pas, d'après la formule 14,  $n = 1$ .
7. On reprends par exemple l'expression de  $\pi_1$ , et on trouve :  $k = 0.0025 L^3 \cdot mol^{-3} \cdot h^{-1}$ .