

Exercice

En phase gazeuse l'éthane se décompose selon la réaction principale suivante :



1-Détermination de l'ordre de la réaction

La réaction a été suivie à 900K par mesure de la concentration en hydrogène dans un récipient de volume constant

t (sec)	10	30	60	100	∞
[H ₂] 10 ³ M	2	5	7.5	9	10

- Vérifier que la réaction est d'ordre 1 et déterminer la constante de vitesse k.

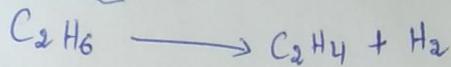
2-Energie d'activation

Des mesures effectuées à deux autres températures ont conduit aux résultats suivants :

T (K)	850	950
k (sec ⁻¹)	2.3 10 ⁻³	0.23

- Vérifier que la loi d'Arrhenius s'applique et déterminer l'énergie d'activation.

Correction:



1) Vérification que la réaction est d'ordre 1

* on a comme donné, le temps en seconde et la $[\text{H}_2]$ qui est un produit en M (mole/L) \Rightarrow donc, on va penser directement à la méthode par intégration pour déterminer l'ordre.

* pour une réaction d'ordre 1, on a : $\ln[A] = -kt + \ln[A_0]$
 $y = ax + b$

* le x c'est le temps, on l'a et le y c'est $\ln[A]$, c.à.d. \ln du réactif, on l'a pas \Rightarrow donc, il faut le déterminer

* en regardant la réaction, on remarque que c'est une réaction équimolaire, c'est-à-dire, 1 mole de C_2H_6 donne une mole de H_2 , donc, on peut compléter le tableau de la façon suivante :

t (sec)	10	30	60	10	∞
$[\text{H}_2] \cdot 10^3 \text{ M}$	2	5	7.5	9	10
$[\text{C}_2\text{H}_6] \cdot 10^3 \text{ M}$	8	5	2.5	1	0
$\ln[\text{C}_2\text{H}_6]$	8.98	8.51	7.82	6.9	-

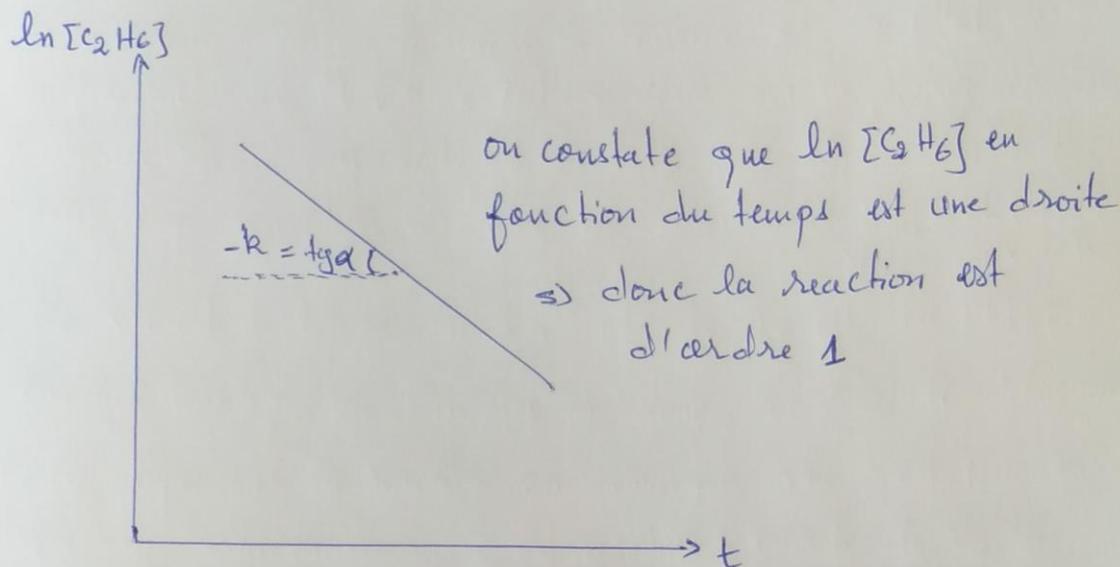
* au temps $t = \infty$, cela veut dire que la réaction est terminée, c'est-à-dire tout le C_2H_6 est transformé en H_2 donc au $t = 0$, $[\text{H}_2] = 10^4 \text{ M}$, cela veut dire que la $[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = 10^4$

* au $t = 10 \text{ s}$, la $[\text{C}_2\text{H}_6]$ restante est égal à la $[\text{C}_2\text{H}_6]_0$ moins la $[\text{C}_2\text{H}_6]$ disparue après 10 seconde :

$$[\text{C}_2\text{H}_6] = 10^4 - 2 \cdot 10^3 = 8 \cdot 10^3 \text{ M}$$

①

* avec le même raisonnement, vous calculez la $[C_2H_6]$ restante pour chaque temps, vous aurez les chiffres dans le tableau avec leur \ln correspondant.



* determination de la constante de vitesse k

d'après le graphique on a $\text{tg} \alpha = -k = \frac{7,82 - 8,51}{60 - 30}$
 $-k = \frac{-0,69}{30}$

cette constante k est calculée à une température de $900K^\circ$

$\Rightarrow k = 0,023 \text{ s}^{-1}$

2) Verification que la loi d'Arrhenius s'applique

* d'après le tableau 2 et la constante k calculée précédemment on remarque que plus la température augmente, plus la constante de vitesse k augmente.

* cette augmentation doit se faire en respectant la loi d'Arrhenius : $k = A e^{-E_a/RT}$

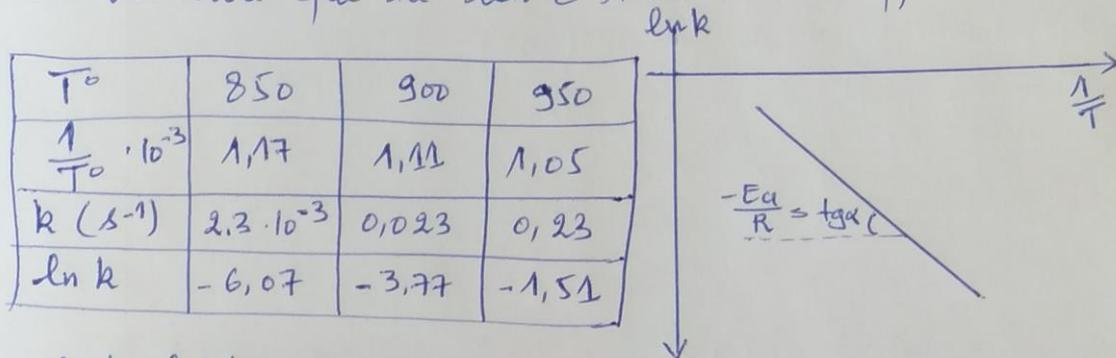
(2)

la linéarisation de la loi d'Arrhenius nous donne :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$y = b + a \cdot x$$

donc si $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite
Cela veut dire que la loi d'Arrhenius s'applique.



* $\ln k$ f $(\frac{1}{T})$ est une droite \Rightarrow la loi d'Arrhenius s'applique

détermination de l'énergie d'activation E_a

$$\text{tg} \alpha = \frac{-E_a}{R} = \frac{-6,07 + 3,77}{(1,17 - 1,11) \cdot 10^{-3}} = \frac{-2,3}{0,06 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \frac{-E_a}{R} = -38,33 \cdot 10^3$$

$$E_a = 38,33 \cdot 10^3 \times 8,314$$

$$E_a = 318,9 \cdot 10^3 \text{ J/mole}$$

$$E_a = 318,9 \text{ KJ/mole}$$

$$E_a = \frac{318,9}{4,18} =$$

$$E_a = 76,29 \text{ Kcal/mole}$$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
constante des gaz
parfait

$$R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

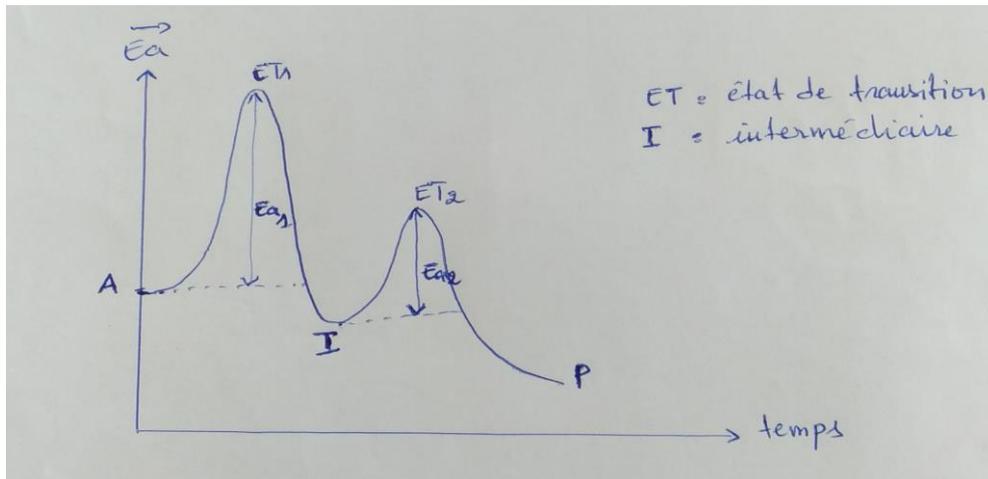
La constante des gaz
parfait peut être exprimée
en joule ou en calorie

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ joule}$$

(3)

Exercice :

Considérons le diagramme énergétique de la r réaction $A \longrightarrow P$



Commenter ce diagramme

La réaction est-elle complexe ou élémentaire ?

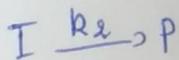
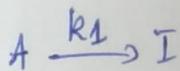
Que pouvez-vous dire de la vitesse de cette réaction ?

Correction :

Commentaire du diagramme :

- * Ce diagramme représente l'évolution de l'énergie d'activation (E_a) d'une réaction globale $A \xrightarrow{k} P$, qui se compose de deux réaction élémentaire $A \xrightarrow{k_1} I$ et $I \xrightarrow{k_2} P$, ou chaque réaction élémentaire possède sa propre énergie d'activation: E_{a1} pour $A \rightarrow I$ et E_{a2} pour $I \rightarrow P$
- * la réaction est complexe parce qu'elle s'effectue en deux réaction élémentaire

* la vitesse de la réaction ?



on remarque que $E_{a1} > E_{a2}$ (d'après le diagramme)

\Rightarrow la première réaction élémentaire est la plus longue

(k est inversement proportionnel à E_a)

$E_{a1} > E_{a2} \Rightarrow k_1 < k_2 \Rightarrow A \xrightarrow{k_1} I$ est plus lente que

$I \xrightarrow{k_2} P \Rightarrow A \xrightarrow{k_1} I$ qui détermine la vitesse de la réaction globale

$$\text{donc } \boxed{V_g = V_n = k [A]^1}$$