

Exercices de contrôle - 24 Novembre
Correction

Exercice 1 :

Avant tout il est nécessaire de bien comprendre l'exercice

Ainsi on part d'un système à l'équilibre pour lequel les concentrations des espèces sont respectivement a , b et c . L'équilibre étant réalisé , la LAM s'applique à savoir

$$K^{\circ} = \frac{c}{ab} \text{ et par abus d'écriture } K^{\circ} = \frac{c}{ab}$$

A partir de cet état d'équilibre , on impose une perturbation à t₀ : le système n'est plus alors à l'équilibre .

► en particulier , la LAM ne s'applique plus : $\frac{c+x_0}{(a+x_0)(b+x_0)} \neq K^{\circ}$.

Le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre . C'est pendant cette évolution (cad pour t > t₀) que l'on s'intéresse à la cinétique

	A	B	C	
Equilibre	a	b	c	$K^{\circ} = \frac{c}{ab} = \frac{k_1}{k_{-1}}$
Perturbation , t ₀	a-x ₀	b-x ₀	c+x ₀	$\frac{c+x_0}{(a+x_0)(b+x_0)} \neq K^{\circ}$
Evolution A un instant t	a-x	b-x	c+x	

Pour établir l'équation différentielle vérifiée par x , on utilise la méthode générale , à savoir

1) expression de la vitesse de la réaction d'après la définition

2) expression de la vitesse d'après les hypothèses sur les ordres

L'identification de ces deux expressions de v conduira à l'équation différentielle cherchée

Par définition , $v = -\frac{d[A]}{dt}$ ou $v = -\frac{d[B]}{dt}$ ou $v = +\frac{d[C]}{dt}$

Par ailleurs les réactions directe et inverse sont supposées d'ordre 1 par rapport à chaque réactif ; on a alors

$$\frac{d[C]}{dt} = v_{directe} - v_{inverse} = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$$

On introduit la variable x : $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b+x) - k_{-1}(c+x)$

Soit $\frac{dx}{dt} = k_1ab - k_{-1}c - x[k_1(a+b) + k_{-1}] - k_1x^2$

L'état d'équilibre est caractérisé par une absence d'évolution (à l'échelle macroscopique) ,

Soit par exemple $\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{eq} = 0$, or $\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$

Soit $k_1[A]_{eq}[B]_{eq} - k_{-1}[C]_{eq} = 0$ ou avec les notations de l'énoncé $k_1ab - k_{-1}c = 0$, on obtient alors :

$$\frac{dx}{dt} = -x[k_1(a+b) + k_{-1}] - k_1x^2$$

Pour une petite perturbation , on peut faire l'approximation $x \ll a$, $x \ll b$, soit $k_1x^2 \ll k_1x(a+b)$

Conclusion $\boxed{-\frac{dx}{dt} \approx x[k_1(a+b) + k_{-1}]}$

2. l'équation différentielle précédente est une équation du 1^{er} ordre sans second membre : de la forme

$\frac{dx}{dt} + kx = 0$ avec $\mathbf{k = k_1(a+b) + k_{-1}}$

On en déduit l'expression générale de la solution $x = A \exp(-kt)$

La constante A est déterminée à partir des conditions initiales : à $t = t_0$, $x = x_0$

Soit $x_0 = A \exp(-kt_0)$ ou $A = x_0 \exp(+kt_0)$

D'où $x = x_0 \exp[-k(t-t_0)]$

Expression du temps de relaxation :

►► le temps de relaxation est la **durée après t_0** nécessaire pour diviser les concentrations par 2 ; si t désigne la date de l'instant pour lequel on a $x = x_0 / 2$, il vérifie

$$x_0 / 2 = x_0 \exp[-k(t-t_0)]$$

On en déduit $t - t_0 = \frac{\text{Ln}2}{k}$ ou $t - t_0 = \frac{\text{Ln}2}{k_1(a+b)+k_{-1}}$

La durée τ s'exprime alors selon $\tau = t - t_0$

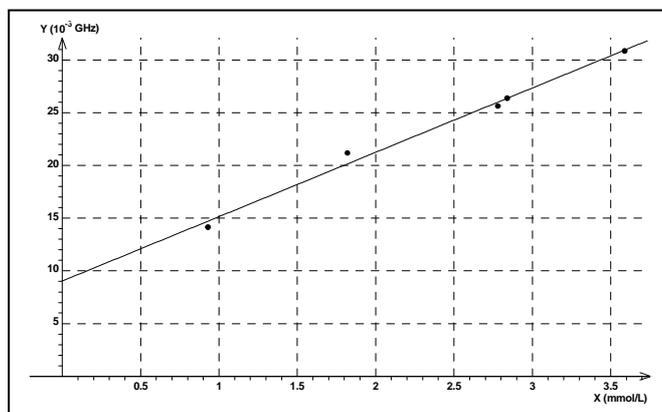
$$\tau = \frac{\text{Ln}2}{k_1(a+b) + k_{-1}}$$

I3. L'expression précédente de τ conduit à $\frac{1}{\tau} = \frac{k_1}{\text{Ln}2}(a+b) + \frac{k_{-1}}{\text{Ln}2}$

Autrement dit $1/\tau$ est une fonction affine de $(a+b)$: **coefficient directeur $k_1/\text{Ln}2$ et ordonnée à l'origine $k_{-1}/\text{Ln}2$**

Application : A partir des valeurs fournies

a	b	τ	a+b	$1/\tau$
mol/L	mol/L	ns	mmol/L	s^{-1}
0.00057	0.00036	70.70	0.9300	$14.14 \cdot 10^6$
0.00158	0.00024	47.20	1.820	$21.19 \cdot 10^6$
0.00239	0.00039	39.00	2.780	$25.64 \cdot 10^6$
0.00268	0.00016	37.90	2.840	$26.39 \cdot 10^6$
0.00345	0.00014	32.40	3.590	$30.86 \cdot 10^6$



On observe bien une droite ,

Coefficient directeur 6,104

Ordonnée à l'origine $9,04 \cdot 10^6$

$$k_1 = 4,23 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$$

$$k_{-1} = 6,27 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Exercice 2

1 En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, on détermine $P_{\text{ini}} = n_{\text{HI},0} RT / V$, soit

$$\boxed{P_{\text{ini}} = 24,9 \text{ bars.}}$$

Soit ξ l'avancement de réaction à un instant donné, le bilan de matière s'écrit :

$$n(\text{HI}) = n_{\text{HI},0} - 2\xi \quad ; \quad n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = \xi,$$

soit un nombre de moles total égal à $n_{\text{total}} = n_{\text{HI},0} - 2\xi + \xi + \xi = n_{\text{HI},0}$.

Ainsi le nombre de moles reste constant et par conséquent la pression aussi : $\boxed{P_{\text{T}} = P_{\text{ini}} = 24,9 \text{ bar.}}$

2 - D'après la loi d'action des masses $K^\circ = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2}$; or $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2}$ et $P_{\text{HI}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2} = P_{\text{T}}$, d'où

$$\boxed{K^\circ_1 = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{(P_{\text{T}} - 2P_{\text{H}_2})^2}}$$

$$\text{Numériquement } \underline{K_1^\circ = 2,74 \cdot 10^{-2}}$$

3 - Si α désigne le coefficient de dissociation de HI, la composition du système s'écrit

	HI	H ₂	I ₂
t=0	2		
t	2(1- α)	α	α

Alors $P_{\text{HI}} = (2(1-\alpha)/2) P_{\text{T}}$ et $P_{\text{H}_2} = (\alpha/2) P_{\text{T}}$ soit

$$\boxed{\alpha = 2P_{\text{H}_2} / P_{\text{T}} = 0,0249 = 24,9 \%}$$

III.4 - La condition d'équilibre s'écrit $A = 0$ (ou $\Delta_r G = 0$) et la condition d'évolution s'écrit $A d\xi > 0$ (ou $\Delta_r G d\xi < 0$) avec $A = RT \ln (K^\circ / Q_r)$

On évalue $Q_{r \text{ ini}}$: $Q_{r \text{ ini}} = n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2} / n_{\text{HI}}^2 = 1/4 = 0,25$

1) $Q_{r \text{ ini}} \neq K^\circ$: le système n'est pas à l'équilibre.

2) $Q_{r \text{ ini}} > K^\circ$: le système évolue dans le sens $d\xi < 0$, c'est à dire dans le sens de formation de HI.

Influence de T

2.1 La relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

La valeur de la constante d'équilibre diminue lorsqu'on diminue la température, on peut donc en déduire

$\boxed{\Delta_r H^\circ > 0}$ (réaction endothermique).

2.2 En intégrant la loi de Van't Hoff et en supposant que dans l'intervalle de température [769, 900], l'enthalpie standard de réaction peut être considérée constante ; on obtient

$$\ln K_1^\circ - \ln K_1^{\circ 1} = \Delta_r H^\circ (1/769 - 1/900) / R \quad \text{d'où } \underline{\Delta_r H^\circ = 10,0 \text{ kJmol}^{-1}}$$

On trouve bien une valeur positive.

2.3 En ce qui concerne l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = (\Delta_r H^\circ + RT \ln K^\circ) / T$

$$\underline{\Delta_r S^\circ = -19,5 \text{ kJmol}^{-1}}$$

Equilibres simultanés

II.3.1- D'après la loi d'action des masses, la constante d'équilibre

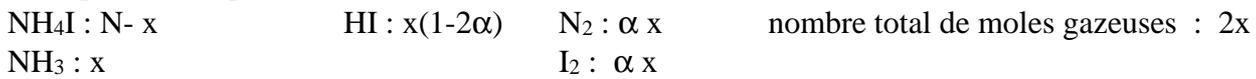
$$K_2^\circ \text{ s'exprime selon } K_2^\circ = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HI}} / (P^\circ)^2$$

D'autre part $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HI}}$ et $P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HI}} = P_{\text{totale}} = P_1$ d'où $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HI}} = 1 \text{ bar}$ et $\boxed{K_2^\circ = 1}$

II.3.2 Suite à l'équilibre de dissociation de HI, l'équilibre (2) est déplacé dans le sens de dissociation de $\text{NH}_4\text{I(s)}$, il y aura donc une quantité plus importante de NH_3 et donc on peut prévoir que la pression totale à l'équilibre (proportionnelle au nombre totale de moles de gaz) sera supérieure.

II.3.3 Soit N le nombre de moles d'iodure d'ammonium initialement introduit, α le coefficient de dissociation de HI, x l'avancement de réaction à l'équilibre associé à l'équilibre de dissociation de l'iodure d'ammonium.

A l'équilibre, on peut alors dresser le bilan de matière :



La loi d'action des masses s'exprime alors selon : $K'_1 = \frac{x^2 \alpha^2}{x^2 (1-2\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1-2\alpha)^2}$ et

$$K_2^\circ = \frac{x^2 (1-2\alpha) P_{\text{totale}}^2}{n_{\text{total}}^2 P^2} = \frac{x^2 (1-2\alpha) P_{\text{totale}}^2}{(2x)^2 P^2} = \frac{(1-2\alpha) P_{\text{totale}}^2}{4 P^2}$$

A partir de la valeur de K_1° (769), on détermine α puis en reportant dans l'expression de K_2° , on détermine la pression totale à l'équilibre :

$$\alpha = 0,114 \text{ et } P_{\text{totale}} = 2,28 \text{ bars}$$

Les fractions molaires vérifient alors :

$$\begin{array}{lll} \text{NH}_3 : x / 2x = 0,5 & & \\ \text{HI} : (1-2\alpha) / 2 = 0,386 & \text{H}_2 : \alpha / 2 = 0,0570 & \text{I}_2 : \alpha / 2 = 0,0570 \end{array}$$