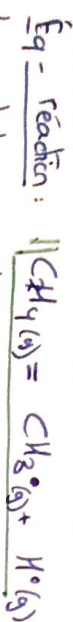


Exercice 1A

1. On identifie $\frac{E_A}{R} = 250 \text{ K}$

$$A.N.: \frac{E_A}{R} = 2.1 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. En regardant les IR, on observe que CH_2^{\bullet} produit à l'étape 1 est consommé à l'étape suivante. On a à faire à un mécanisme par stade



Le catalyseur est régénéré, il n'apparaît donc pas dans l'équation de réaction

3. On voit

$$V_d = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_4] \quad \text{d'après loi de van't Hoff sur les axes équilibres}$$

On applique l'AEGS à CH_2 dès

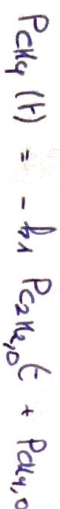
$$\frac{d[\text{CH}_2]}{dt} = v_1 - v_2 \stackrel{\text{AEGS}}{\approx} 0$$

$$\text{d'où } v_d = k_1 [\text{CH}_2] \stackrel{\text{évalué}}{=} k_1 [\text{C}_2\text{H}_2]_0 = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$$

$$\text{En intégrant, } [\text{CH}_4](t) = -k_1 [\text{CH}_2]_0 t + [\text{CH}_4]_0$$

4. Ici des gazs parfaits $P V = n R T \Rightarrow P = C R T$

On a débuté,



En passant aux fractions molaires par la loi de Dalton,

$$x_{\text{CH}_4}(t) = -k_1 x_{\text{CH}_2}(t) + x_{\text{CH}_4}(t)$$

On cherche $t_1 / x_{\text{CH}_4}(t_1) = 0$

$$\Rightarrow t_1 = \frac{x_{\text{CH}_4}(0)}{k_1 x_{\text{CH}_2}(0)}$$

$$A.N.: t_1 = 4.6.10^{14} \text{ s} = 15.10^6 \text{ ans}$$

Exercice 2A

1. Ici de vitesse: $V = k [\text{Fe}^{3+}]^a [\text{I}^-]^b$

avec $[\text{I}^-] = 2^{a+b-1} \text{ mol}^{-(a+b-1)} \cdot \text{s}^{-1}$ par A.D.

2. L'intégral est de diminuer la vitesse d'un facteur 10^{a+b} \Rightarrow atténuer la réaction

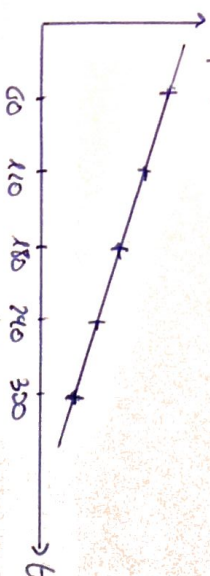
3. On a par définition

$$x(t) = \int_0^t \frac{dx(t')}{dt'} dt' = \int_0^t v(t') dt'$$

$$\text{d'où } \frac{x(t)}{t} = \frac{1}{t} \int_0^t v(t') dt'$$

$\frac{x(t)}{t}$ est donc la vitesse moyenne de disparition des ions iodures $\Rightarrow \frac{1}{t} \int_0^t v(t') dt' = \frac{x(t)}{t}$

La même diminution car on consomme du réactif au fur et à mesure $x(t) \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$



Par regression linéaire, on obtient

• dispersion aléatoire des résidus

• $R^2 \approx 1$

\Rightarrow modèle linéaire valide avec $x(t) = -1.10^{-5} t + 0.225$

On peut en déduire $\lim_{t \rightarrow 0} x(t) \approx \left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = 0.285 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

cf. formes littéraires

4. On se place initialement

$$v_0 = k [\text{Fe}^{3+}]^a [\text{I}^-]^b$$

$$\ln(v_0) = k + a \ln[\text{Fe}^{3+}]_0 + b \ln[\text{I}^-]_0$$

$$3 \text{ expériences } 1, 2, 3: [\text{I}^-]_0 = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \ln(v_0) \approx k' + a \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$$

Par régression linéaire,

$$\bullet R^2 \sim 0.9904$$

• dispersion résiduelle $\checkmark \Rightarrow$ régression validée

on en déduit $\underline{a=1}$

En prenant expérience 1/4, 2/5, 3/6 :

$$\ln \left(\frac{v_{0,4}}{v_{0,1}} \right) = b \ln \left(\frac{[I^-]_{0,4}}{[I^-]_{0,1}} \right)$$

on a déduit $\underline{b=2}$

Au bilan, $\underline{v_0 = k [Fe^{3+}]_0 [I^-]_0^2}$

5. On a

$$k = \frac{v_0}{[Fe^{3+}]_0 [I^-]_0^2} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{v_{0i}}{[Fe^{3+}]_{0i} [I^-]_{0i}^2}$$

En calculant la valeur moyenne

$$\underline{k = 7.02 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

6. On a par l'avancement $\underline{[I^-](t) = [Fe^{3+}](t) = C_0 - x(t)}$

donc $\frac{dx}{dt} = k (C_0 - x)^3$

donc $\int_0^{x(t)} \frac{dx'}{(C_0 - x')^3} = k \int_0^t dt'$ par changement de variable

$$\text{donc } \underline{\frac{1}{(C_0 - x)^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt}$$

On a $C_0 - x(t_{1/2}) = C_0/2$

donc on a déduit $\underline{t_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}}$

Exercice 1B:

1. a. On a immédiatement $n_{SO_2Cl_2}(t_{1/2}) = \frac{n_{SO_2Cl_2}(0)}{2}$

$$\Rightarrow P_{SO_2Cl_2}(t_{1/2}) = \frac{P_{SO_2Cl_2}(0)}{2}$$

En prenant la courbe $P_{SO_2Cl_2}(t) = 2 \text{ bar}$ et $P_{SO_2Cl_2}(t) = 1 \text{ bar}$, on a le même $t_{1/2}$ (par être les courbes si on regarde bien)

$$\| t_{1/2} = 35 \text{ minutes}$$

b. $t_{1/2}$ n'est pas fonction de la concentration initiale donc la cinétique est d'ordre 1

2. On a

$$v = -\frac{d[SO_2Cl_2]}{dt} = v_1 + v_3$$

En appliquant l'ABQS à $SO_2Cl_2^0$ et Cl^0 .

$$\frac{d[SO_2Cl_2]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \quad 0 \Leftrightarrow v_3 + v_1 = v_2 + v_4$$

$$\frac{d[Cl^0]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \quad 0 \Leftrightarrow v_1 + v_2 = v_3 + v_4$$

$$\text{On a deduit } \left\{ \begin{array}{l} v_1 + v_2 = v_3 + v_4 \\ v_1 + v_2 = v_3 + v_4 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} v_1 = v_4 \\ v_2 = v_3 \end{array} \right. \quad L_1 + L_2$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} k_1 [SO_2Cl_2] = k_4 [SO_2Cl_2] [Cl^0] \quad L_1 \\ k_2 [SO_2Cl_2] = k_3 [SO_2Cl_2] [Cl^0] \quad L_2 \end{array} \right.$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} [SO_2Cl_2] = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} [SO_2Cl_2] \quad L_1 \times L_2 \\ [Cl^0] = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} [Cl^0] \end{array} \right.$$

Donc $v = k_1 [SO_2Cl_2] + k_3 [Cl^0] [SO_2Cl_2]$

$$v = \left(k_1 + k_3 \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} \right) [SO_2Cl_2] \Rightarrow \text{ordre 1}$$

Exercice 2B:

1. On a $v = k_1 C_1^S$ (l'APC homogène $C_1 = C_2^S$)

Bilan de matière eau tot trdt: Sur A_1

$$dN_{H_2O} = \underbrace{\phi_{H_2O,e}}_{S_{NA,e}} dt - \underbrace{\phi_{H_2O,s}}_{S_{MA,s}} dt - \underbrace{v \times V \times dt}_{S_{MA,d}}$$

En régime stationnaire, $\frac{dN_{H_2O}}{dt} = 0$

donc $\phi_{H_2O,e} - \phi_{H_2O,s} - v \times V \times dt$

Re plus $Q_e = Q_s = Q$ (debt volumique)

donc $(C_1^E - C_1^S)Q = k_1 C_1^S V = 0$

$$\text{donc } k_1 = \frac{C_1^E - C_1^S}{C_1^S} = \left(\frac{C_1^E}{C_1^S} - 1 \right) \frac{1}{\tau}$$

$$\text{Hypothèse } k_1 = \frac{1}{\tau} \sum \frac{Q_i}{V} \left(\frac{C_{1,i}^E}{C_1^S} - 1 \right)$$

$$A.N: k_1 = 1.4 \text{ min}^{-1}$$

2. a. Taux de transformation: $C_1^S = C_1^E (1 - \tau)$

$$\tau = \frac{C_1^E - C_1^S}{C_1^E} = 1 - \frac{C_1^S}{C_1^E}$$

$$A.Q = 50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}, \quad \frac{C_1^S}{C_1^E} \sim 3.8$$

$$\text{donc } A.N: \tau = 79\%$$

b. En plaçant dans l'APC la vrie, on peut écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_1^E - C_1^S)Q = k_1 C_1^S V = 0 \\ (C_1^E - C_1^S)Q = k_1 C_1^S V = 0 \end{array} \right.$$

avec C_1^I la concentration à sortie du premier EPAC

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1^I = \frac{C_1^E}{1 + h_1 z} \\ C_1^S = \frac{C_1^I}{1 + h_1 z} \end{array} \right. \Rightarrow C_1^S = \frac{1}{(1 + h_1 z)^2} C_1^E$$

Toujours avec $\alpha = 1 - \frac{C_1^S}{C_1^E} = 1 - \frac{1}{(1 + h_1 z)^2} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{h_1 V}{Q}\right)^2}$

A.N.: Par $\left\{ \begin{array}{l} Q \approx 50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \\ V = 50 \text{ L} \end{array} \right.$

$\alpha = 83\%$

On obtient globalement un système plus efficace

Exercice 1C:

1. $V = \frac{d[A_{O_2}]}{dt} = V_3 = k_3 [A_1] [A_2^*]$

2. AEQS \Rightarrow Pour $t > 2$ avec 2 un temps d'induction, on considère $\frac{d[I_2]}{dt} \approx 0 \Rightarrow \frac{d[I_2]}{dt} (t > 2) = 0$
en général, $[I_2]$ forme le tenar et consommé rapidement.

AEQS:

* A^0 : $\frac{d[A^*]}{dt} = V_1 + V_3 - V_2 \approx 0$ (1)

* A_2^0 : $\frac{d[A_2^*]}{dt} = V_2 - V_3 - 2V_4 \approx 0$ (2)

(1) + (2) $\Leftrightarrow V_1 = 2V_4 \Leftrightarrow k_1 [A_1] [A_2^*] = 2k_4 [A_2^*]^2$

$\Leftrightarrow [A_2^*] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4} [A_1]} [A_2^*]^{\frac{1}{2}} [O_2]^{\frac{1}{2}}$

donc $V = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4} [A_1]} [A_1]^{\frac{3}{2}} [O_2]^{\frac{1}{2}}$

Réaction d'ordre 2 avec) ordre partiel $\frac{3}{2}$   A_1 $\frac{1}{2}$   O_2

3. $k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$

5. Avec la loi d'Arrhenius, on a immédiatement

$A = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}}$
 $E_k = E_{A_3} + \frac{1}{2} (E_{A_1} - E_{A_4})$

   critient $k_i = A_i e^{-\frac{E_{A_i}}{RT}}$

A.N

$A = 3.9.10^{11} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
 $E_k = 12.10^4 J \cdot mol^{-1}$

6. En ajoutant ces équations:

$\begin{cases} V_1 + V_3 - V_2 = 0 \\ V_2 - V_3 - 2V_4 + V_5 = 0 \end{cases}$

$\Leftrightarrow V_5 + V_1 = 2V_4 \Leftrightarrow k_1 [A_1] [O_2] + k_5 [A_{O_2}^*] [O_2]$

$= 2k_4 [A_2^*]$

$\Leftrightarrow [A_2^*] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4} [A_1] [O_2] + \frac{k_5}{2k_4} [A_{O_2}^*] [O_2]}$

On a alors

$V = k_3 [A_1] \sqrt{\frac{k_1}{2k_4} [A_1] + \frac{k_5}{2k_4} [A_{O_2}^*]} [O_2]^{\frac{3}{2}}$

7. La réaction n'admet pas d'ordre global.

Initialement, $[A_{O_2}]_0 = 0 \Rightarrow$ pas d'auto-catalyse \Rightarrow

on retrouve le résultat de Q2 \Rightarrow réaction d'ordre global initial 2.

La réaction est auto-catalysée car si concentration en produit augmente \Rightarrow V augmente.

Exercice 2C:

1. En admettant que la réaction admette un ordre,

$$v = k [H_2O]^x [E] \approx k_{app} [E] \quad k_{app} = k [H_2O]_0^x$$

donc on a :

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_{app} [E] \quad \oplus [E](t=0) = [E]_0$$

En intégrant cette équation différentielle du 1^{er} ordre à coef constant,

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

On cherche $t_{98} / [E](t_{98}) = 0.02 [E]_0$

$$\Leftrightarrow t_{98} = -\frac{\ln(0.02)}{k_{app}}$$

A.N: $t_{98} = 65.2 \text{ min}$

2. En se plaçant dans un PABC, on a pour équation de conservation de E entre t et t+dt:

$$\underbrace{F_{Ee}}_{\text{Flux entrant}} - \underbrace{F_{Es}}_{\text{Flux sortant}} - \underbrace{V \times V}_{\text{vitesse de consommation en entrant mol.s}^{-1}} = 0$$

En posant $Q_e = Q_s = Q = 400 \text{ l.h}^{-1}$, le flux volumique, on a:

$$Q([E]_e - [E]_s) - k_{app} [E]_s V = 0 \quad \text{avec } Q=1$$

Or $z = V/Q$ (temps de passage)

$$\Rightarrow z = \frac{[E]_e - [E]_s}{k_{app} [E]_s}$$

Un taux de conversion de $x\%$ $\Rightarrow [E]_s = (1-x)[E]_e$

$$\Rightarrow z = \frac{x}{k_{app}(1-x)}$$

A.N: $x = 0.98$

$$\Rightarrow z = 817 \text{ min} = 13.6 \text{ h}$$

On a alors $V = zQ = 544 \text{ L}$

3. a) En faisant un bilan sur le i-ème réacteur:

$$Q([E]_{e,i} - [E]_{s,i}) - k_{app} [E]_{s,i} V = 0$$

concentration de $[E]_{i-1}$ $[E]_i$ $[E]_i$ sortie à i-1

$$\Rightarrow [E]_{i-1} = [E]_i (1 + k_{app} z) \quad z = \frac{V}{Q}$$

$$\Rightarrow [E]_i = \frac{1}{1 + k_{app} z} [E]_{i-1}$$

On trouve une loi géométrique de raison $\frac{1}{1 + k_{app} z}$ et de terme initial $[E]_0$

Donc $[E]_n = \frac{1}{(1 + k_{app} z)^n} [E]_0$

On veut un taux de conversion final de $x\%$

$$\Rightarrow [E]_{n0} = (1-x)[E]_0$$

Donc $(1-x)(1 + k_{app} z)^n = 1 \Rightarrow z = \frac{1}{(1-x)^{\frac{1}{n}}} - 1$

A.N: $z = 880 \text{ min} / \text{reacteur}$

Il faut au total $t_{98} = 10z = 80 \text{ min}$ soit $1h33$ pour convertir 98% des réactifs

Le volume par réacteur est de $V = zQ = 5.3 \text{ L}$

5. Plusieurs PABC en série est à privilégier industriellement puisque l'on a un gain de temps et on a besoin de moins de solvant pour faire la réaction.