

Exercice 1A:

Expériences 2 et 3: Introduction en pyrolyse stoéchiométrique

avec $t_{1/2} (0.1 \text{ mol.l}^{-1}) = t_{1/2} (0.05 \text{ mol.l}^{-1})$.

On en déduit que $t_{1/2} \propto C_0^{-1}$.

\Rightarrow Ceci est en accord avec une cinétique d'ordre 2 d'ici au bilan

$$\alpha + \beta = 2$$

Expériences 1, 4 et 5: Introduction en excès de HCN. On applique la méthode de détermination de l'ordre avec $V_{\infty} \approx k_{\text{app}} [\text{CH}_3\text{CHO}] / \beta$

On obtient avec 4 et 5 que $t_{1/2}$ est indépendant de $[\text{CH}_3\text{CHO}]$. Ceci suggère un ordre partiel $\beta = 1$

Expérience 1 pas compatible avec 4 et 5 valide les $\alpha = 1$

$$\text{donc } \begin{cases} \alpha = 1 \\ \beta = 1 \end{cases}$$

On calcule avec 2 et 3, $k_{\text{app}} = \frac{1}{0.1 \times 1900} = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Exercice 2.A:

I. 1) $r \hat{=} \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2 [\text{ES}]$

2) Pré-équilibre rapide $\Rightarrow r_1 = r_{-1}$

$$\Rightarrow k_1 [\text{S}][\text{E}] = k_{-1} [\text{ES}]$$

$$\Rightarrow K_M = \frac{[\text{S}][\text{E}]}{[\text{ES}]} \quad (1)$$

Conservation de la matière: $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] \quad (2)$

Avec (2) dans (1),

$$K_M = \frac{[\text{S}](\text{E}]_0 - [\text{ES}])}{[\text{ES}]}$$

$$\Rightarrow [\text{ES}] = \frac{[\text{S}][\text{E}]_0}{[\text{S}] + K_M}$$

$$\text{Donc } r = k_2 \frac{[\text{S}][\text{E}]_0}{[\text{S}] + K_M}$$

3) Initialment, $[\text{S}][\text{E}] \approx [\text{S}]_0$

$$\text{donc } r_0 = k_2 \frac{[\text{S}]_0 [\text{E}]_0}{[\text{S}]_0 + K_M}$$

4) AEGS sur $[\text{ES}]$: $\frac{d[\text{ES}]}{dt} \approx 0$

$$\Rightarrow r_1 = r_{-1} + r_2$$

$$\Rightarrow k_1 [\text{E}][\text{S}] = k_{-1} [\text{ES}] + k_2 [\text{ES}]$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$$

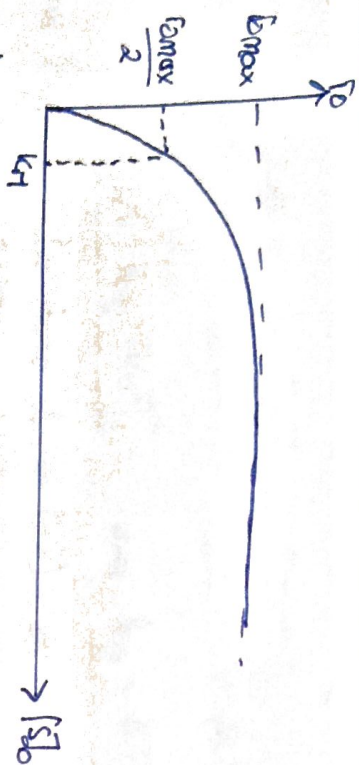
équilibre rapide

$$k_{-1} \gg k_2$$

On peut alors passer une nouvelle définition de K_M afin que la définition habituelle de K_M

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \Rightarrow \text{on retrouve la même bi avec cette correction}$$

II. 1)



$$\lim_{[S]_0 \rightarrow +\infty} v_0([S]_0) = \frac{k_2 [E]_0}{1} = v_{0,\max}$$

$$\text{On trouve que } v_0(k_H) = \frac{k_2 [E]_0}{2} = \frac{v_{0,\max}}{2}$$

Rq: k_H est donc une mesure de l'affinité d'une enzyme pour un substrat. Plus k_H est faible, plus l'enzyme transforme facilement S en P.

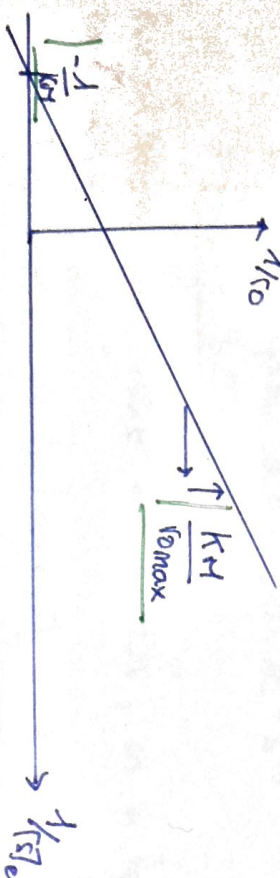
2. On peut :

- linéariser l'équation de Michaelis-Menten
- trouver la valeur $[S]_0$ pour laquelle $\frac{v_{\max}}{2}$

3. Linéarisation :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{k_H}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0}$$

On a alors :



Exercice 1B:

- On se place dans le cadre $[UO_2]_0 \ll [CH_3CO_2]_0$
Dans ce cadre, on peut appliquer la dépendance de l'ordre
sur $[CH_3CO_2]_0$ d'où

$$[C]_t \approx k_{app} [UO_2]_t^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{app} \approx k [CH_3CO_2]_0^\beta$$

- Dans l'hypothèse d'un ordre 1 en $[UO_2]$, on a:

$$-\frac{d[UO_2]}{dt} = k_{app} [UO_2]$$

Cette équation différentielle (linéaire du premier ordre à
coefficient constant) s'écrit:

$$[UO_2](t) = [UO_2]_0 e^{-k_{app} t}$$

On écrit

$$\ln \left(\frac{[UO_2](t)}{[UO_2]_0} \right) = -k_{app} t$$

En faisant une régression linéaire de la forme $y = ax$,

il on trouve:

- dispersion élevée des résidus
- $R^2 \sim 0.999...$

$$\Rightarrow \text{modèle linéaire valide} \Rightarrow \alpha = -1$$

$$\text{On a l'axe des ordonnées } a = -3.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow k_{app} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

- Pour différentes concentrations en $[CH_3CO_2]_0$, on a k_{app} .
Par linéarité:

$$\ln(k_{app}) = \beta \ln[CH_3CO_2]_0 + \ln(k)$$

$$\text{On a l'axe des ordonnées } \beta \approx 0.97$$

$$\ln(k) \approx 22.5$$

On a au bilan.

$$\beta = 1$$

$$k = 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 2B:

- Flux temps courts, on peut considérer que $v_2 \gg v_1$

$$\text{Or } \frac{d[O]}{dt} = v_2 - v_1 \quad (\text{vitesse de formation de } O)$$

d'où

$$\frac{d[O]}{dt} \approx v_2 \approx k_2 [H][CO_2]$$

- On a pour $t \gg \tau$ avec τ le temps d'induction du régime quasi-stationnaire \Rightarrow

$$\frac{d[H]}{dt} \approx 0$$

On a l'axe

$$v_1 = v_2 \quad \text{aux temps courts}$$

d'où

$$[H] = \frac{k_1 [CO_2][O_2]}{k_{-1} + k_2 [CO_2]}$$

On a l'axe

$$r \approx \frac{k_2 k_1 [CO_2]^2}{k_{-1} + k_2 [CO_2]}$$

- Si $[CO_2]$ est très élevée, alors $k_2 [CO_2] \gg k_{-1}$.
 $\Rightarrow r_{obs} \approx k_1 [CO_2]$

- Dans l'approximation de la constante de Q_3 , on a

$r_{obs} \propto [CO_2]$

On trouve alors

$$k_1 = 1.37 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 \sim 0.987$$

les deux dispo. électrochimiques

valider l'approximation précédente

On va chercher à linéariser $h_{obs} = f([CoLS])$

$$h_{obs} = \frac{h_1 h_2 [CoLS]^2}{h_{-1} + h_2 [CoLS]}$$

$$\Rightarrow \frac{[CoLS]^2}{h_{obs}} = \frac{h_{-1}}{h_1 h_2} + \frac{1}{h_1} [CoLS]$$

L'équation à l'origine nous donne $\frac{h_{-1}}{h_1}$ et la pente $1/h_1$ desquelles on tire globalement: h_1 et h_{-1}/h_2

6) On veut compte de l'éq 2, on a a régime stationnaire:

$$\frac{d([H])}{dt} = v_{1\infty} - v_{-1\infty} + v_{2\infty} - v_{2\infty} = 0$$

$$\frac{d[Co]}{dt} = v_{2\infty} - v_{-2\infty} = 0 \Rightarrow h_2 [D]_{\infty} = h_2 [H]_{\infty} [CoLS]_{\infty} \quad (1)$$

$$\Rightarrow \frac{v_{1\infty}}{v_{-1\infty}} = \frac{v_{2\infty}}{v_{-2\infty}} \Rightarrow \frac{h_1 [O_2]_{\infty} [CoLS]_{\infty}}{h_{-1} [CoLS]_{\infty}} = \frac{h_1 [CoLS]_{\infty}}{h_{-1} [CoLS]_{\infty}} \quad (2)$$

$$\text{Or } K_{O_2}^{\text{II}} = \frac{[D]_{\infty} c^{O_2}}{[CoLS]_{\infty}^2 [O_2]_{\infty}} = \frac{h_1 h_2 c^{O_2}}{h_{-1} h_{-2}} \quad \text{Avec (1) et (2)}$$

Exercice 1C

1. L'eau est le solvant, il est donc en excès. La loi cinétique sera d'ordre 1 à $[H_2O]$
2. En admettant que réaction admette un ordre, on a :

$$r = k [H_2O]^x [PhCHCl_3]^\beta$$

$$x \approx k_{app} [PhCHCl_3]^\beta \approx k_{app} [A]^\beta$$

3. a) On forme des espèces chargées de haute conductivité moléculaire. On peut donc faire un suivi avec une méthode de haute sensibilité

b) Arrêter le réacteur

2 (mol/L)		H_2O				
$t=0$	C_0	X_S	-	-	-	-
t	$C_0 - x = C$	X_S	$C_0 - C$	$C_0 - C$	$C_0 - C$	$C_0 - C$
$t \rightarrow \infty$	0	X_S	C_0	C_0	C_0	C_0

On a directement avec loi de Kirchhoff

$$\sigma = (\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}) (C_0 - C)$$

$$\sigma_{\infty} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}) C_0$$

c) Hypothèse : Premier ordre en A $\Rightarrow \beta = 1$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{app} [A] \Rightarrow \frac{dC}{dt} = -k_{app} C$$

$$\Rightarrow C(t) = C_0 e^{-k_{app} t}$$

(ég. diff. x du 1^{er} ordre, coefficient constant)

Avec 3.b), on a

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} - \sigma_{\infty} \frac{C(t)}{C_0}$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma_{\infty} - \sigma(t)}{\sigma_{\infty}} = \frac{C(t)}{C_0}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{\sigma_{\infty} - \sigma(t)}{\sigma_{\infty}} = -k_{app} t$$

La trace de $\ln \frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}$ en fonction de t permet de

la loi de l'ordre du P.S. m-1, négligeable devant σ_{∞}

a) A

lg :

Ici on néglige σ_0 , la conductivité résiduelle de l'eau de l'ordre du P.S. m-1, négligeable devant σ_{∞}

4. a) Régression linéaire : $Y = aX$

On obtient : $Q^2 \approx 0.9978$

- Dispersion électrique des résidus

On a tiré deux que le ordre 1 et A est valide

b) a = -0.00126 s-1

soit $k_{app} = 0.00126 \text{ s}^{-1}$

Exercice 2C :

Application du principe de Bodenstein :

1. En supposant la vitesse de formation de l'intermédiaire CH_3O^{\cdot} ou a est plus par la loi de val' Hoff sur les

actes élémentaires :

$$\frac{d[CH_3O^{\cdot}]}{dt} = k_0 [P] - k_1 [CH_3O^{\cdot}] [H] - 2 k_2 [CH_3O^{\cdot}]^2$$

$$\frac{d[CH_3O^{\cdot}]}{dt} \approx 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [P] \rightarrow [P]_0 \\ [H] \rightarrow [H]_0 \end{array} \right.$$

\Rightarrow l'équilibre des 2nd degrés et $[CH_3O^{\cdot}]_{\infty}$ pour t espérer au temps d'induction de l'ARCAS

$$[CH_3O^{\cdot}]_{\infty}^2 + \frac{k_1 [H]_0 [CH_3O^{\cdot}]_{\infty}}{2 k_2} - \frac{k_0 [P]_0}{2 k_2} = 0$$

On a d'abord deux racines simples:

$$[c_{k3}]_{\pm} = h_1 [a_{k1}]_0 \left(\pm \sqrt{1 - 8 h_0 h_2 [a_{k1}]_0} - 1 \right) / 4 h_2$$

Une seule racine est positive, $\| [c_{k3}]_{\infty} = [c_{k3}]_{+}^{\infty}$

2. On a

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[c_0]}{dt} \right) (t=0) &= h_0 [p_0] \\ \left(\frac{d[c_{k1}]}{dt} \right) (t=0) &= h_1 [a_{k1}]_0 [c_{k3}]_{\infty} \\ \left(\frac{d[c_{k2}]}{dt} \right) (t=0) &= h_2 [c_{k3}]_{\infty}^2 \end{aligned}$$

Validité du image de la dérivation:

1. On a

$$\frac{d[c_{k3}]}{dt} = f([c_{k3}])$$

où f est le polynôme de la question 1.

On sait que f peut s'écrire a fonction de $[c_{k3}]$ et

$$f([c_{k3}]_{\infty}) / f([c_{k3}]) = -2 h_2 ([c_{k3}] - [c_{k3}]_{+}^{\infty}) ([c_{k3}] - [c_{k3}]_{\infty})$$

$$\frac{d[c_{k3}]}{dt} = -2 h_2 ([c_{k3}] - [c_{k3}]_{+}^{\infty}) ([c_{k3}] - [c_{k3}]_{\infty})$$

En séparant les variables et on obtient $X = [c_{k3}]$, $\alpha = [c_{k3}]_{+}^{\infty}$

$$\frac{dX}{(X-\alpha)(X-\beta)} = -2 h_2 dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\alpha-\beta} \cdot \left(\frac{dX}{X-\alpha} - \frac{dX}{X-\beta} \right) = -2 h_2 dt \quad \text{on intègre}$$

2. En intégrant

$$\int_0^t \frac{dX}{X-\alpha} - \int_0^t \frac{dX}{X-\beta} = -2 h_2 (\alpha-\beta) \int_0^t dt'$$

avec $X(0) = 0$

$$\Rightarrow \ln \frac{\beta}{\alpha} \frac{X-\alpha}{X-\beta} = -2 h_2 (\alpha-\beta) t$$

$$\Rightarrow X(t) = \alpha \frac{(1 - e^{-2 h_2 (\alpha-\beta) t})}{(1 - \frac{\alpha}{\beta} e^{-2 h_2 (\alpha-\beta) t})}$$

On retrouve bien que $X(t \rightarrow \infty) \rightarrow \alpha$ correspondant au régime stationnaire de l'ATP

3. On obtient un temps caractéristique $\tau = \frac{1}{2 h_2 (\alpha-\beta)}$ déterminant du régime stationnaire par analyse dimensionnelle.

Si $t \gg \tau$, alors on peut considérer être dans un régime stationnaire