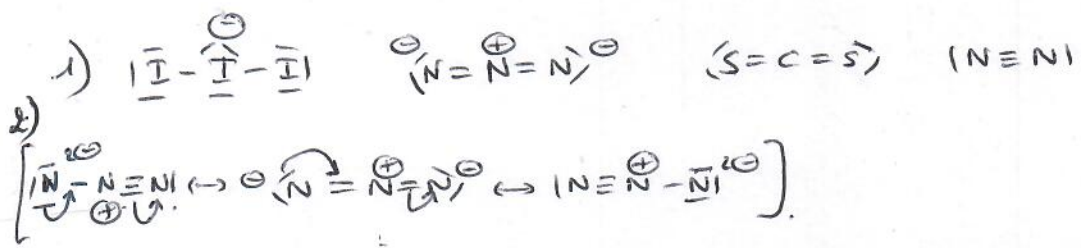


Correction Partie cinétique Pale 3 2025



Les formes mésomères externes sont équivalentes et moins représentatives. = les 2 liaisons NN sont identiques.

3) AX_2E_0 = géométrie linéaire avec angle de 180° .

4) Les ions sont solubles dans l'eau polaire par interaction ion-dipole et le diazote apolaire est insoluble donc sans forme gazeuse. (que interaction de London alors que l'eau fait les trois interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène pour $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$)

5) CS_2 est un catalyseur qui accélère la réaction.

6)
$$K = \frac{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^3 P_{\text{N}_2\text{eq}}}{[\text{I}_3^-]_{\text{eq}} [\text{N}_3^-]_{\text{eq}}^2 P^{0.3}}$$

7)
$$Q = \frac{[\text{I}^-]^3 (P_{\text{N}_2} RT)^3}{[\text{I}_3^-] [\text{N}_3^-]^2 P^{0.3} V^3}$$
 si $V \uparrow \Rightarrow Q \downarrow \Rightarrow Q < K \Rightarrow$ évolution dans le sens direct qui améliore le rendement.

8) Si V augmente, la pression dans le réacteur diminue et la réaction s'oppose en l'augmentant par production de gaz qui est un produit ici \Rightarrow augmentation du rendement.

9)
$$v_0 = \underbrace{k [\text{I}_3^-]_0^\alpha [\text{N}_3^-]_0^\beta}_{= \text{constante}} [\text{CS}_2]_0^\gamma$$
 donc si v_0 est proportionnelle à $[\text{CS}_2]_0$ alors $\gamma = 1$

10)
$$v = - \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = \frac{-1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$$
 donc v est proportionnelle à l'opposée de la pente $\frac{dA}{dt}$
 car $A = \epsilon l [\text{I}_3^-]$.

11) La loi de Beer Lambert n'est valide que pour des solutions diluées, avec $A < 1$ ici car sinon la proportionnalité de A et $[I_3^-]$ n'est pas garantie en présence d'aggrégats moléculaires ou pour une intensité lumineuse transmise au détecteur très faible.

12) $[I_3^-]_0 = \frac{[N_3^-]_0}{2}$ \Rightarrow proportions stoechiométriques et $[CS_2] = \text{constante} = [CS_2]_0$.

$$\hookrightarrow v = k [I_3^-]^\alpha \times 2^\beta [I_3^-]^\beta [CS_2]_0^\gamma$$

$$v = k_{app} [I_3^-]^{\alpha+\beta} \quad \text{avec } k_{app} = k \times 2^\beta \times [CS_2]_0^\gamma$$

13) $v = \frac{-1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt} = k_{app} [I_3^-]^{\alpha+\beta} = k_{app} \frac{A^{\alpha+\beta}}{(\epsilon l)^{\alpha+\beta}}$

$$\frac{-dA}{dt} = k_{app} (\epsilon l)^{1-\alpha-\beta} A^{\alpha+\beta}$$

$$\hookrightarrow \ln \left(\frac{-dA}{dt} \right) = \ln (k_{app} (\epsilon l)^{1-\alpha-\beta}) + (\alpha+\beta) \ln A$$

\Rightarrow on trace $\ln(-\text{pente})$ en fonction de $\ln A$ et on effectue la régression

linéaire \Rightarrow points alignés et $r^2 = 0,991 \Rightarrow$ modèle valide

coefficient directeur = $\alpha + \beta = 1$

14) $\text{pente} = \frac{dA}{dt} \approx \frac{\Delta A}{\Delta t}$ avec Δ l'écart entre les points $i-1$ et $i+1$ pour trouver la pente au point i

15) Pour le calcul de la pente en i , il faut un point avant et après i afin d'avoir la même définition en chaque point, ce qui exclut le calcul de la pente pour le premier et le dernier point.

16) np.polyfit permet d'effectuer une régression linéaire selon un polynôme de degré 1

17) XXX : np.log(A)
ln A listred, ln Plist
ln A listred, ln Plist mod
a.

$y = ax + b$
 \Rightarrow renvoie un tableau (a, b)
avec $a =$ coefficient directeur
 $b =$ ordonnée à l'origine

18) avec hypothèse de $\alpha + \beta = 1$ (méthode intégrale)

$$\hookrightarrow v = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt} = k_{app} \frac{A}{\epsilon l}$$

$$\Rightarrow -\frac{dA}{dt} = k_{app} A$$

par intégration = $A = A_0 \exp(-k_{app} t)$

$$\ln A = \ln A_0 - k_{app} t$$

tracer $\ln A$ en fonction de $t \Rightarrow$ régression linéaire = points alignés
et $r^2 = 0,998 \Rightarrow$ ordre $\alpha + \beta = 1$ valide

et coefficient directeur = $-k_{app} = -0,045$.

$$\Rightarrow k_{app} = 0,045 \text{ min}^{-1}$$

19) La méthode intégrale donne une valeur de k_{app} plus fiable car utilise directement les données expérimentales A et t mais nécessite une hypothèse d'ordre. Contrairement à la méthode différentielle. (pas d'hypothèse mais besoin de faire une première transformation des données en mesurant des pentes, des tangentes à la courbe)

$$20) \ln A_{t_{1/2}} = \ln \frac{A_0}{2} = \ln A_0 - k_{app} t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} = \frac{\ln 2}{0,045} = 15 \text{ min}$$

$$\hookrightarrow \text{lue sur la courbe pour } A = \frac{A_0}{2} = 0,5$$

21) $[N_5^-]_0 \gg [I_3^-]_0$: dégénérescence de l'ordre $\Rightarrow [N_5^-] \approx [N_5^-]_0$.

$$\hookrightarrow v = k [I_3^-]^\alpha [N_5^-]_0^\beta [CS_2]_0 = k_{app}' [I_3^-]^\alpha \quad \text{avec } k_{app}' = k [N_5^-]_0^\beta [CS_2]_0$$

$$22) v = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt} = k_{app}' \frac{A^\alpha}{\epsilon l^\alpha} \Rightarrow \text{si } \alpha = 0 \text{ alors } \frac{dA}{dt} = -k_{app}' \epsilon l \Rightarrow A = A_0 - k_{app}' \epsilon l t$$

\Rightarrow compatible avec la décroissance affine de A selon t .

$$\text{donc } \beta = 1$$

$$23) k_{app} = k 2^\beta [CS_2]_0^\beta = 2k [CS_2]_0 \Rightarrow k = \frac{k_{app}}{2 [CS_2]_0} = \frac{0,045}{2 \times 5,0 \cdot 10^{-3}} = 4,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$