

Série d'exercice N °3

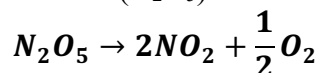
Exercice n °1 :

Un mélange équimolaire d'un ester et de NaOH (0.01mole) sont introduite dans un litre à 27°C. Si l'ordre égale 2.

☞ Calculer la constante de vitesse sachant qu'après 2h les 3/4 de l'ester sont saponifiés.

Exercice n °2 :

A 25°C, en phase gazeuse le pentoxyde de diazote (N_2O_5) se décompose selon l'équation en dessous :



On a mesurée la concentration en N_2O_5 à intervalles des temps réguliers

t(h)	0	5.70	11.40	17.10	22.80
$[N_2O_5]$ M	0.4	0.199	0.101	0.049	0.025

☞ Vérifier que cette réaction est d'ordre un, calculer $t_{\frac{1}{2}}$.

Exercice n °3 :

La réaction de saponification de l'acétate d'éthyle peut être suivre en mesurant la concentration de NaOH à différents instants.

t(min)	0	3	5	7	10	15	21	25
$10^3 \cdot [NaOH]$ (mol/l)	10	7.4	6.3	5.5	4.6	3.6	2.9	2.5

☞ Vérifier que la réaction est du deuxième ordre sachant que a = b.

☞ Evaluer la constante de vitesse, calculer $t_{\frac{1}{2}}$.

Exercice n °4 :

Soit la réaction $A + B \rightarrow C + D$, montrer que si les concentrations initiales de chacun des réactifs est « a », il existe une relation de la forme.

$t_{\frac{1}{2}} = Y a^{-(n-1)}$. Donner l'expression de Y.

Une série d'expériences à donner les résultats suivants :

a. 10^2 (M)	1	2	4	8
$t_{\frac{1}{2}}$ (min)	17.8	8.9	4.5	2.2

☞ En utilisant la relation précédente, déterminer l'ordre de la réaction.

Exercice n °5 :

On introduit 0.015 mole de soude NaOH et 0.015 mole d'un ester soluble dans 1 litre d'eau à 27°C.

- Sachant que la réaction est d'un ordre global à deux et qu'au bout de 1.5 heures. Les 3/4 de l'ester sont saponifiés. Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.
- La constante vitesse de la réaction est multipliée par quatre lorsque la température passe de 27°C à 127°C. Calculer le temps de demi-réaction à 127°C ainsi que l'énergie d'activation de la réaction.

Solution N°1 :

👉 **Calcul la constante de vitesse**

Un mélange équimolaire $\Rightarrow a = b$

	<i>este</i>	<i>+ NaOH</i>	<i>→ C</i>	<i>+ P</i>
à t=0	a	b	0	0
à t ≠ 0	a-x	b-x	x	x

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x)(b-x) = K(a-x)^2$$

$$v = \frac{dx}{(a-x)^2} = Kdt$$

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t Kdt$$

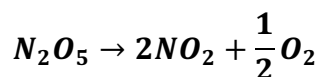
$$\left| \frac{1}{(a-x)} \right|_a^{(a-x)} = Kt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = Kt$$

$$\frac{1}{a - \frac{3}{4}a} - \frac{1}{a} = Kt \Leftrightarrow \frac{4}{a} - \frac{1}{a} = Kt \Leftrightarrow \frac{3}{a} = Kt \Rightarrow K = \frac{3}{at} = \frac{3}{0.01(2)} \Rightarrow K = 150 \text{ l/mol.h}$$

Solution N°2 :

☞ Vérification que cette réaction est d'ordre un



	<i>N₂O₅</i>	<i>→</i>	<i>2NO₂</i>	<i>+ 1/2 O₂</i>
à t=0	a		0	0
à t ≠ 0	a-x		2x	$\frac{1}{2}a$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)} = Kdt$$

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)} = K \int_0^t dt$$

$$-\ln(a-x) + \ln a = Kt + C$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt$$

t(h)	0	5.70	11.40	17.10	22.80 ²
-------------	---	------	-------	-------	--------------------

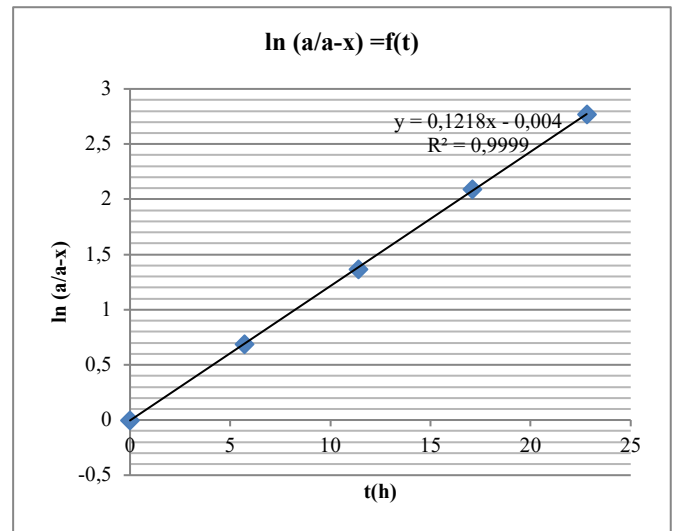
$\ln \frac{a}{a-x}$	0	0.69	1.37	2.09	2.77
---------------------	---	------	------	------	------

On trace $\ln \frac{a}{a-x} = f(t)$

$$K = 0.12 \text{ h}^{-1}$$

👉 Calcul $t_{\frac{1}{2}}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{\ln 2}{0.12} = 5.77 \text{ h}$$



Solution N°3 :

👉 Vérification que la réaction est du deuxième ordre sachant que $a = b$.

	A	+	B	→	C	+	P
à $t=0$	a		b		0		0
à $t \neq 0$	a-x		b-x		x		x

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x)(b-x) = K(a-x)^2$$

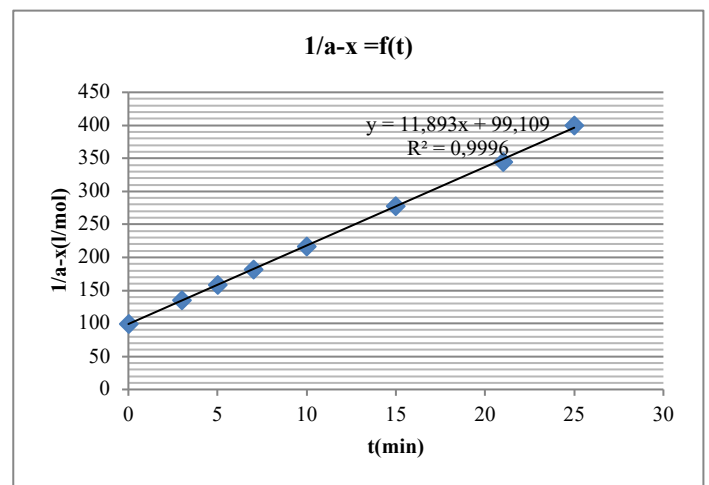
$$v = \frac{dx}{(a-x)^2} = Kdt$$

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t Kdt$$

$$\left| \frac{1}{(a-x)} \right|_a^{(a-x)} = Kt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = Kt$$

On trace $\frac{1}{a-x} = f(t)$



t(min)	0	3	5	7	10	15	21	25
$\frac{1}{a-x}$ (l/mol)	100	135.13	158.73	181.82	217.39	277.77	344.83	400

👉 Evaluation de la constante de vitesse

$$K = 11.893 \text{ l/mol.min}$$

👉 Calcul $t_{\frac{1}{2}}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{aK} = \frac{1}{(0.01)(11.893)} = 8.4$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 8.4 \text{ min}$$

Solution n °4 :

	A	+	B	→	C	+	P
à t=0	a		b		0		0
à t ≠ 0	a-x		b-x		x		x

👉 **Expression de Y**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x)^n$$

$$v = \frac{dx}{(a-x)^n} = Kdt$$

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^n} = K \int_0^t dt$$

Après l'intégration on trouve

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} \right]_a^{a-x} = K[t]_0^t$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) = Kt$$

$$\text{à } t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow a-x = \frac{a}{2}$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) = Kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}(n-1)} = Kt_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}(n-1)K}$$

$$\text{On suppose que } Y = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)K}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{Y}{a^{n-1}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = Ya^{-(n-1)}$$

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = \ln Y \cdot a^{-(n-1)} \Rightarrow \ln t_{\frac{1}{2}} = \ln Y - (n-1) \ln a$$

On trace $\ln t_{\frac{1}{2}} = f(\ln a)$

Ln(a) (M)	-4.6	-3.91	-3.22	-2.52
------------------	------	-------	-------	-------

$\ln(t_1)$ $\frac{2}{2}$ (min)	2.88	2.19	1.5	0.79
-----------------------------------	------	------	-----	------

👉 **Détermination l'ordre de la réaction.**

$$-(n-1) = -0.9957 = 1 \Rightarrow -n+1 = -1 \Rightarrow -n = -2$$

$\Rightarrow n=2 \Rightarrow$ réaction d'ordre deux

Solution n °5 :

1. Calcul la constante de vitesse et le temps de demi-réaction

Un mélange équimolaire $\Rightarrow a = b = 0.015$

	este	+	NaOH	$\rightarrow$	C	+	P
à $t=0$	a		b		0		0
à $t \neq 0$	a-x		b-x		x		x

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x)(b-x) = K(a-x)^2$$

$$v = \frac{dx}{(a-x)^2} = K dt$$

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t K dt$$

$$\left| \frac{1}{(a-x)} \right|_a^{(a-x)} = Kt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = Kt$$

$$\frac{1}{a - \frac{3}{4}a} - \frac{1}{a} = Kt \Leftrightarrow \frac{4}{a} - \frac{1}{a} = Kt \Leftrightarrow \frac{3}{a} = Kt \Rightarrow K = \frac{3}{at} = \frac{3}{0.015(1.5)} \Rightarrow K = 133.33 \text{ l/mol.h}$$

$$a-x = \frac{a}{2} \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = Kt_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{aK} = \frac{1}{0.015 * 133.33} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = 0.5h = 30min$$

2. Calcul le temps de demi-réaction à 127°C ainsi que l'énergie d'activation de la réaction.

$$v_{127^\circ C} = 4 * v_{27^\circ C} \Rightarrow K_{127^\circ C}(a-x)^2 = 4 * K_{27^\circ C}(a-x)^2 \Rightarrow K_{127^\circ C} = 4 * K_{27^\circ C}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{aK_{127^\circ C}} = \frac{1}{a4 * K_{27^\circ C}} = \frac{1}{0.015 * 4 * 133.33} = t_{\frac{1}{2}} = 0.125h = 7.5min$$

La relation d'Arrhenius est de la forme

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

$$K_{127^{\circ}\text{C}} = 4 * K_{27^{\circ}\text{C}} \Rightarrow \frac{K_{127^{\circ}\text{C}}}{K_{27^{\circ}\text{C}}} = 4 \Leftrightarrow \frac{Ae^{-E_a/400R}}{Ae^{-E_a/300R}} = 4 \Leftrightarrow \frac{e^{-E_a/400R}}{e^{-E_a/300R}} = 4 \Leftrightarrow e^{-E_a/400R} - e^{-E_a/300R} = 4$$

$$\Leftrightarrow e^{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{400}-\frac{1}{300}\right)} = 4 \Leftrightarrow e^{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{1200}\right)} = 4 \Rightarrow \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{1200}\right) = \log(4)$$

$$\Rightarrow E_a = 1200 * R * \log(4) = 1200 * 2 * \log(4) = E_a = 1444.94 \text{ cal/mol}$$