

# TD R6

## Cinétique chimique

SF1 -

1) Par définition  $v = - \frac{dc}{dt}$

Par ailleurs, si on suppose que la réaction est d'ordre 1 :

$$v = k c.$$

Ainsi,  $-\frac{dc}{dt} = k c$  ie  $\frac{dc}{dt} + k c = 0$

Donc  $c(t) = \lambda e^{-kt}$   $\lambda \in \mathbb{R}$

or  $c(0) = c_0$  Donc  $\lambda = c_0$

$$c(t) = c_0 e^{-kt}$$

2) Par définition  $v = - \frac{dc}{dt}$

Si on suppose que la réaction est d'ordre 2, on a

$$v = k c^2$$

Ainsi  $k c^2 = - \frac{dc}{dt}$

$$k dt = - \frac{dc}{c^2}$$

$$\int_0^{t'} k dt = \int_{c_0}^{c(t')} - \frac{dc}{c^2}$$

$$[kt]_0^{t'} = \left[ \frac{1}{c} \right]_{c_0}^{c(t')}$$

$$kt' = \frac{1}{c(t')} - \frac{1}{c_0}$$

Donc

$$\frac{1}{c(t)} = kt + \frac{1}{c_0}$$

$\Rightarrow$

$$c(t) = \frac{c_0}{1 + kt c_0}$$

3) Si la réaction est d'ordre 1, on a  $c(t) = c_0 e^{-kt}$

$$\text{Donc } \ln c = \ln c_0 - kt$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

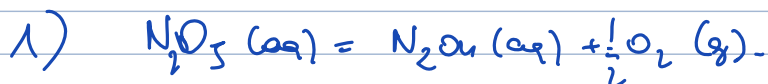
Ainsi, si la réaction est d'ordre 1,  $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$  en fon<sup>ct</sup> de  $t$  est une droite. On le vérifie avec les données expérimentales. La réaction est donc bien d'ordre 1.

Si la réaction était d'ordre 2, on aurait  $\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$

Ainsi  $\frac{1}{c}$  en fon<sup>ct</sup> de  $t$  serait une droite.

or ce n'est pas le cas avec les données exp. Ce n'est donc pas une réaction d'ordre 2.

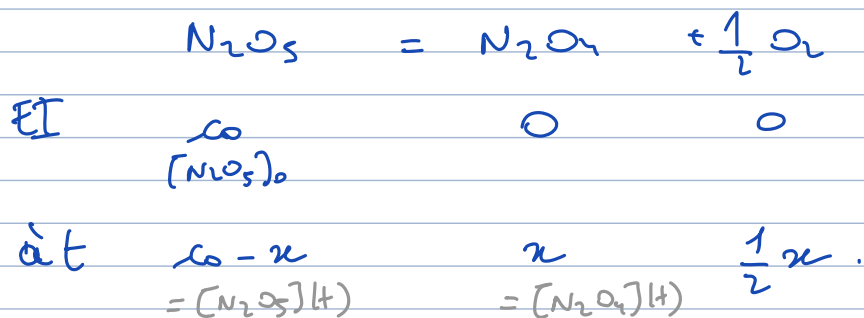
## SF2 - ★



On mesure  $[\text{N}_2\text{O}_4](t)$ .

On cherche le lien entre  $[\text{N}_2\text{O}_4](t)$  et  $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$ .

Dressons le tableau d'avancement:



$$[\text{N}_2\text{O}_5](t) = c_0 - [\text{N}_2\text{O}_4](t)$$

Si on veut vérifier que la réaction est d'ordre 1, on trace  $\ln\left(\frac{c_0 - [\text{N}_2\text{O}_4](t)}{c_0}\right)$  en fon<sup>ct</sup> de  $t$

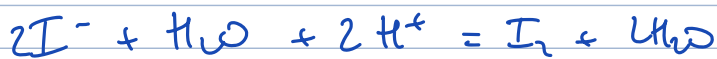
## 2) Rappel - loi de Beer-Lambert :

$$\text{Absorbance} \rightarrow A = \epsilon l [I_2]$$

↑ permittivité  
de la solution
 ↑ longueur de  
la cuve

Ici, seul  $H_2O_2$  n'est pas en excès parmi les réactifs. On est donc en train d'appliquer la méthode de dégénérescence de l'ordre.

On cherche donc le lien entre  $[H_2O_2]$  et  $A$ .



$I^-$  excès     $c_0$     excès    0    solvant

$2I^-$  excès     $c_0 - x$     excès     $x$     solvant.

$$\text{Donc } [H_2O_2] = c_0 - [I_2]$$

$$\text{or, } A = \epsilon l [I_2]$$

$$\text{Donc } [H_2O_2] = c_0 - \frac{A}{\epsilon l}$$

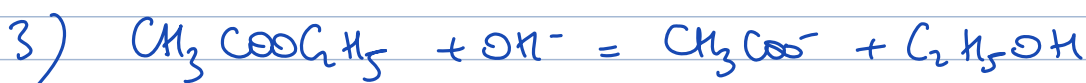
à déterminer par étalonnage  
sur avec  $A_{c_0}$ .

$$\text{car alors } [I_2] = c_0$$

$$\text{et } A_0 = \epsilon l c_0$$

$$\rightarrow \epsilon l = \frac{A_0}{c_0}$$

$$[H_2O_2] = c_0 \left( 1 - \frac{A}{A_0} \right)$$



Les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques

$$\forall t : [CH_3COOC_2H_5] = [OH^-] = -c(t)$$

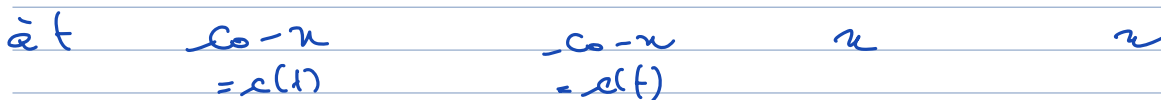
On cherche le lien entre  $[OH^-]$  (ou  $[CH_3COOC_2H_5]$ ) et  $\sigma$   
↑ conductivité.

## Loi de Kohlrausch

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i [A_i]$$

$$\text{Ici, } \sigma(t) = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+]_0 + \lambda_{\text{OH}^-} \times [\text{OH}^-](t) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-](t)$$

$$= c_0 \lambda + \lambda_{\text{OH}^-} c(t) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-](t)$$



Donc  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x = co - c(t)$

Ainsi  $\sigma(t) = c_0 \lambda + \lambda_{\text{OH}^-} c(t) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} (co - c(t))$

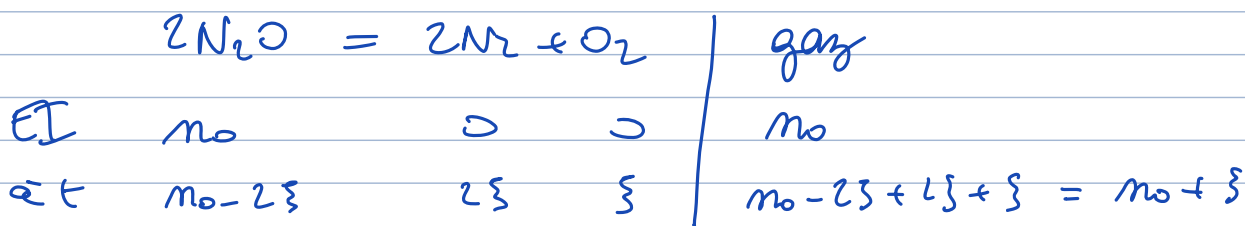
$$\sigma(t) = c_0 \lambda' + c(t) (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

$$c(t) = \frac{\sigma(t) - c_0 \lambda'}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad \left( \begin{array}{l} \sigma_0 = c_0 \lambda' + c_0 (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \\ \sigma_\infty = c_0 \lambda' \quad \text{car } c_\infty = 0 \end{array} \right)$$

$$c(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$



→ je veux faire le lien entre  $[\text{N}_2\text{O}](t) = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}}(t)}{V}$  et  $P(t)$   
(V est)



On a donc  $P(t) = \frac{(n_0 + 3)RT}{V}$

$$\Rightarrow \xi(t) = \frac{P(t)V}{RT} - n_0$$

Donc  $n_{N_2O}(t) = n_0 - 2\xi = n_0 - 2\left(\frac{PV}{RT} - n_0\right)$

$$= 3n_0 - 2\frac{P(t)V}{RT}$$

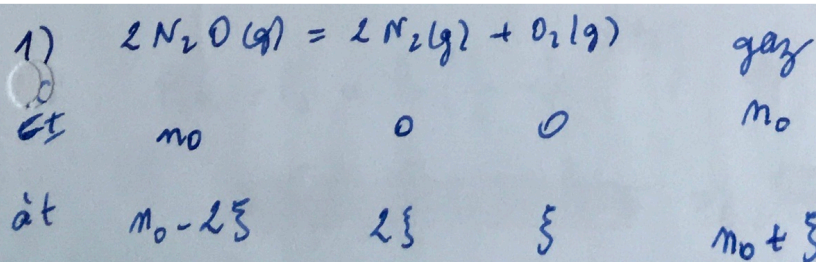
On final

$$\boxed{[N_2O](t) = 3\left(\frac{n_0}{V}\right) - 2\frac{P(t)}{RT}}$$

$\hookrightarrow [N_2O]_0$



# Exercice 1



2) On a une réaction admettant un ordre égal à 1

TD CS (3)

$$\text{Donc } v = k [\text{N}_2\text{O}] = k \frac{n_{\text{N}_2\text{O}}}{V}$$

$$\text{Or } P_{\text{N}_2\text{O}} V = n_{\text{N}_2\text{O}} RT \quad \text{Donc } \frac{n_{\text{N}_2\text{O}}}{V} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{RT}$$

$$\text{Donc } \boxed{v = \frac{k}{RT} P_{\text{N}_2\text{O}}}$$

$$3) \text{ On a } v = \frac{k}{RT} P_{\text{N}_2\text{O}} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{1}{2RT} \frac{dP_{\text{N}_2\text{O}}}{dt}$$

$$\text{Donc } \frac{dP_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} + 2k P_{\text{N}_2\text{O}} = 0$$

$$\text{Donc } \boxed{P_{\text{N}_2\text{O}}(t) = P_{\text{N}_2\text{O}}^0 e^{-2kt}}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Par ailleurs, } P_{\text{N}_2\text{O}}(t) &= \frac{(n_0 - 2\xi) RT}{V} = \frac{n_0 RT}{V} - 2 \frac{\xi RT}{V} \\
 &= \underbrace{\frac{n_0 RT}{V}}_{= P_{\text{N}_2\text{O}}^0}
 \end{aligned}$$

$$\text{Donc } P_{\text{N}_2\text{O}}^0 e^{-2kt} = P_{\text{N}_2\text{O}}^0 - 2\xi \frac{RT}{V}$$

$$2\xi \frac{RT}{V} = P_{\text{N}_2\text{O}}^0 (1 - e^{-2kt})$$

$$\boxed{\xi = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}^0 V}{2RT} (1 - e^{-2kt})}$$

$$4) P(t) = \frac{(n_0 + \xi) RT}{V} = P_{\text{N}_2\text{O}}^0 + \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}^0}{2} (1 - e^{-2kt})$$

$$= P_{\text{N}_2\text{O}}^0 \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-2kt} \right) = P_0 \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-2kt} \right)$$

$$5) P(t) = P_0 \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-2kt} \right)$$

$$2P(t) - 3P_0 = -P_0 e^{-2kt}$$

$$3 - 2 \frac{P(t)}{P_0} = e^{-2kt}$$

$$\ln \left( 3 - 2 \frac{P(t)}{P_0} \right) = -2kt$$

En particulier, à  $t = t_1$ ,

$$k = - \frac{\ln \left( 3 - 2 \frac{P(t_1)}{P_0} \right)}{2t_1} = \underline{\underline{0,0003 \text{ min}^{-1}}}$$