

# Exercice 14

## 1. Avancement:

| mol/L | $A(aq) + H_2O(laq) = CH_3CH_2COO^-(aq) + CH_3CH_2OH(aq)$ |                    |
|-------|--|--------------------|
| $t=0$ | $[A]_e$  | $[H_2O]_e$         |
| $t$   | $[A]_e - x$  | $[H_2O]_e - x$     |
|       | $[A]_e(1-x) = [H_2O]_e - x[A]_e$                         | $x = \alpha [A]_e$ |

avec  $\alpha$ : taux de conversion  
 à 80% de conversion,  $\alpha = \frac{x}{x_{max}} = \frac{x}{[A]_e}$

On a:  $[A]_S = [A]_e(1-x_{eq}) = 0.16 \text{ mol. L}^{-1}$   
 $[H_2O]_S = [H_2O]_e - x_{eq}[A]_e = 0.36 \text{ mol. L}^{-1}$

2. En se plaçant dans un RPAc en régime stationnaire:

$$\frac{dN_A}{dt} = S_{NAe} - S_{NAS} - S_{NAd}$$

$$= Q_e[A]_e - Q_S[A]_S - r_A V$$

on a alors  $\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_A}{dt} = 0 \\ Q_e = Q_S = Q \end{array} \right.$

$$Q([A]_e - [A]_S) - V k [A]_S [H_2O]_S = 0$$

$$\Leftrightarrow [A]_e - [A]_S - Z k [A]_S [H_2O]_S = 0 \quad Z = \frac{V}{Q} \text{ (temps de passage)}$$

$$\Leftrightarrow Z = \frac{[A]_e - [A]_S}{k [A]_S [H_2O]_S}$$

A.N:  $Z = 2.2 \text{ mins}$

On a donc chose par  $V = 2Q$

A.N:  $Z = 12.52$

## Exercice 14

### 1. Cas n°1:

$$1. r = \frac{d[CO]}{dt} = \frac{d[Cr(CO)_5]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[Cr(CO)_6]}{dt}$$

2. En posant  $CO$ , on a alors:

$$\frac{d[CO]}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1 [Cr(CO)_6] - k_{-1} [Cr(CO)_5][CO]$$

En appliquant l'AEQS pour  $t \gg \tau$  (temps d'équilibre) sur  $Cr(CO)_5$

$$\frac{d[Cr(CO)_5]}{dt} \approx 0 = r_1 - r_{-1} = k_1 [Cr(CO)_6] - k_{-1} [Cr(CO)_5][CO]$$

$$\Rightarrow [Cr(CO)_5] = \frac{k_1 [Cr(CO)_6]}{k_{-1} [Cr(CO)_5] + k_{-1} [CO]}$$

D'où  $r = r_2 = k_2 [Cr(CO)_6] [Cr(CO)_5]$

$$r = \frac{k_1 k_2 [Cr(CO)_6]^2}{k_{-1} [Cr(CO)_5] + k_{-1} [CO]}$$

3. La réaction n'est pas d'ordre

4. Dans ce cas,  $[CO](t=0) = [CO]_0 = 0$

donc  $r_0 = k_1 [Cr(CO)_6]_0$

La réaction est d'ordre 1 vis-à-vis de  $[Cr(CO)_6]$  (normal puisque seul l'acte 1 peut se dérouler dans ce cas)

### 2. Cas n°2:

1. On change le mécanisme en considérant que l'acte 1 est photochimique alors que les actes 2 et 3 sont thermiques

$$-\frac{d[Cr(CO)_5]}{dt} = r_2 - r_{-1} \text{ par } t > 0$$

$$= k_2 [Cr(CO)_6] [Cr(CO)_5] - k_{-1} [Cr(CO)_5][CO]$$

2. À  $t = 0^+$

$$- \frac{d[Cr(CO)_5]}{dt} \Big|_{t=0} = k_2 C_0^2 (1-x_0) x_0 - k_{-1} C_0^2 x_0^2$$

$$= k_2 C_0^2 (x_0 - x_0^2 - x_0^2) \quad \text{à l'équilibre}$$

On voit que si  $x_0 \ll 1$  (pas de conversion lors de l'acte photochimique, on peut négliger  $x_0$  devant 1

et  $x_0$ )

3.

$$r_{d0} \approx k_2 C_0^2 x_0$$

$$r_{d0} \approx k_{-1} C_0 x_0 \quad \text{avec } k_{-1} = k_2 C_0$$

4.

On trace  $\ln \frac{1}{1-x} = \frac{a}{C_0} \cdot C_0$  avec  $a$  la pente (ici  $a = k_2$ )  
En régression linéaire, on obtient  $R^2 \approx 0.998$   
dispersion aléatoire des résidus

$\Rightarrow$  modèle linéaire valide

La pente nous donne  $k_2 = 3.6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La réaction est de pseudo-ordre 1, on a déterminé

$$Z' = \ln(1-x) = \ln(1-x_0) - \frac{k_2}{k_{-1}} C_0$$

A.N:

$$Z' = 6.4 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

5. On se place en régime

$$\begin{cases} \text{Remarque: } x_0 \ll 1 \Rightarrow [Cr(CO)_5] \approx C_0 \\ [CO] = C_5 \end{cases}$$

En reprenant la bi de vitesse

$$- \frac{d[Cr(CO)_5]}{dt} \approx k_2 C_0 [Cr(CO)_5] + k_{-1} C_5 [Cr(CO)_5]$$

$$\text{avec } k_{-1} = k_2 C_0 + k_{-1} C_5$$

6. On a  $k_{-1} = \frac{k_2(2)}{2}$  avec  $2'' = 13 \cdot 10^{-8} \text{ s}$

$$\text{donc } k_{-1} = \frac{1}{C_5} \left( -k_2 C_0 + \frac{k_2(2)}{2} \right)$$

$$\text{A.N: } k_{-1} = 3.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

7. On a

$$\frac{d[Cr(CO)_5(C_6H_6)]}{dt} = k_3 [Cr(CO)_5] [C_6H_6]$$

$$\frac{d[Cr(CO)_5(C_6H_6)]}{dt} \approx k_2 [Cr(CO)_5] [Cr(CO)_5]$$

On a alors

$$\frac{d[Cr(CO)_5(C_6H_6)]}{dt} = \frac{k_3 [C_6H_6]}{k_2 [Cr(CO)_5]}$$

$$\frac{d[Cr(CO)_5(C_6H_6)]}{d[Cr(CO)_5(C_6H_6)]} = \frac{k_3}{k_2} \quad \text{car équilibre}$$

En intégrant

$$\int_0^{[Cr(CO)_5(C_6H_6)]} d[Cr(CO)_5(C_6H_6)] = \frac{k_3}{k_2} \int_0^{[Cr(CO)_5(C_6H_6)]} d[Cr(CO)_5(C_6H_6)]$$

Car il n'y a pas de produit initial

$$\frac{[Cr(CO)_5(C_6H_6)]}{[Cr(CO)_5(C_6H_6)]} = \frac{k_3}{k_2}$$

$$\text{A.N: } \frac{[Cr(CO)_5(C_6H_6)]}{[Cr(CO)_5(C_6H_6)]} = 0.56$$

## Exercice 1B:

$$1. \begin{cases} r_{NO_2} = -\frac{d[NO_2]}{dt} \\ r = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} \end{cases} \Rightarrow \boxed{r = \frac{r_{NO_2}}{2}}$$

2. On a

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = Q_e [NO_2]_s - Q_s [NO_2]_s - r_{NO_2} V$$

En régime stationnaire à débit volumique constant,

$$[NO_2]_e - [NO_2]_s - 2Cr = 0 \quad z = \frac{V}{Q}$$

En supposant  $r = k[NO_2]^2$ , on obtient:

$$[NO_2]_e - [NO_2]_s = 2z k [NO_2]_s^2$$

$$\Leftrightarrow \frac{[NO_2]_e - [NO_2]_s}{z} = 2k [NO_2]_s^2$$

Par régression linéaire,

$$\ln \frac{[NO_2]_e - [NO_2]_s}{z} = \ln \left( \frac{2k}{b} \right) + \frac{2}{a} \ln [NO_2]_s$$

On trouve que:

$$\left. \begin{aligned} Q^2 &= 0.99978 \\ \text{résidus dispersés, aléatoirement} \end{aligned} \right\}$$

$\Rightarrow$  modèle linéaire est valide  $\Rightarrow$  cinétique d'ordre 2 valide

$$\text{donc } k = \frac{e}{b}$$

$$A.N.: k = 2.38 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

## Exercice 2B:

1. On a immédiatement:

$$\left| \frac{dC_A}{dt} = -k_d C_A \right. \quad \text{avec } C_A(t=0) = C_0$$

Cette équation différentielle linéaire au premier ordre pour solution

$$C_A(t) = C_0 e^{-k_d t}$$

2. D'après la loi d'Arrhenius,

$$\left| \frac{d \ln(k_d)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \right|$$

$$\Rightarrow \int_{\ln(k_{d1})}^{\ln(k_{d2})} d \ln(k_d) = \frac{E_A}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln(k_{d2}) - \ln(k_{d1}) = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \ln k_{d2} = \ln k_{d1} e^{\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$A.N.: k_{d2} = 57.28$$

On cherche les temps nécessaires pour convertir 99% de A en produit soit

$$C_A(t_{99}) = 0.01 C_0$$

$$\Rightarrow \ln t_{99} = \frac{-\ln(0.01)}{k_d}$$

$$A.N.: \text{à } T_2 = 350 \text{ K}$$

$$t_{99}(T_2) = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$$

3. L'acte (1) est très rapide, on a alors

$$[AsH_3]_0 \approx [As]_{\infty} \approx [As]_0$$

L'évacuation sera considérée comme maximal avant que l'acte (2) et (3) ait un caractère significatif.



On a  $v_3 = h_3 [GaCl_3] [As]$

or  $[As]$  est en large excès, par conséquent de l'ordre de

donc  $v_3 \approx h_3' [GaCl_3]$  avec  $h_3' = h_3 [As]_0$

4. On a

$$\frac{d[GaCl_3]_3}{dt} = -h_2 [GaCl_3]$$

De même qu'à Q1,

$$[GaCl_3]_3(t) = c_1 e^{-h_2 t}$$

$$\frac{d[GaCl_3]_1}{dt} = v_2(t) - v_3(t) = h_2 [GaCl_3]_3 - h_3' [GaCl_3]$$

$$\Rightarrow \frac{d[GaCl_3]_1}{dt} = c_1 h_2 e^{-h_2 t} - h_3' [GaCl_3]$$

$$\Rightarrow \frac{d[GaCl_3]_1(t)}{dt} + h_3' [GaCl_3]_1(t) = c_1 h_2 e^{-h_2 t}$$

On obtient une équation différentielle du premier ordre à coefficient constant et non homogène.

Sol'n homogène:  $[GaCl_3]_1(t) = \alpha e^{-h_3 t}$

Sol'n particulière:  $[GaCl_3]_p(t) = \beta e^{-h_2 t}$

donc  $-h_2 \beta e^{-h_2 t} + h_3' \beta e^{-h_2 t} = c_1 h_2 e^{-h_2 t}$

$$\text{donc } \beta = \frac{c_1 h_2}{h_3' - h_2}$$

Au bilan, la solution générale est:

$$[GaCl_3]_1(t) = \alpha e^{-h_3 t} + \frac{c_1 h_2}{h_3' - h_2} e^{-h_2 t}$$

Initialement, l'intermédiaire est absent donc

$$[GaCl_3]_1(t=0) = 0$$

$$\Rightarrow \alpha + \frac{c_1 h_2}{h_3' - h_2} = 0 \Rightarrow \alpha = -\frac{c_1 h_2}{h_3' - h_2}$$

On a donc,

$$[GaCl_3]_1(t) = \frac{c_1 h_2}{h_3' - h_2} (e^{-h_2 t} - e^{-h_3 t})$$

5. On a le volume de  $GaAs$ :  $V(t) = S \ell(t)$

En supposant la couche uniforme ( $\rho = \text{cte}$ ), on a

$$n(GaAs) = \frac{\rho V(t)}{M}$$

$$\Rightarrow \ell(t) = \frac{M n(GaAs, t)}{\rho S}$$

$$\text{Or } \frac{1}{V} \frac{d n(GaAs, t)}{dt} = v_3 = h_3' [GaCl_3]_1(t)$$

$$\frac{d \ell(t)}{dt} = \frac{M}{\rho S} \frac{d n(GaAs, t)}{dt}$$

donc

$$\frac{d \ell(t)}{dt} = \frac{M V}{\rho S} h_3' [GaCl_3]_1(t) = \frac{M h_3'}{\rho c} [GaCl_3]_1(t)$$

6.  $\frac{d \ell}{dt}$  est extrême pour  $\frac{d^2 \ell}{dt^2} = 0$

$$\Rightarrow \frac{M h_3'}{\rho c} \frac{c_1 h_2}{h_3' - h_2} (e^{-h_2 t_{\max}} - e^{-h_3 t_{\max}}) = 0$$

$$\Rightarrow t_{\max} = \frac{1}{h_3' - h_2} \ln \left( \frac{h_3'}{h_2} \right)$$

$$\text{A.N. : } t_{\max} = 93 \text{ s}$$

$$\frac{d \ell}{dt}(t_{\max}) = 1.3.10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$$



## Exercice 1C:

1. La loi de vitesse suit la loi de van't Hoff. Cette réaction est vraisemblablement un acte élémentaire.

2. On a un régime limite rapide.

$$\Rightarrow v_1 = v_{-1}$$

$$\Rightarrow k_1 [\text{NO}] [\text{O}_2] = k_{-1} [\text{NO}_2]$$

$$\text{Or } v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}] [\text{NO}_2]$$

$$\text{donc } v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]} \quad \text{Vérifier l'expression}$$

3.  $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$  est instable, on ne peut pas se placer dans le cadre de l'AFER.

Cependant, la situation correspond à une situation où l'on peut appliquer l'AFER sur  $\text{N}_2\text{O}_2$  pour  $t > 2$ .

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \approx 0$$

$$\Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_3 [\text{NO}]^2}{k_4 [\text{O}_2] + k_{-3}}$$

$$\text{Or } v = k_4 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] = \frac{k_4 k_3}{k_4 [\text{O}_2] + k_{-3}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

On retrouve la loi précédente si:  $v_{-3} \gg v_4 \Rightarrow k_{-3} \gg k_4 [\text{O}_2]$

$$\Rightarrow v \approx \frac{k_4 k_3}{k_{-3}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

4. Pour distinguer les deux mécanismes, il faut identifier les intermédiaires réactionnels.

## Exercice 2C:

1. On a

$$\frac{d[\text{en}]}{dt} = -k [\text{en}]$$

$$\Rightarrow [\text{en}](t) = [\text{en}]_0 e^{-kt}$$

2. Dans l'hypothèse du GP,  $[\text{en}](t) = \frac{P_{\text{en}}(t)}{RT}$

Alors, on a

|     | en                     | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ |              | TOT                    |
|-----|------------------------|---|--------------|------------------------|
| t=0 | $[\text{en}]_0$        | $\bar{x}(t)$  | $\bar{x}(t)$ | $[\text{en}]_0$        |
| t   | $[\text{en}]_0 - x(t)$ | $\bar{x}(t)$  | $\bar{x}(t)$ | $[\text{en}]_0 + x(t)$ |

$$\text{On a alors } P(t) = RT ([\text{en}]_0 + x(t))$$

$$\Rightarrow = RT (2[\text{en}]_0 - [\text{en}](t))$$

$$\Rightarrow P(t) = 2P_0 - P_0 e^{-kt}$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{2P_0 - P}{P_0} \right) = -kt$$

$$3. \text{En traçant } \ln \left( \frac{2P_0 - P}{P_0} \right) = f(t)$$

Par régression linéaire, on obtient  $R^2 = 0.999$

$\Rightarrow$  modèle valide  $\Rightarrow$  cinétique d'ordre 1

4. On obtient  $k = 9.84 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  de la pente

$$\text{Donc à l'ordre 1, } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \approx 7 \text{ min}$$

Le temps ne change pas car il est indépendant de la concentration.