EXO3 $A(g) \longrightarrow 2B(g) + \frac{1}{2} C(g)$; 4 gaz ; ordre 1

1- Évaluer les Paramètres d'Arrhenius (E_a, k_0)

Loi d'Arrhenius $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$.

k : cte de vitesse ; k_0 : facteur pré-exponentiel ; T : température

E_a : Énergie d'Activation, R : cte des gaz parfait

$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow$ $\boxed{\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}}$ --- (1)

A partir du tableau, on trace la courbe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

de type $Y = B + A.X$

avec $Y : \ln k$; $B = \ln k_0$ $A = -\frac{E_a}{R} = tg\alpha$.

T (S)	24,5	34,5	45,3	54,7	64,7	T (S)
k (s^{-1})	$3,45.10^{-5}$	$1,35.10^{-4}$	$4,17.10^{-4}$	$1,51.10^{-3}$	$4,90.10^{-3}$	k (s^{-1})
$x = \frac{1}{T}$ (K^{-1})	$3,36.10^{-3}$	$3,25.10^{-3}$	$3,14.10^{-3}$	$3,05.10^{-3}$	$2,96.10^{-3}$	$x = \frac{1}{T}$ (K^{-1})
$y = \ln k$	$-10,27$	$-8,91$	$-7,78$	$-6,49$	$-5,31$	$Y = \ln k$

Du graphique $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

on a : $A = tg\alpha = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = -\frac{E_a}{R} = \frac{-6,49-(-8,91)}{3,05.10^{-3} - 3,25.10^{-3}}$

$A = tg\alpha = -\frac{E_a}{R} = -12100 \Rightarrow E_a = -12100.R$

$E_a = 12100 \cdot 8,31 = 100551\ J = 100,551\ kJ/mol$

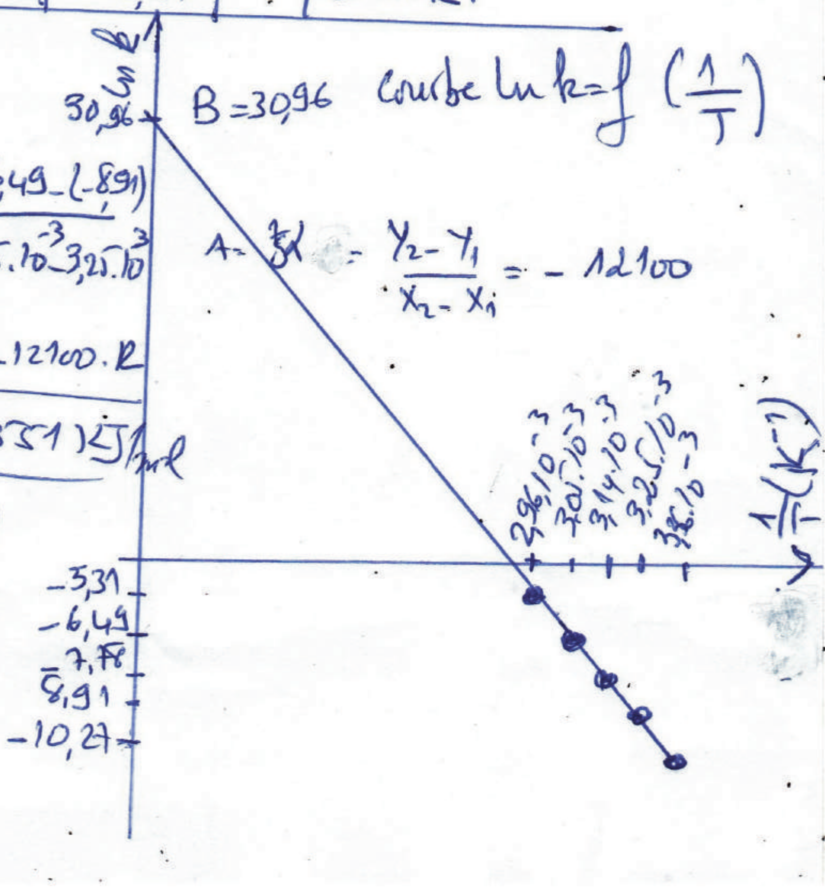
du graphe

$B = \ln k_0 = 30,96 \Rightarrow k_0 = \exp(30,96)$

$k_0 = 2,79.10^{13}\ s^{-1}$.

Les Paramètre d'Arrhenius sont :

* $E_a = 100,551\ kJ/mol$.
* $k_0 = 2,79.10^{13}\ s^{-1}$.



EXO3 (Suite

2- La valeur de la cte de vitesse à $T = 15°C$.

$T = 15 + 273 = 288\,K \Rightarrow \frac{1}{T} = 0{,}00347\,K^{-1}$

$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$; on remplace k_0, E_a, R et T par leurs valeurs respectives

$$k = 2{,}79.10^{+13} \exp\left(\frac{-100571}{8{,}31 . 288}\right) = 1{,}58.10^{-5}\,s^{-1}$$

$$\boxed{k = 1{,}58.10^{-5}\,s^{-1}}$$

EX04 $2A \longrightarrow 2B + C$, réaction d'ordre 2 ($n=2$) en 4 gaz.

$T = 1015\,K$, $V = 5L$ (cte) et **A est pur**

1- Montrer que $t_{1/2} = \dfrac{RT}{K.P_0}$.

La vitesse de réaction d'ordre 2 : $r = k\,C_A^n$, $n=2 \Rightarrow r = k\,C_A^2$

$r = \dfrac{r_A}{\nu_A} \Rightarrow r_A = \nu_A r = \nu_A . k\,C_A^2 = -2k\,C_A^2$ car $\nu_A = -2$

on pose $\boxed{2k = K} \Rightarrow \boxed{r_A = -K\,C_A^2}$ --- (1)

B.M : $\dfrac{dn_A}{dt} = r_A . V \Rightarrow \dfrac{dn_A}{V\,dt} = r_A$; $V = cte \Rightarrow$

$\dfrac{dC_A}{dt} = r_A = -K\,C_A^2 \Rightarrow -\dfrac{dC_A}{C_A^2} = +K\,dt$.

on intègre C_A entre C_{A0} et C_A et le temps entre 0 et t.

$\Rightarrow -\displaystyle\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = K\int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{C_A}\Big|_{C_{A0}}^{C_A} = \boxed{Kt \Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = Kt}$ (2)

Phase gaz $\Rightarrow P_A . V = n_A . RT \Rightarrow \dfrac{n_A}{V} = \dfrac{P_A}{RT} \Rightarrow \boxed{C_A = \dfrac{P_A}{RT}}$ (3)

On remplace (3) dans (2) $\Rightarrow \boxed{Kt = \dfrac{1}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)} - \dfrac{1}{\left(\frac{P_{A0}}{RT}\right)}}$ (4).

à $t_{1/2}$: $\left\{ \begin{array}{l} C_A = C_{A0}/2 \\ n_A = n_{A0}/2 \\ P_A = P_{A0}/2 \end{array} \right. \Rightarrow Kt_{1/2} = \dfrac{1}{\left(\frac{P_{A0}}{2RT}\right)} - \dfrac{1}{\left(\frac{P_{A0}}{RT}\right)} \Rightarrow Kt_{1/2} = \dfrac{2RT}{P_{A0}} - \dfrac{RT}{P_{A0}}$

$Kt_{1/2} = \dfrac{RT}{P_{A0}} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \dfrac{RT}{K.P_{A0}}}$ (5)

Mais le réactif A est pur : à $t=0$ $\left. \begin{array}{l} n_0 = n_{A0} \\ P_0 = P_{A0} \\ C_0 = C_{A0} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \dfrac{RT}{K.P_0}}$ (6

2- Détermination de la cte de vitesse K EX04 (suite)

$y = t_{1/2}$ (s)	1060	500	344	209
P_0 atm	0,135	0,286	0,416	0,683
$x = \frac{1}{P_0}$ (atm^{-1})	7,41	3,50	2,4	1,46

on a $t_{1/2} = \frac{RT}{KP_0}$; on trace $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{P_0}\right)$.

car l'equation : $t_{1/2} = \frac{RT}{K} \cdot \left(\frac{1}{P_0}\right)$

avec $y = t_{1/2}$; $x = \frac{1}{P_0}$ et $A = tg\alpha = \frac{RT}{K}$.

du graphe $A = tg\alpha = \frac{RT}{K} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

$A = tg\alpha = \frac{RT}{K} = \frac{500 - 344}{3,50 - 2,4} = \frac{156}{1,1} = 141,81$

$A = tg\alpha = \frac{RT}{K} = 141,81 \Rightarrow K = \frac{RT}{141,81} = \frac{0,082 \cdot 1015}{141,81}$

$K = 0,587$ l/mol.s