Colle de Physique

25/11/2011 - Semaine 8

Exercice

On étudie la réaction suivante :

$$A_{(g)} + B_{(g)} = P_{(g)}$$

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 respectivment les quantité 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 :

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

   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 vaire pas. En déduire n.
7. Determiner k
8. Cette réaction est-elle une réaction élémentaire ?
9. On donne les réactions élémentaires suivantes :

$$2A = A_2 \tag{1}$$

$$A + B = AB \tag{2}$$

$$A + AB = P + A \tag{3}$$

   Exprimer r 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

$$v = ka^m b^n = ka^m a^n = ka^q \tag{4}$$

$$-\frac{da}{dt} = v = ka \tag{5}$$

$$a = a_0 e^{-kt} \tag{6}$$

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

$$-\frac{da}{dt} = v = ka^2 \tag{7}$$

$$\frac{da}{a^2} = -kdt \tag{8}$$

$$\frac{1}{a_0} - \frac{1}{a} = -kt \tag{9}$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + kt \tag{10}$$

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

$$\frac{dp}{dt} = v = ka^m b^n \tag{11}$$

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

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'ou le résultat : $\frac{p}{a} \cong ka^{m-1}b^n t$ aux premiers instants.

5. Le tracé donne trois droites de pentes π_1, π_2, π_3.La loi d'écolution 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 :

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

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

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 π_1, et on trouve : $k = 0.0025\, L^3.mol^{-3}.h^{-1}$.