

Correction DS2 Chimie

Exercice 1 : Oxydation d'un alcool

1. Définition de la vitesse : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt}$

2. Conditions de la 1^{ère} expérience :

$[C]_0 \ll [ROH]_0, [H^+]_0$: dégénérescence d'ordre

On considère qu'à tout instant : $[ROH]_0 = [ROH]$ et $[H^+] = [H^+]_0$:

$$v = k_1 \cdot [C]^\alpha \quad \text{avec : } k_1 = k [ROH]_0^\beta \cdot [H^+]_0^\gamma \quad (\text{et } n = \alpha)$$

3. La courbe $\ln([C]/[C]_0) = f(t)$ est modélisable par une droite : $n = \alpha = 1$

En effet, pour $\alpha = 1$ on a : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = k_1 [C] \Rightarrow \ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -2 \cdot k_1 \cdot t$

La courbe $\ln([C]/[C]_0)$ est une droite décroissante passant par l'origine.

4. Détermination de la valeur de k_1 :

On détermine la pente de la droite : $-2k_1 = -2,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Donc : $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

5. Temps de demi-réaction : $[C] = [C]_0/2 \Rightarrow \tau = \frac{\ln(2)}{2 \cdot k_1} = 28,9 \text{ min}$

6. Conditions de la 2^{ème} expérience :

$[C]_0, [ROH]_0 \ll [H^+]_0$: dégénérescence d'ordre

\Rightarrow On considère qu'à tout instant : $[H^+] = [H^+]_0$:

C et ROH sont mélangés dans les proportions stoechiométriques

$\Rightarrow [C] / 2 = [ROH] / 3$

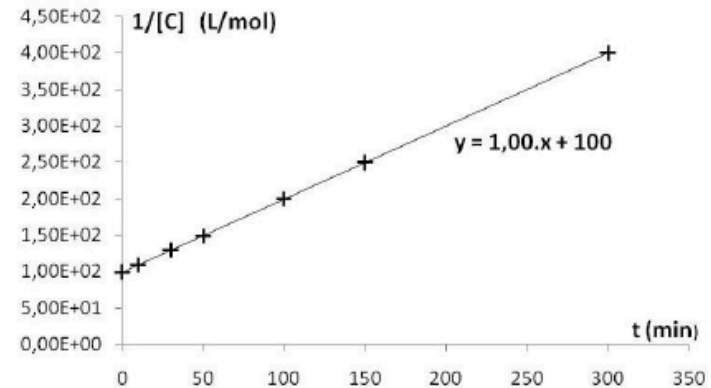
$$v = k \cdot [C]^\alpha \cdot \left(\frac{3}{2}[C]\right)^\beta \cdot [H^+]_0^\gamma = k \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^\beta \cdot [H^+]_0^\gamma \cdot [C]^{\alpha+\beta}$$

$$v = k_2 \cdot [C]^{\alpha+\beta} \quad \text{avec : } k_2 = k \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^\beta \cdot [H^+]_0^\gamma \quad (\text{et } m = \alpha + \beta)$$

7. Hypothèse : $\alpha + \beta = m = 2$.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [C]^2 \Rightarrow \frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C]_0} + 2k_2 \cdot t$$

On trace la courbe : $1/[C] = f(t)$:



La courbe est bien modélisable par une droite donc l'hypothèse $\alpha + \beta = 2$ est validée. L'équation de la droite donne : $k_2 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

$\alpha + \beta = 2$ et $\alpha = 1$ d'où : $\beta = 1$

8. Détermination de γ

Les expériences 1 et 2 ont lieu à la même température, donc la valeur de k est la même dans les deux expériences. On a donc :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k [ROH]_{0, \text{exp1}} \cdot [H^+]_{0, \text{exp1}}^\gamma}{k \cdot \left(\frac{3}{2}\right) \cdot [H^+]_{0, \text{exp2}}^\gamma} = \frac{2}{3} [ROH]_{0, \text{exp1}} \left(\frac{[H^+]_{0, \text{exp1}}}{[H^+]_{0, \text{exp2}}} \right)^\gamma$$

$$\gamma = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{3}{2 [ROH]_{0, \text{exp1}}}\right)}{\ln\left(\frac{[H^+]_{0, \text{exp1}}}{[H^+]_{0, \text{exp2}}}\right)} = 2$$

9. Calcul de la valeur de k .

$$k_1 = k [\text{ROH}]_{0,\text{exp1}} \cdot [\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}^2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \Rightarrow k = 2,1 \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = k \left(\frac{3}{2}\right) \cdot [\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}^2 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \Rightarrow k = 2,1 \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

Conclusion : $k = 2,1 \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

10. Influence de la température

Loi d'Arrhenius : $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

$$\text{On a alors : } E_a = -R \frac{\ln(k_{40^\circ\text{C}}/k_{30^\circ\text{C}})}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}} = -R \frac{\ln(1,8)}{\frac{1}{313} - \frac{1}{303}} = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 2 : Formation de carbure de silicium par CVD

1. Dressons le tableau d'avancement de la réaction étudiée.

mol	MTS(g) → SiC(s) + 3 HCl(g)	(n _{tot}) _{gaz}
t = 0	n ₀ 0 0	n ₀
t	n ₀ - ξ ξ 3ξ	n ₀ + 2ξ

L'expression du quotient de réaction s'obtient en utilisant la loi des gaz parfaits

pour la pression partielle de chaque constituant : $P_i = \frac{n_i \cdot RT}{V}$:

$$Q_r = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{MTS}} \cdot P^{\circ 2}} = \frac{n_{\text{HCl}}^3 (RT)^2}{n_{\text{MTS}} \cdot V^2 P^{\circ 2}}$$

On en déduit l'expression du quotient de réaction demandé :

$$Q_r = \frac{27 \xi^3 (RT)^2}{(n_0 - \xi) \cdot V^2 P^{\circ 2}}$$

2. On utilise le tableau d'avancement établi Q°1 :

Relation des gaz parfaits : $P \cdot V = (n_0 + 2\xi) \cdot R \cdot T$ donc : $\xi = \frac{P \cdot V}{2R \cdot T} - \frac{n_0}{2}$

$$\text{D'où : } [\text{MTS}] = \frac{(n_0 - \xi)}{V} = \frac{\left(n_0 - \frac{P \cdot V}{2R \cdot T} + \frac{n_0}{2}\right)}{V} = \frac{3 \cdot n_0}{2V} - \frac{P}{2RT}$$

$$[\text{MTS}] = \frac{3 \cdot n_0}{2V} - \frac{P}{2RT}$$

3. Pour chacun des 3 suivis cinétiques, on cherche l'instant pour lequel $[\text{MTS}] = [\text{MTS}]_0 / 2$:

$[\text{MTS}]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,30	0,20	0,10
$[\text{MTS}]_0 / 2$ (mol.L ⁻¹)	0,15	0,10	0,05
$\tau_{1/2}$	21 min	21 min	21 min

$\tau_{1/2}$ est indépendant de $[\text{MTS}]_0$, donc $\alpha = 1$

En effet, dans le cadre d'un ordre $\alpha = 1$:

$$v = -\frac{d[\text{MTS}]}{dt} = k[\text{MTS}] \quad \text{d'où : } \ln\left(\frac{[\text{MTS}]}{[\text{MTS}]_0}\right) = -k \cdot t \quad (1)$$

$$[\text{MTS}] = [\text{MTS}]_0 / 2 \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2) \quad \tau_{1/2} \text{ est indépendant de } [\text{MTS}]_0$$

4. On utilise la relation (2) ci-dessus : $k = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à $T_1 = 1200 \text{ K}$.

5. A cet instant, on a donc ($\xi = 0,25 \cdot n_0$) :

mol	MTS(g) → SiC(s) + 3 HCl(g)	(n _{tot}) _{gaz}
t	0,75.n ₀ 0,25.n ₀ 0,75.n ₀	1,5.n ₀

$$M = x_{\text{MTS}} M(\text{MTS}) + x_{\text{HCl}} M(\text{HCl}) = \frac{0,75}{1,5} \times 150 + \frac{0,75}{1,5} \times 36,5$$

$$M = \frac{1}{2} \times 150 + \frac{1}{2} \times 36,5$$

AN : $M = 93,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

6. A $t_{3/4}$, $[\text{MTS}] = [\text{MTS}]_0 / 4$

$$\text{On utilise la relation (1) ci-dessus } \Rightarrow \tau_{3/4} = \frac{\ln 4}{k} = \frac{2 \ln 2}{k} \Rightarrow \tau_{3/4} = 2 \tau_{1/2}$$

7. Loi d'Arrhenius (à $T_1 = 1200 \text{ K}$ et à $T_2 = 1300 \text{ K}$) : $k_i = A \cdot \exp(-E_a/RT_i)$

$$\text{D'où : } E_a = -R \frac{\ln(k_2/k_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln(\tau_1/\tau_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Or : $\tau_1 = 20\tau_2$ donc : $E_a = 390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Correction