

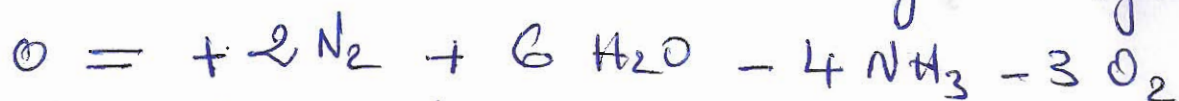
Correction de Travaux dirigés de Cinétique chimique SMC/S5 Série 1

Exercice I:

1°/ Equation-bilan de la réaction faisant intervenir les coefficients stoechiométriques entiers le plus petit possibles:



si le paramètre temps est ignoré la réaction peut être écrite comme une égalité algébrique:



Composition du système en fonction de l'avancement ξ

on a: $n_i(t) = n_i(t=0) + \nu_i \xi$ (cours cf II-3)

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\text{NH}_3) = 18 - 4\xi \\ n(\text{O}_2) = 20 - 3\xi \\ n(\text{N}_2) = +2\xi \\ n(\text{H}_2\text{O}) = +6\xi \end{array} \right.$$

01/12

Application numérique :

$$\begin{aligned} * \xi = 3,5 \text{ mol} \quad & \left\{ \begin{array}{l} n(\text{NH}_3) = 4 \text{ mol} \\ n(\text{N}_2) = 4 \text{ mol} \\ n(\text{O}_2) = 9,5 \text{ mol} \\ n(\text{H}_2\text{O}) = 21 \text{ mol} \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$** \xi = 5 \text{ mol} \quad n(\text{NH}_3) = -2 \text{ mol} !$$

L'état caractérisé par $\xi = 5 \text{ mol}$ n'est pas réalisable à partir du mélange considéré.

2 / La valeur maximale de ξ est la plus petite valeur de ξ qui annule la quantité de l'un des réactifs ; la valeur maximale de ξ est donc celle qui correspond à la consommation totale du réactif limitant.

Pour déterminer le réactif limitant du mélange il faut comparer

$$\left(\frac{n_0(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} \right) \text{ et } \left(\frac{n_0(\text{O}_2)}{\nu(\text{O}_2)} \right)$$

02/12

ona :

$$\left(\frac{n_0(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} \right) = \left(\frac{18}{4} \right) = 4,5 \text{ mol}$$

$$\left(\frac{n_0(\text{O}_2)}{\nu(\text{O}_2)} \right) = \left(\frac{20}{3} \right) = 6,66 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc
l'ammoniac :

$$\xi_{\max} = \frac{18}{4} = 4,5 \text{ mol}$$

Composition du mélange réactionnel à la fin
de la réaction :

$$\begin{cases} n(\text{NH}_3) = 18 - 4 \xi_{\max} = 0 \text{ mol} \\ n(\text{O}_2) = 20 - 3 \xi_{\max} = 6,5 \text{ mol} \\ n(\text{N}_2) = 0 + 2 \xi_{\max} = 9 \text{ mol} \\ n(\text{H}_2\text{O}) = 0 + 6 \xi_{\max} = 27 \text{ mol} \end{cases}$$

03/12

3/ La quantité d'ammoniac que devrait comporter le mélange initial pour être stoechiométrique.

Il faut que $\left(\frac{n_0(\text{NH}_3)}{4} \right) = \left(\frac{n(\text{O}_2)}{3} \right) = \frac{20}{3}$

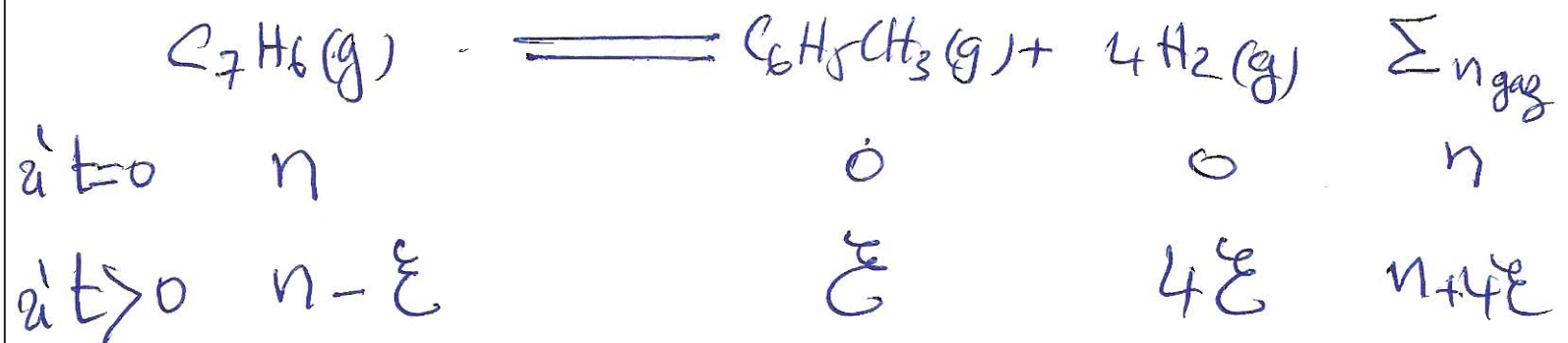
$$\Rightarrow n_0(\text{NH}_3) = 4 \times \frac{20}{3} = 26,67 \text{ mol}$$

$$\boxed{n_0(\text{NH}_3) = 26,67 \text{ mol}}$$

04/12

Exercice II :

1) Equation-bilan de la réaction :



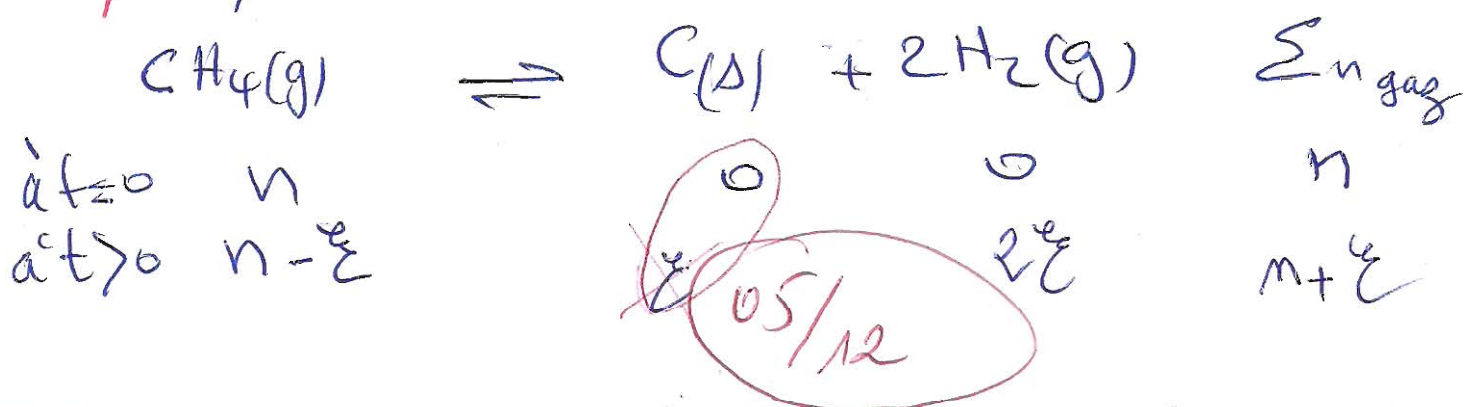
Les fractions molaires des constituants en fonction de ξ :

$$x(\text{C}_7\text{H}_6) = \frac{n(\text{C}_7\text{H}_6)}{n(\text{C}_7\text{H}_6) + n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + n(\text{H}_2)} = \frac{n-\xi}{n+4\xi}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{C}_7\text{H}_6) + n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + n(\text{H}_2)} = \frac{4\xi}{n+4\xi}$$

$$x(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)}{n(\text{C}_7\text{H}_6) + n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + n(\text{H}_2)} = \frac{\xi}{n+4\xi}$$

2) Equation-bilan de la réaction



Les fractions molaires dans la phase gaz en fonction de ξ :

$$x(\text{CH}_4) = \frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2)} = \frac{n - \xi}{n + \xi}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2)} = \frac{2\xi}{n + \xi}$$

La fraction molaire du carbone solide est égale à 1 : elle est indépendante de ξ car le carbone constitue une phase condensée pure.

Il est très important de prendre en compte l'état physique des constituants pour pouvoir exprimer la composition d'un mélange grâce aux fractions molaires.

06/12

Exercice III

1°/ Comme la réaction $A(g) \longrightarrow B(g) + C(g)$ est d'ordre 1, $v_0 = k[A]_0$, avec $[A]_0$ est la concentration du composé A à l'instant $t=0$.

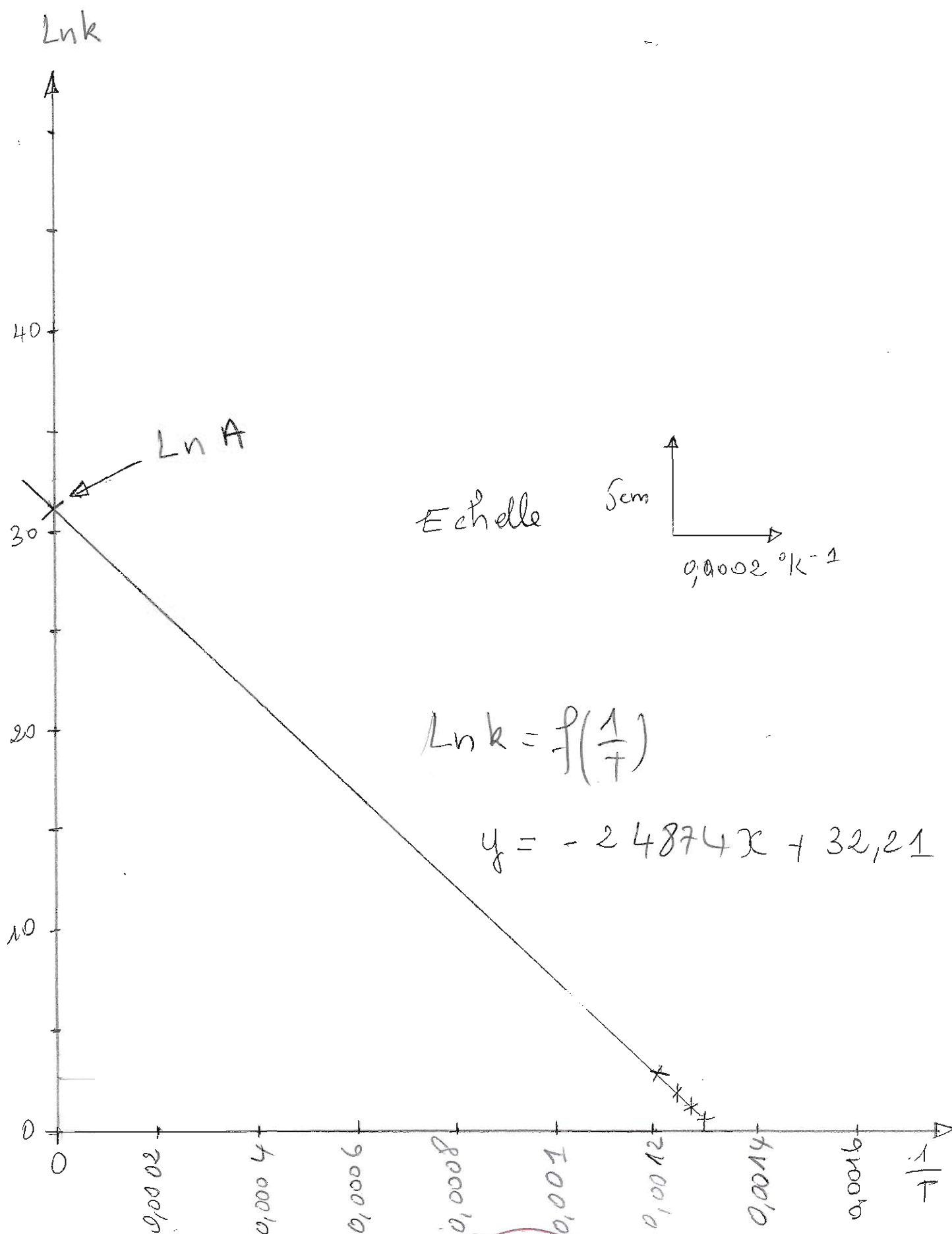
En conséquence, $k = \frac{v_0}{[A]_0}$

Pour confirmer si la loi d'Arrhenius est vérifiée on trace la courbe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. La loi est vérifiée si le résultat est une droite ($k = A_0 e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$)

T (°K)	775	800	820	840
k (s ⁻¹)	1,12	3,10	6,55	13,45
$\frac{1}{T}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$
$\ln k$	0,11	1,13	1,88	2,60

Pour répondre à la question posée, on trace la courbe de variation de $\ln k$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$: $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

02/12



08/12

La courbe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite
donc, la loi d'Arrhenius est vérifiée

2/ On a $\ln k = A e^{-E_a/RT}$

donc $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

$$\ln k = 32,21 - \frac{24874}{T}$$

par suite

$$A = 9,64 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

et

$$-\frac{E_a}{RT} = -\frac{24874}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{E_a}{R} = 24874$$

$$\Rightarrow E_a = 207 \text{ kJ/mol}$$

avec $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

09/12

Exercice IV :

1°) La vitesse de la réaction du premier ordre est $v = - \frac{d[(CH_3)_3CBr]}{dt} = k[(CH_3)_3CBr]$

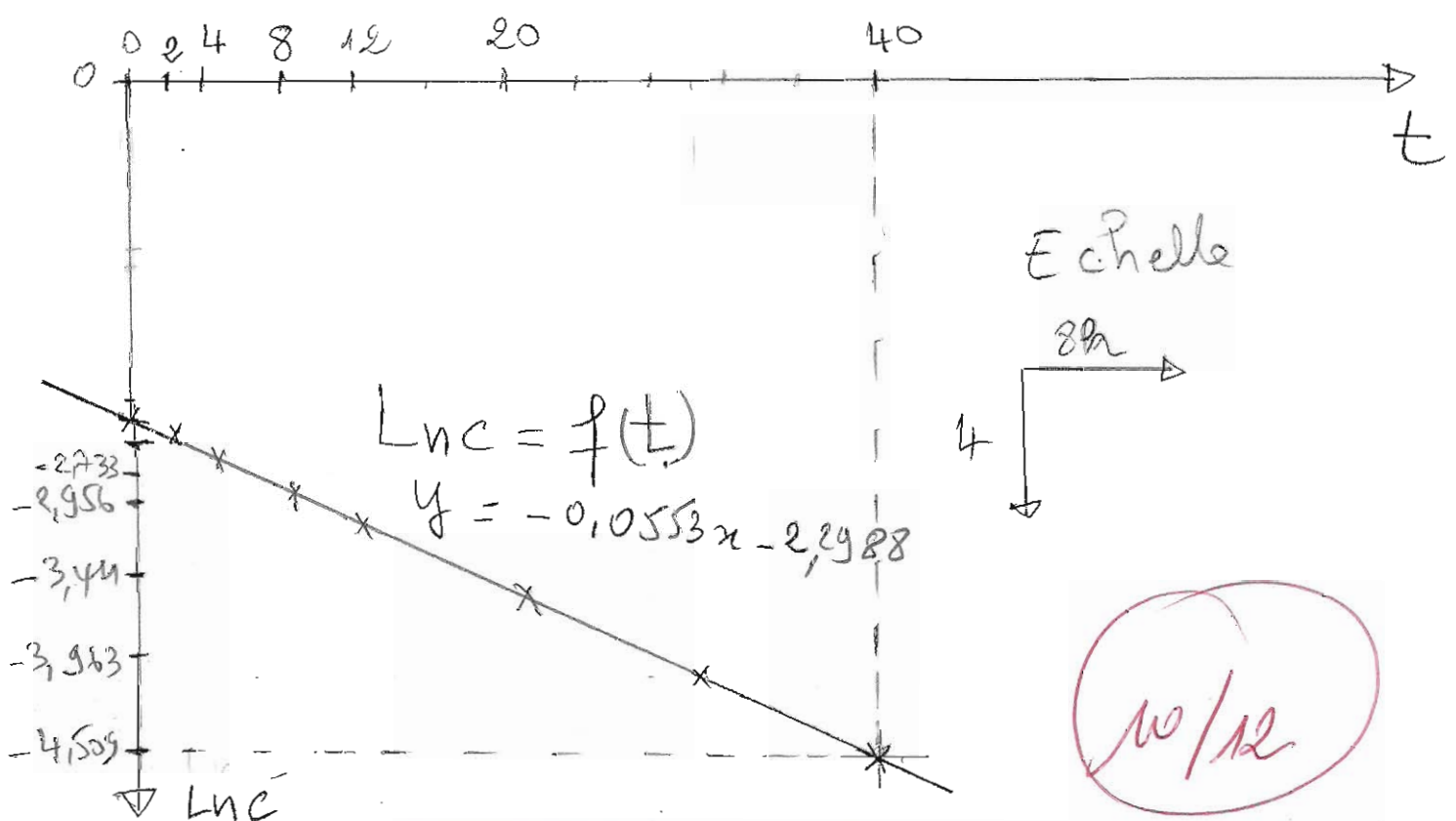
L'intégration de cette équation, en posant $C = [(CH_3)_3CBr]$ à l'instant t et C_0 à l'instant $t=0$, conduit à :

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \Rightarrow \ln C = \ln C_0 - kt$$

où k est la pente de la droite obtenue.

t (h)	0	2	4	8	12	20	30	40
C (mol/l)	0,100	0,090	0,080	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011
$\ln C$	-2,302	-2,407	-2,525	-2,733	-2,956	-3,411	-3,963	-4,509

Trace de la courbe $\ln C = f(t)$



10/12

La constante de vitesse k est la pente de la droite $\ln C = \ln C_0 - kt$

$$y = -0,0553 - 2,2988$$

on trouve : $k = 5,53 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$

$$k = 9,21 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

2°/ Pour une réaction du premier ordre,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

on en déduit qu'à 50 °C

$$\ln k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,69}{56} = 1,237 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

3°/ En déduire l'énergie d'activation par application de l'équation d'Arrhenius aux couples (T_1, k_1) et (T_2, k_2) .

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$k_1 = 9,21 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$T_2 = 323 \text{ K}$$

$$k_2 = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (1)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (2)$$

11/12

$$(2) - (1) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

A.N.:

$$\ln \frac{1,24 \cdot 10^{-2}}{9,21 \cdot 10^{-4}} = \frac{-E_a}{8,31} \left[\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right]$$

$$\Rightarrow E_a = 83 \text{ kJ/mol}$$

12/12