Corrigé exercice 11

THERMOLYSE DE L'IODURE D'HYDROGÈNE

On commence par réaliser un tableau d'avancement.
Il faut toujours utiliser les notations de l'énoncé. Ici, n représente « la quantité de gaz HI dissocié » *(l'avancement serait donc $\xi = \frac{n}{2}$ mais il n'est pas utile d'introduire en plus la notation ξ dans cet exercice).*

	$2\,\mathrm{HI}$	$=$	$\mathrm{I_2}$	$+$	$\mathrm{H_2}$
À $t = 0$	n_0		0		0
À t	$n_0 - n$		$\frac{n}{2}$		$\frac{n}{2}$
$t \to +\infty$	$n_0 - n_\infty$		$\frac{n_\infty}{2}$		$\frac{n_\infty}{2}$

(quantités de matière)

L'énoncé parle d'une quantité initiale de « une mole de HI ». On supposera la précision assez bonne pour qu'on puisse écrire $n_0 = 1{,}0000$ mol, par cohérence avec les chiffres significatifs donnés dans le tableau expérimental fourni.

1) À l'équilibre, $\left.\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t}\right|_{t\to+\infty} = 0$, donc $v_{1,\infty} - v_{2,\infty} = 0$ donc $v_{1,\infty} = v_{2,\infty}$.
On en déduit, d'après les ordres indiqués dans l'énoncé :

$$k_1[\mathrm{HI}]_\infty^2 = k_2[\mathrm{I_2}]_\infty[\mathrm{H_2}]_\infty$$

Le volume se simplifie, on trouve donc :

$$k_1(1-n_\infty)^2 = k_2\left(\frac{n_\infty}{2}\right)^2$$

En remplaçant n_∞ par sa valeur simplifiée $\frac{1}{5}$ mol, on trouve :

$$k_2 = \frac{\left(1-\frac{1}{5}\right)^2}{\left(\frac{1}{2\times 5}\right)^2}k_1$$

$$\boxed{k_2 = 64k_1}$$

2) Soit $V = 22{,}4$ L le volume (constant) exprimé en litres :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\left(\frac{n}{2V}\right)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2V}\cdot\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}$$

On précise dans l'énoncé que les réactions admettent un ordre et la valeur des ordres, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{1}{2V}\cdot\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_1\left(\frac{n_0-n}{V}\right)^2 - k_2\left(\frac{n}{2V}\right)^2$$

On remplace k_2 par $64k_1$ et on développe, ce qui donne :

$$\frac{V}{2k_1}\cdot\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = (n_0-n)^2 - \frac{64}{4}n^2 = (n_0-n)^2 - (4n)^2 = (n_0-5n)(n_0+3n)$$

Cette relation s'écrit :

$$\mathrm{d}t = \frac{V}{2k_1(n_0 - 5n)(n_0 + 3n)}\mathrm{d}n$$

...que l'on intègre entre $t = 0$ (où $n = 0$) et un instant quelconque.

Il faut utiliser la **décomposition en éléments simples** pour intégrer et obtenir :

$$t = \frac{V}{2k_1}\int_0^{n_t}\left(\frac{5}{8n_0(n_0 - 5n)} + \frac{3}{8n_0(n_0 + 3n)}\right)\mathrm{d}n$$

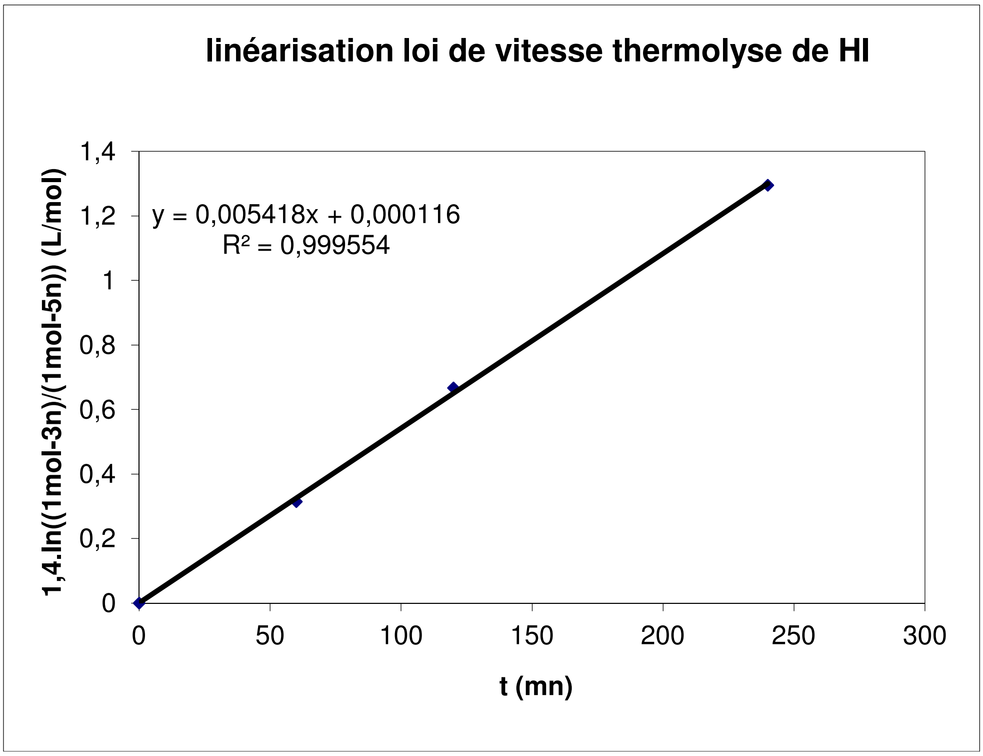
Finalement :

$$\boxed{t = \frac{V}{16n_0k_1}\cdot \ln\frac{n_0 + 3n}{n_0 - 5n}}$$

3) L'expression précédente s'écrit :

$$\frac{V}{16n_0}\cdot \ln\frac{n_0 + 3n}{n_0 - 5n} = k_1t$$

Donc en portant $\frac{V}{16n_0}\cdot \ln\frac{n_0+3n}{n_0-5n}$ en fonction de t, on doit obtenir une droite de pente k_1.



Les points sont bien alignés, sans courbure apparente, le coefficient de corrélation est bon ($R^2 = 0{,}9996$), on peut donc en déduire que les ordres présumés sont exacts et que la constante k_1 vaut :

$$\boxed{k_1 = 5{,}4 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}mn^{-1}}}$$

On en tire :

$$\boxed{k_2 = 64k_1 = 0{,}35\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}mn^{-1}}}$$