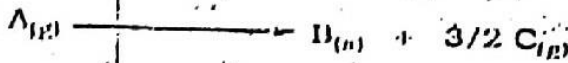


Epreuve de cinétique chimique

UNEM

1. Soit la décomposition :



La décomposition à volume constant est suivie par mesure de pression. Les valeurs trouvées sont :

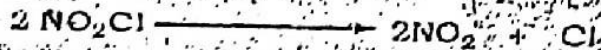
| | | | | |
|-----------|-------|------|-------|-------|
| t (heure) | 0 | 7,03 | 24,17 | 41,25 |
| p (mmHg) | 715,2 | 730 | 759,4 | 786,6 |

1°) P_0 est la pression initiale, le composé A étant seul présent, C_0 est la concentration molaire de A. Soient P la pression totale et C la concentration molaire de A à l'instant t. Trouver la relation entre P_0 , P, C_0 et C.

2°) Montrer par le calcul de la constante de vitesse que la réaction est du premier ordre.

3°) Calculer $t_{1/2}$ et la valeur de la pression totale correspondant à $t_{1/2}$.

II - L'étude cinétique de la réaction de décomposition :



conduit, à 160°C, aux résultats suivants :

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| temps (s) | 0 | 150 | 300 | 450 | 600 | 750 |
| $10^2 [NO_2Cl]$ (mole/cm ³) | 1,00 | 1,80 | 1,63 | 1,47 | 1,33 | 1,21 |

1°) Montrer graphiquement que cette réaction est du premier ordre et calculer sa constante de vitesse.

2°) En mesurant, pour différentes concentrations, la vitesse initiale de décomposition de NO_2Cl à 180°C , on a obtenu :

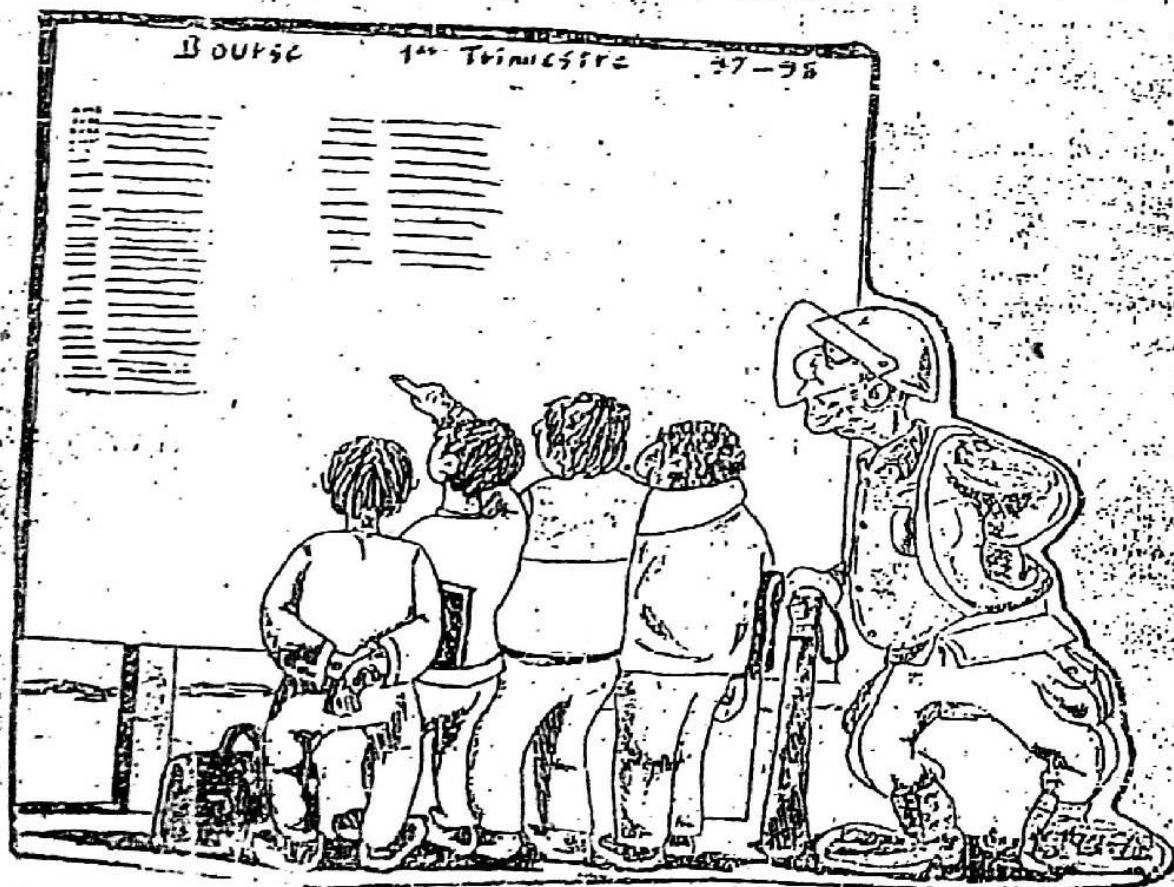
| | | | | | | | | |
|--|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $10^{12} \cdot V_0$ (mole / $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$) | 8,5 | 33,5 | 75,5 | 135 | 211 | 302 | 413 | 540 |
| $10^7 [\text{NO}_2\text{Cl}]$ (mole / cm^3) | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |

Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à NO_2Cl et calculer la constante de vitesse.

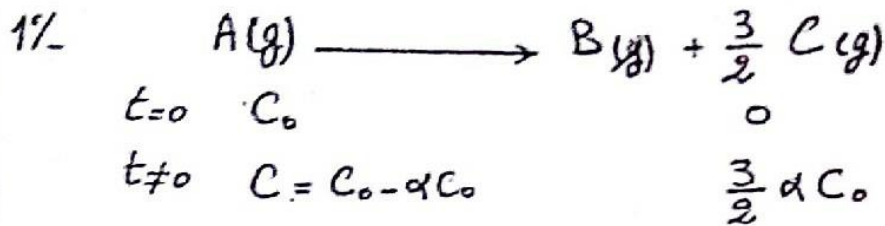
3°) Pour une même concentration et à différentes températures de réaction, la vitesse initiale évolue de la manière suivante :

| | | | | |
|--|------|-----|-----|------|
| Température ($^\circ\text{C}$) | 180 | 203 | 227 | 248 |
| $10^{12} \cdot V_0$ (mole / $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$) | 33,5 | 130 | 621 | 1680 |

Calculer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel.



EX: I



on note la concentration total C_t

$$\begin{cases} C_t = C_0 - \alpha C_0 + \frac{3}{2} \alpha C_0 \\ = C_0 + \frac{1}{2} \alpha C_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_t = C_0 + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot C_0 \right) \\ C_t = \frac{3C_0 - C}{2} \end{cases}$$
$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

donc: $\frac{P}{P_0} = \frac{RT C_t}{RT C_0} = \frac{3C_0 - C}{2C_0} \Rightarrow \boxed{\frac{P}{P_0} = \frac{3C_0 - C}{2C_0}}$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{3}{2} - \frac{C}{2C_0} \Rightarrow \frac{2P}{P_0} = 3 - \frac{C}{C_0} \Rightarrow \frac{C}{C_0} = 3 - \frac{2P}{P_0}$$

$$\boxed{\frac{C_0}{C} = \frac{P_0}{3P_0 - 2P}}$$

2/-

Par le calcul on trouve que: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = kt$$

$$\frac{P}{k} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \Rightarrow \boxed{k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{P_0}{3P_0 - 2P} \right)}$$

1/-

$$\begin{cases} P_0 = 715,2 \text{ mmHg} \\ t = 24,17 \text{ h} \\ P = 759,4 \text{ mmHg} \end{cases} \Rightarrow \boxed{k = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}}$$

3/-

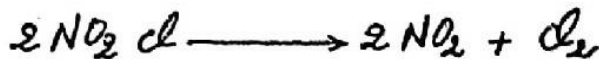
$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = 126,99 \text{ h} = 5;29 \text{ J}}$$

la pression totale correspond à $t_{1/2}$:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{P_0}{3P_0 - 2P} \quad \left. \vphantom{\frac{C_0}{C}} \right\} \Rightarrow \frac{P_0}{3P_0 - 2P_{1/2}} = 2 \Rightarrow P_0 = 6P_0 - 4P_{1/2}$$

$$\boxed{P_{1/2} = \frac{5}{4} P_0} \Rightarrow P_{1/2} = 894 \text{ mmHg}$$

EX: II



$$1/ - \frac{d[\text{NO}_2 \text{cl}]}{2 dt} = k [\text{NO}_2 \text{cl}]^m \Rightarrow \frac{-d[\text{NO}_2 \text{cl}]}{[\text{NO}_2 \text{cl}]^m} = 2k dt$$

Supposons $m = 1$

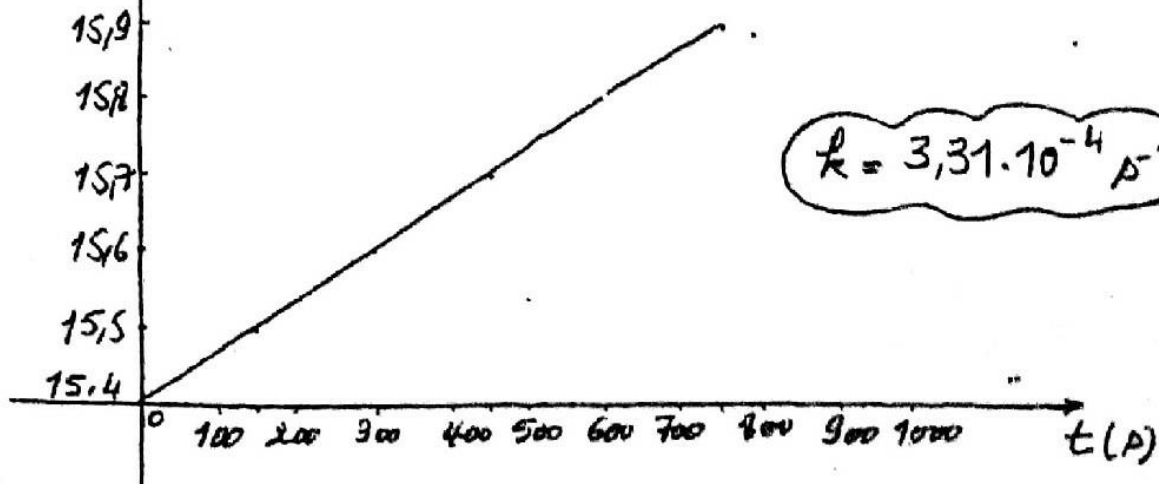
$$\left[\ln [\text{NO}_2 \text{cl}] \right]_{[\text{NO}_2 \text{cl}]_0}^{[\text{NO}_2 \text{cl}]_t} = -2kt \Rightarrow \ln \frac{[\text{NO}_2 \text{cl}]_t}{[\text{NO}_2 \text{cl}]_0} = -2kt$$

$$\ln [\text{NO}_2 \text{cl}] = -2kt + \ln [\text{NO}_2 \text{cl}]_0$$

on trace $\ln [\text{NO}_2 \text{cl}] = f(t)$

| | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\ln [\text{NO}_2 \text{cl}]$ | -15,4 | -15,5 | -15,6 | -15,7 | -15,8 | -15,9 |
| $t \text{ (A)}$ | 0 | 150 | 300 | 450 | 600 | 750 |

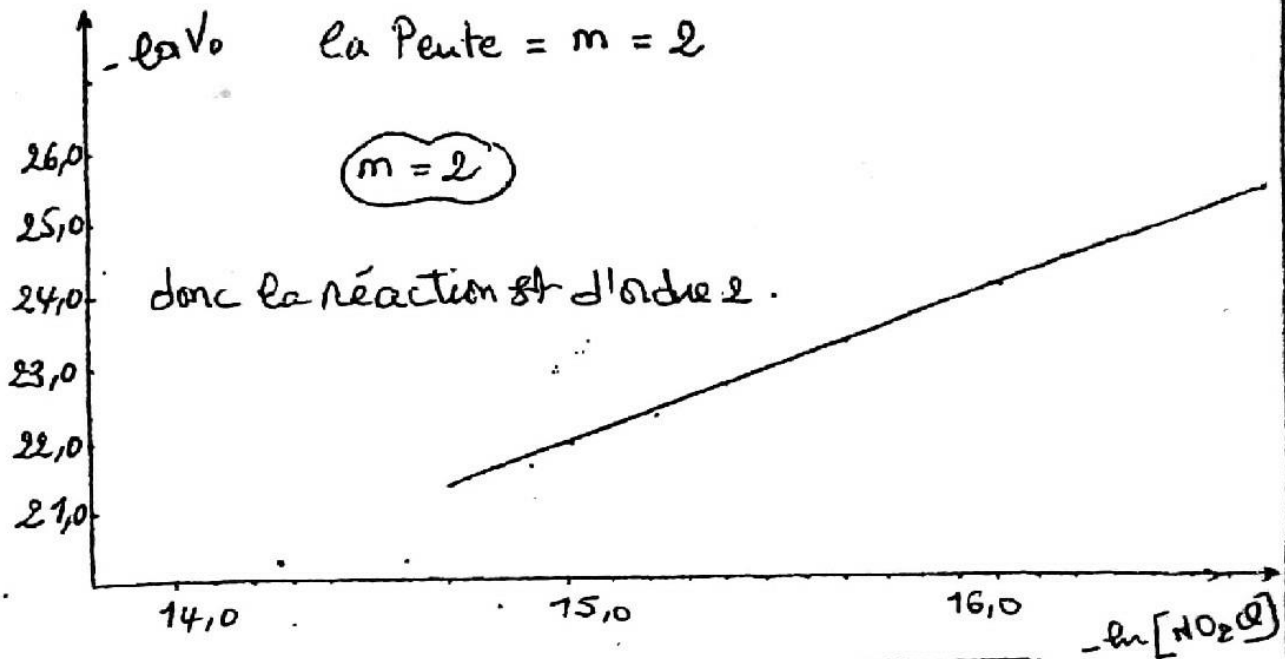
$-\log [\text{NO}_2 \text{cl}]$



$$2^{\circ} - V_0 = k [\text{NO}_2\text{cl}]^m \Rightarrow \ln V_0 = \ln k + m \ln [\text{NO}_2\text{cl}]$$

on trace donc : $\ln V_0 = f[\ln [\text{NO}_2\text{cl}]]$.

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $-\ln V_0$ | 25,5 | 24,1 | 23,3 | 22,7 | 22,3 | 21,9 | 21,6 | 21,3 |
| $-\ln [\text{NO}_2\text{cl}]$ | 16,8 | 16,1 | 15,7 | 15,4 | 15,2 | 15,0 | 14,9 | 14,7 |



on a donc : $V_0 = k [\text{NO}_2\text{cl}]^2 \Rightarrow$

$$k = \frac{V_0}{[\text{NO}_2\text{cl}]^2}$$

$$k = 33,67 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{A}^{-1}$$

3^o - l'énergie d'activation :

$$K(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$V_0 = 33,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{A} \Rightarrow [\text{NO}_2\text{cl}] = 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$\ln V_0 = \ln K + m \ln [\text{NO}_2\text{cl}] = \ln K + 2 \ln [\text{NO}_2\text{cl}]$$

$$K = 33,5 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{A}^{-1}$$

on trace : $\ln K = \ln \left(\frac{V_0}{[\text{NO}_2\text{cl}]^2} \right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$[\text{NO}_2\text{cl}] = \text{cte} = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \ln V_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$

| | | | | |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| $\ln V_0$ | -24,13 | -22,76 | -21,20 | -20,23 |
| T (K) | (453,15) | (476,15) | (500,15) | (521,15) |

La pente est $-\frac{E_a}{R} = -14,095 \Rightarrow E_a = 117,188 \text{ KJ.mol}^{-1}$