

Les GP en force

FGM et GP/USTHB

2006/2007

EMB I du module de TEC705

Exercice 1: 3,5 pts

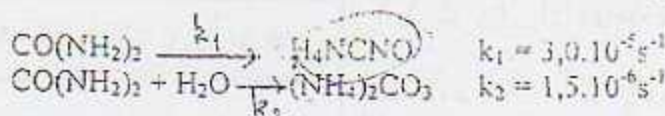
Au cours d'une réaction chimique de la forme $A \xrightarrow{k} 2B$, le dosage de A à des intervalles de temps de 10mn a donné les résultats suivants :

t(mn)	0	10	20	30	40	50
[A] (mol/l)	1,000	0,714	0,555	0,454	0,385	0,333

- Tracer les courbes $[A] = f(t)$ et $[B] = f(t)$
- Évaluez graphiquement la vitesse de disparition de A et la vitesse d'apparition de B à $t = 25mn$. Quelle conclusion peut-t-on tirer de ce résultat, justifiez.
- Vérifiez que cette réaction est bien d'ordre deux.
- Calculez la constante de vitesse.

Exercice 2: 6,5 pts

A $100^\circ C$, en solution aqueuse neutre, l'urée $CO(NH_2)_2$ s'isomérisé en isocyanate d'ammonium H_2NCNO et s'hydrolyse en carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$:

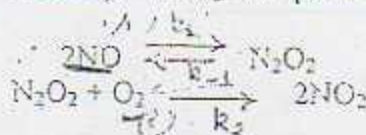


Ces réactions sont du premier ordre par rapport à l'urée.

- Au bout de combien de temps la concentration de l'urée sera-t-elle divisée par 4 ?
- Calculez la quantité maximale d'isocyanate d'ammonium obtenue en pourcentage de l'urée initialement introduite.

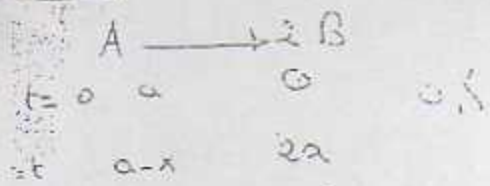
Exercice 3: 5pts

La réaction chimique $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ comporte deux étapes :



- Sachant que $k_2 \ll k_1$, établissez la forme que doit avoir la loi de vitesse
- L'étude expérimentale permet de montrer que la réaction est d'ordre 2 par rapport à NO et d'ordre 1 par rapport à O_2 . Interprétez les résultats.

Exo 1



3°) $[A] = f(t)$, on peut tracer la courbe et après les données du tableau, se penchant $[B] = g(t)$, il faut d'abord calculer $[B]$ ainsi on dessine le tableau :

in)	0	10	20	30	40	50
$\frac{V}{x}$	1,000	0,714	0,551	0,454	0,375	0,333
$\frac{V}{x}$	0,000	0,286	0,449	0,546	0,625	0,667
$\frac{V}{x}$	0,000	0,571	0,898	1,092	1,250	1,334

$\frac{V}{x} = 1,000 \text{ mol/l}$

4°) D'après les courbes tracées :

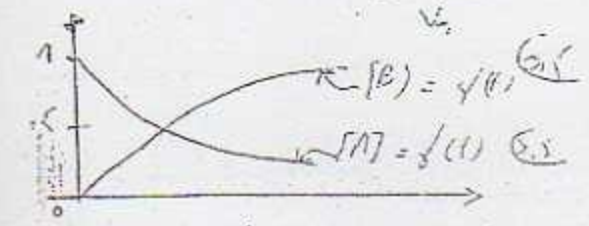
$A = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{0,575 - 0,14}{15 - 35,1} \approx 9,204 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l/min}$ (1)

$B = \frac{d[B]}{dt} = \frac{1,22 - 0,1}{30 - 15} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l/min}$ (2)

Après l'écriture : $v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{2dt} \Rightarrow \frac{V_2}{2} = \frac{V_1}{2}$
 $V_B = 2V_A$

Après les calculs graphique :

$V_B = 20 \cdot 10^{-3} = 2 \times \frac{1,204 \cdot 10^{-3}}{2}$ (3)



(3) $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$

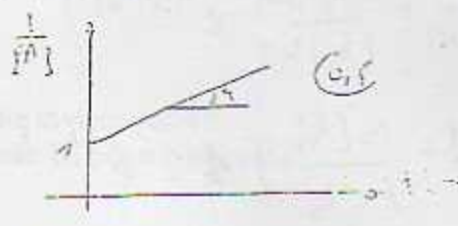
$v = 0 \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ (4)

$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int dt \Rightarrow \frac{-1}{[A]} \Big|_{[A_0]}^{[A]} = -kt$

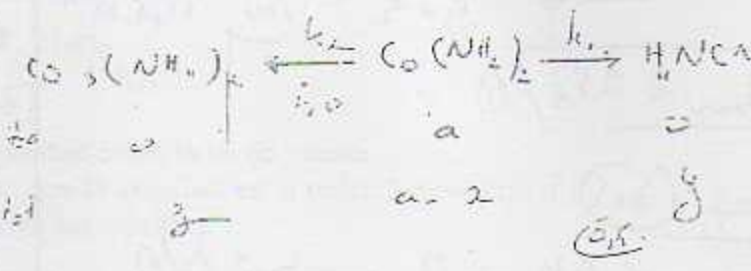
$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt}$ (5)
 $[A_0] = 2 \text{ mol/l}$

On trace $\frac{1}{[A]} = f(t)$ la courbe obtenue est une droite dont le coefficient est d'ordre "2"

4°) k est déterminée graphiquement à partir de la pente de la droite



$E_{20} = 2$ (6)



7°) $[A] = [NH_3]$

$v = \frac{-d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = \frac{k_1 + k_2}{2}[A]$ (7)

$\int \frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_2) \int dt$

$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -(k_1 + k_2)t \Rightarrow k = \frac{\ln \frac{[A]}{[A_0]}}{-(t - t_0)}$ (8)

Les GP en force

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1[A_0]}{k_1 + k_2}$$

$$t = \frac{-1 \cdot 4}{-(k_1 + k_2)} = \frac{4}{k_1 + k_2}$$

l.N. $t = \frac{4}{(30 + 15) \cdot 10^6} = 12,2 \text{ ns}$

3/ $[A]_{\text{max}}$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \text{or} \quad v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[A]$$

$$= 0 \quad \frac{d[A]}{dt} = k_1[A_0] e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$A = [A_0] e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\int dy = k_1 [A_0] \int e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$y = \frac{k_1 [A_0]}{(k_1+k_2)} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$y = \frac{k_1 [A_0]}{k_1+k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad \text{①}$$

$$y_{\text{max}} = \lim_{t \rightarrow \infty} y = \frac{k_1 [A_0]}{k_1+k_2} \quad \text{or} \quad y_{\text{max}} = \frac{30 \cdot 10^{-6}}{31,5 \cdot 10^{-6}} [A_0]$$

$$y_{\text{max}} = 55\% \quad \text{①}$$

cas (5,5)



le mécanisme réactionnelle comporte 2 étapes

1. $k_2 \ll k_1$, par conséquent la réaction :
 $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ est lente

$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] \quad \text{①}$$

et N_2O_2 est une espèce intermédiaire active pour laquelle on applique l'AEQS

l'AEQS

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 [\text{NO}]^2 = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] - k_3$$

$$k_1 [\text{NO}]^2 = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] + k_3 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] = 0$$

$$\Rightarrow k_1 [\text{NO}]^2 = (k_2 + k_3 [\text{O}_2]) [\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_2 + k_3 [\text{O}_2]} \quad \text{②}$$

$$v = \frac{k_2 k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 + k_3 [\text{O}_2]} \quad \text{③}$$

D'après l'étude expérimentale, la réaction est d'ordre "2" par rapport à NO et de 1^{er} par rapport à O_2 ce qui nous amène à la conclusion

$$k_3 [\text{O}_2] \ll k_2 \quad \text{④}$$

$$\text{d'où} : v = \frac{k_1 k_2}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad \text{⑤}$$