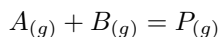


Colle de Physique

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 π_1, π_2, π_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 π_1 , et on trouve : $k = 0.0025 L^3 \cdot mol^{-3} \cdot h^{-1}$.