

Exercice 3:

Σ dépend des constantes initiales dans ce cas par un ordre global 1
Les condit initiales sont stoechiométriques donc on change un peu $[CH_2I] = [HI]$

Hypothèse: ordre n global et différent de 1 donc:

$$- \frac{d[HI]}{dt} = k [HI]^n \quad \frac{d[HI]}{[HI]^n} = -k dt$$

$$\int_{c_0}^{c_0/3} \frac{1}{1-n} [HI]^{1-n} = -k \Delta t$$

$$\left(\frac{c_0}{3}\right)^{1-n} - c_0^{1-n} = (n-1)k \Delta t \quad \text{or } P_0 = 2c_0 RT$$

$$\left(\left(\frac{2}{3}\right)^{1-n} - 1\right) \left(\frac{P_0}{2RT}\right)^{1-n} = (n-1)k \Delta t$$

S.o.V $\ln \Delta t = (1-n) \ln P_0 + c^k$ avec $c^k = \ln \left(\left(\frac{1}{3}\right)^{1-n} - \left(\frac{1}{2}\right)^{1-n} \right) + (n-1) \ln(2RT) - \ln k - \ln(n-1)$

On trace $\ln \Delta t = f(\ln P_0)$. On obtient une droite et par régression linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,9992, on obtient une pente de -0,982 et une ordonnée à l'origine de 16,60

donc

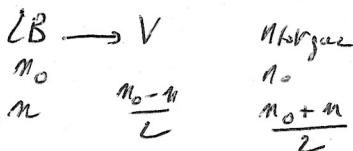
$$\begin{aligned} n &= 2 \\ k &= 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

! pour la régression linéaire, on a mis P_0 en Pa

$$\begin{aligned} c^k &= \ln(3-2) + \ln(2RT) - \ln k - \ln 1 \\ \ln k &= -c^k + \ln(2RT) \end{aligned}$$

Exercice 7:

a)



$$- \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = k [B]^2 \quad \frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + 2kt$$

En divisant cette eq par RT, on obtient:

$$\frac{1}{P_B} = \frac{1}{P_0} + \frac{2kt}{RT} \quad \text{or } P = P_B + \frac{n_0-n}{2} \frac{RT}{V}$$

$$\text{donc } \frac{1}{2(P-P_0/2)} = \frac{1}{P_0} + \frac{2kt}{RT}$$

$$\begin{aligned} \text{soit } P &= P_B + \frac{P_0}{2} = \frac{P_B}{2} \\ \text{soit } \frac{1}{2} P_B &= P - \frac{P_0}{2} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2P-P_0} = \frac{1}{P_0} + \frac{2kt}{RT}$$

On trace $\frac{1}{2P-P_0}$ en fonction de t et par régression linéaire, on obtient avec un coefficient de corrélation de 0,99998 une ordonnée à l'origine de $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ (normal) et une pente de $2,92 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

b) $k = \frac{RT \times \text{pente}}{2} = 7,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

c) Au temps de demi-réaction $P_B = \frac{P_0}{2}$ et $P_C = \frac{P_0}{4}$ donc $P = \frac{3}{4} P_0 = 0,75 \text{ bar}$

d'où $\frac{1}{\frac{3}{2}P_0 - P_0} = \frac{1}{P_0} + \frac{2kt}{RT}$ soit $\frac{1}{P_0} = \frac{2kt}{RT} \parallel t_{1/2} = \frac{RT}{2kP_0} = 34,3 \text{ min}$

On voit sur le tableau que 0,75 bar est effectivement obtenu entre 30 et 40 minutes

Exercice 5:

a) Hyp: $v_0 = k_0 [CO]_0^{a_0} [NO_2]_0^{b_0}$

$\ln v_0 = a_0 \ln [CO]_0 + b_0 \ln [NO_2]_0 + \ln k_0$

exp 1,2,3: on trace $\ln v_0$ en fⁿ de $\ln [NO_2]_0$ et par regression lineaire avec un coefficient de correlation de 0,99986, on obtient:

$$\begin{cases} b_0 = 1,0 \\ a_0 \ln(5,1 \cdot 10^{-4}) + \ln k_0 = -6,735 \end{cases}$$

exp 1,4,5 $\ln [CO]_0$

$$\begin{cases} a_0 = 1. \\ b_0 \ln(0,35 \cdot 10^{-4}) + \ln k_0 = -9,6158 \end{cases}$$

donc $a_0 = b_0 = 1$

b) exp 1,2,3 $\Rightarrow k_3 = 2,33 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$

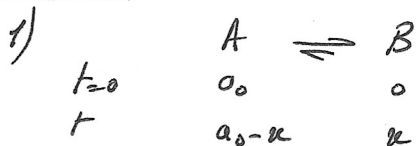
exp 1,4,5 $\Rightarrow k_0 = 1,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$

\Rightarrow en moyenne

$k_0 = 2,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$

c) $v_0 = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Exercice 9:



$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_2 x$$

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_2)x = k_1 a_0$$

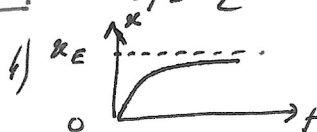
donc $x = \alpha e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1 a_0}{k_1+k_2}$ or $\text{à } t=0 \quad x=0$ donc $\alpha = -\frac{k_1 a_0}{k_1+k_2}$

donc $x = \frac{k_1 a_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$

2) A l'équilibre ($t \rightarrow \infty$) $x \rightarrow x_E = \frac{k_1 a_0}{k_1+k_2}$

Rem: on peut aussi écrire qu'à l'équilibre $v_1 = v_2$ soit $k_1(a_0 - x_E) = k_2 x_E$

3) $k' = k_1 + k_2$ $x = x_E (1 - e^{-k't})$



5) $A = C(\epsilon_A(a_0 - x) + \epsilon_B x) \Rightarrow \frac{A}{C} = \epsilon_A a_0 - \epsilon_A x_E (1 - e^{-k't}) + \epsilon_B x_E (1 - e^{-k't})$

$A_0 = C \epsilon_A a_0$

$A_\infty = C(\epsilon_A(a_0 - x_E) + \epsilon_B x_E)$

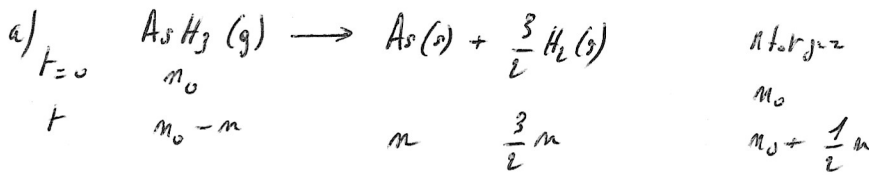
Pf: isoler $e^{-k't}$ pour pouvoir linéariser.

$e^{-k't} (\epsilon_A x_E - \epsilon_B x_E) = -\epsilon_A a_0 + \epsilon_A x_E - \epsilon_B x_E + \frac{A}{C}$

$e^{-k't} = \frac{A - (\epsilon_A(a_0 - x_E) + \epsilon_B x_E)C}{\epsilon_A a_0 - (\epsilon_A(a_0 - x_E) + \epsilon_B x_E)C} = \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = \frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0}$ soit $\ln(A_\infty - A) = \ln(A_\infty - A_0) - k't$

On trace $\ln(A_\infty - A)$ en fonction de t et par regression lineaire avec un coeff. de correlation de 0,999992, on obtient $k' = k_1 + k_2 = 0,256 \text{ min}^{-1}$

Exercice 6.



au cours de la react. n ↑ donc m_{br gaz} ↑ donc P = $\frac{nRT}{V}$ ↑ à T et V fixe

$n_{\max} = n_0$ donc $P_{\text{lim}} = \frac{3}{2} n_0 \frac{RT}{V} = \frac{3}{2} P_0 = 1140 \text{ mm Hg}$

b) $-\frac{dx}{dt} = kx$ donc $\ln x = \ln x_0 - kt$ $x = x_0 e^{-kt}$

$\frac{n_0 - n}{V} = x = \frac{n_0}{V} e^{-kt}$ soit $n = n_0(1 - e^{-kt})$

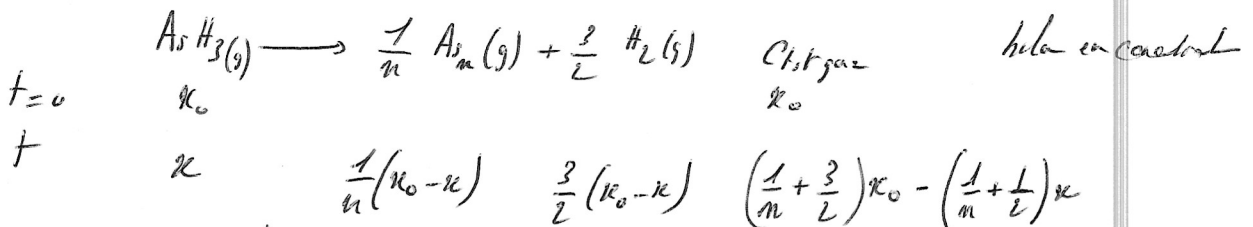
$P = (n_0 + \frac{1}{2}n) \frac{RT}{V} = \frac{n_0 RT}{V} (1 + \frac{1}{2}(1 - e^{-kt})) = P_0 (\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-kt})$

$\frac{2P}{P_0} = 3 - e^{-kt}$ $e^{-kt} = 3 - \frac{2P}{P_0}$ $k = -\frac{1}{t} \ln(3 - \frac{2P}{P_0}) = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

c) $\frac{x_0}{2} = x_0 e^{-kt_{1/2}}$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 350 \text{ min}$ $P_{1/2} = 950 \text{ mm Hg}$

d) $P = P_0 (\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-1000kt}) = 1140 \text{ mm Hg}$ pour 3h

La pression est inférieure à celle observée expérimentalement donc c'est qu'il y a plus de gaz que prévu, dû à la libération d'arsenic sur une surface.



d'où $P = \left[(\frac{1}{n} + \frac{3}{2})x_0 - (\frac{1}{n} + \frac{1}{2})x_0 e^{-1000kt} \right] RT$

$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{n} (1 - e^{-1000kt}) + \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-1000kt}$

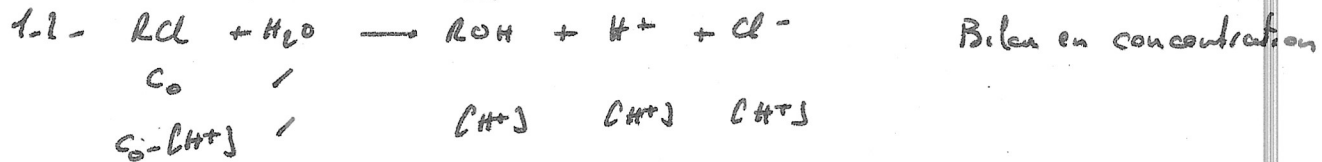
$n = \frac{1 - e^{-1000kt}}{\frac{P}{P_0} - \frac{3}{2} + \frac{1}{2} e^{-1000kt}}$

en appliquant cette formule au temps $t = 3h$

$n = 4$

Hydrolyse du chlorure de tertio butyle (Ex 12)

1.1. $v = -\frac{d[RCl]}{dt} = \frac{d[ROH]}{dt} = \frac{d[H^+]}{dt} = \frac{d[Cl^-]}{dt}$



$\parallel R = \frac{1}{t} = \frac{\alpha}{\tau} = \frac{\alpha}{\tau_0 + (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)[H^+]}$ soit $(\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)[H^+] = \frac{\alpha}{R} - \tau_0$

$$[H^+] = \frac{\alpha/R - \tau_0}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0}$$

1.3. $v = \frac{d[H^+]}{dt} = \frac{\alpha}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right)$

1.4. $t \rightarrow \infty \quad [RCl] \rightarrow 0 = c_0 - [H^+]_{\infty}$ soit $c_0 = [H^+]_{\infty}$
 donc $[RCl] = [H^+]_{\infty} - [H^+]$

$$[RCl] = \frac{\alpha/R_{\infty} - \tau_0}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0} - \frac{\alpha/R - \tau_0}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0} = \frac{\alpha}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0} \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R} \right)$$

1.5. On trace $\frac{1}{R} = f(t)$ et grâce aux pentes des tangentes on trouve les valeurs de $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right)$ à différents instants.

Si la réaction admet un ordre n : $\frac{\alpha}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right) = k \left(\frac{\alpha}{\lambda_{Cl^-}^0 + \tau_0 \lambda_{H^+}^0} \right)^n \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R} \right)^n$

Soit $\log \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right) \right] = \log k + (n-1) \log \left(\frac{\alpha}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0} \right) + n \log \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R} \right)$

On trace $\log \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right) \right]$ en fⁿ de $\log \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{\infty}} \right)$ et par reg. linéaire on obtient n = 1

1.6. Hypothèse d'ordre 1: $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right) = k \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R} \right)$ q. d. pour une intégration:

$\parallel \ln \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R} \right) = \ln \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right) - kt$

On trace $\ln \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R} \right)$ en fⁿ de t et par regression linéaire avec un coeff de corrélat de -0,9996, on obtient:
 $\begin{cases} n = 1 \\ k = 0,686 \text{ min}^{-1} \end{cases}$

2-1- En reprenant la forme intégrée obtenue en 1-6- on a :

$$\begin{cases} \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R} = \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right) e^{-k't} \\ \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R'} = \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right) e^{-k'(t+\Delta t)} \end{cases}$$

soit
$$\frac{1}{R'} - \frac{1}{R} = \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right) \left(-e^{-k'(t+\Delta t)} + e^{-k't} \right)$$

$$\ln \left(\frac{1}{R'} - \frac{1}{R} \right) = \ln \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right) + \ln \left[e^{-k't} \left(-e^{-k'\Delta t} + 1 \right) \right]$$

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{1}{R'} - \frac{1}{R} \right) &= \ln \left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right) + \ln \left(1 - e^{-k'\Delta t} \right) - k't \\ &= \text{cte} - k't \end{aligned}$$

Si on trace $\ln \left(\frac{1}{R'} - \frac{1}{R} \right)$ en fⁿ de t, on obtient une droite de pente $-k'$.

Pour regresser linéaire, on obtient avec un coefficient de corrélation de $-0,991$, une droite de pente $-k'$ avec :

$$\| k' = 0,0254 \text{ min}^{-1}$$

2-2- Il faut déterminer le % d'éthanol.