

EX01: En détail

$T = 400 \text{ K}$, Phase gaz. La réaction est donnée:

$$\frac{dP_A}{dt} = -3,66 \cdot P_A^2 \left[\frac{\text{atm}}{\text{h}} \right] \quad (1)$$

1 → Unité de la c_{te} de vitesse k

2 → valeur de la c_{te} de vitesse k .

$$\rightarrow \text{Si } V = c_{\text{te}} \rightarrow \frac{dC_A}{dt} = r_A = -k C_A^n \quad (2)$$

r_A : vitesse de l'espèce A; n : ordre de la réaction

cette équation provient du bilan de matière:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V \quad (3)$$

accumulation réaction

$$\text{avec } r = \frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \dots = \frac{r_i}{\nu_i} \quad (4)$$

r : vitesse de la réaction

$$r > 0$$

r_i : vitesse de l'espèce i

$$r_i > < = 0$$

$r_i < 0 \rightarrow$ réactif
 $r_i > 0 \rightarrow$ produit
 $r_i = 0$ si à l'équilibre

de l'équation (3) et (2) et (4)

$$\frac{dN_A}{V dt} = r_A = -r = -k C_A^n$$

$$\text{car } r = k C_A^n$$

$$\Rightarrow \frac{dN_A}{V dt} = k C_A^n \quad (5)$$

Dans le cas des gaz et pour $V = c_{\text{te}}$.

$$P_A V = n_A R T \Rightarrow \frac{n_A}{V} = C_A = \frac{P_A}{R T}$$

L'équation (5) deviendra: $\frac{dC_A}{dt} = + \frac{d\left(\frac{P_A}{R T}\right)}{dt} = -k \left(\frac{P_A}{R T}\right)^2 = -k C_A^2$

$$\Rightarrow \frac{d(P_A/R T)}{dt} = -k \left(\frac{P_A}{R T}\right)^2 \quad (6)$$

$$\text{car } \frac{P_A}{R T} = C_A$$

en comparant l'équation (1) et (2)

(2)

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP_A}{dt} &= -3,66 P_A^2 \\ \frac{d(P_A/RT)}{dt} &= -k \left(\frac{P_A}{RT}\right)^n \end{aligned} \right\} \text{il apparaît que } n=2 \text{ (ordre 2)}$$

$$\Rightarrow \frac{d(P_A/RT)}{dt} = -k \left(\frac{P_A}{RT}\right)^2 \Rightarrow \boxed{\frac{dP_A}{dt} = -\frac{k}{RT} P_A^2} \quad (7)$$

en comparant les unités. $\frac{dP_A}{dt} \equiv \left[\frac{\text{atm}}{\text{h}} \right]$

$$\text{et } \frac{k}{RT} P_A^2 \equiv \left[\frac{\text{atm}}{\text{h}} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{k \cdot [\text{atm}]^2}{\left[\frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] [\text{K}]} \equiv \left[\frac{\text{atm}}{\text{h}} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{k \cdot [\text{atm}]}{\left[\frac{\text{l}}{\text{mol}} \right]} \equiv \frac{\text{atm}}{[\text{h}]} \Rightarrow k \equiv \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{h}} \right]$$

\Rightarrow l'unité de $k = \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{h}} \right]$ c'est à dire $\frac{1}{[\text{C}] \cdot [\text{t}]}$

$$\begin{aligned} \text{valeur de } k: & \left. \begin{aligned} \frac{dP_A}{dt} &= -3,66 \cdot P_A^2 \quad (1) \\ \frac{dP_A}{dt} &= -\frac{k}{RT} P_A^2 \quad (7) \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{k}{RT} = 3,66 \Rightarrow k = 3,66 \cdot RT = 3,66 \cdot 2,082 \cdot 400$$

$$\boxed{k = 120 \text{ l/mol} \cdot \text{h}}$$

Si on veut la changer en $k \equiv \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$

$$\Rightarrow k = \frac{120 \cdot 10^3 \text{ m}^3}{3600 \cdot \text{mol} \cdot \text{s}} = 3,33 \cdot 10^5 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\boxed{k = 3,33 \cdot 10^5 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}}$$

EX02 en détail



$r = k c_A^n$

→ demontrer que l'ordre est egal a 2 (n=2)

ordre 2 $\Rightarrow r = k c_A^2$

$r_A = \frac{r_A}{\nu_A} = -r$ car $\nu_A = -1$

$\Rightarrow r = -r_A = k c_A^2$

Dans cet exo de cinétique, on considerera que le volume reste cte. $V = cte$

B.M : $\frac{dn_A}{dt} = r_A V \Rightarrow \frac{dn_A}{V dt} = r_A = -k c_A^2$

$\Rightarrow \frac{dc_A}{dt} = -k c_A^2 \Rightarrow \frac{dc_A}{c_A^2} = -k dt$

on integre : $\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \left[\frac{-1}{c_A} \right]_{c_{A0}}^{c_A} = -kt$

$\Rightarrow \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt \Rightarrow \frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt$ (1)

Pour que la cinétique obeit a l'ordre 2, il faudra que les valeurs experimentales obeissent a cette equation

d'equation (1) de type $y = Ax + B$. avec : $y = \frac{1}{c_A}$
 $B = \frac{1}{c_{A0}}$
 $tg \alpha = A = k$

Il faudra donc mettre les resultats experimentaux sous forme $\frac{1}{c_A} = f(t)$. et $x = t$.
 Verifier que le modele de l'equation (1) est valide.

$x = t(s)$	0	6,2	10,8	14,7	20	24,6
$c (mol/l)$	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112
$\gamma = \frac{c}{c_0} (mol/l)$	40	52,36	61,73	69,44	80	89,29

La Ct de vitesse $k = A = \tan \alpha$

$$k = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{t_2 - t_1} = \frac{80 - 52,36}{20 - 6,2}$$

$k = 2,002 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$

Le modèle (1) est valide
 car les points expérimentaux
 sont tous alignés.

