

CIN 001

1) ordre 1 :  $v = - \frac{d[Ru]}{dt} = k [Ru][OH^-]$

2) Entrée réacteur :  $[Ru]_0 = [Na^+]_0 = [OH^-]_0 = C_0$

sortie :  $[Ru] = [OH^-] = C_{eq}$

$n_{Ru}^{entrant} = DC_0$

$n_{Ru}^{sortant} = -DC_{eq}$

$n_{Ru}^{réagissant} = - \int_V v dV$

} Bilan de Ru par unité de temps

$v = k [Ru][OH^-] = k C_{eq}^2 = cte$

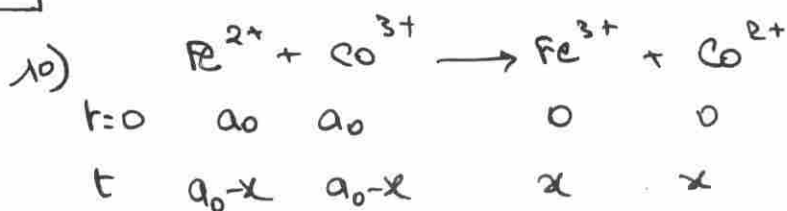
$\int_V v dV = k C_{eq}^2 \int_V dV = k V C_{eq}^2$

$\Rightarrow \frac{dn_{Ru}^{total}}{dt} = 0 = DC_0 - DC_{eq} - k V C_{eq}^2$

3)  $C_{eq} = 9,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

4) Ponçage opérant en continu - on extrait l'alcool en sortie par une méthode de séparation adaptée -

CIN 002



(reg. linéaire  $r = 0,9999958$ )

si  $v = \frac{dx}{dt} = k (a_0 - x)^2$  on a  $\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = kt$

on trace  $\frac{1}{[Fe^{2+}]} = f(t) \rightarrow$  droite de pente  $k = 80,2 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

2) ordres partiels : par dégénérescence -

CIN 003

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k [\text{ClO}^-]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$$

Tableau 1:  $v = k' [\text{ClO}^-]^\alpha$

en fait  $\frac{1}{[\text{ClO}^-]} = f(t)$  est seulement une droite:  $\alpha = 2$

Tableaux 2:  $k_1 = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $k_2 = 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$\Rightarrow \beta = 0$

$v = 3,4 \cdot 10^{-3} [\text{ClO}^-]^2$

CIN 004

1)  $v_0$  est indépendante de  $P_{\text{O}_2}$  à  $t=0$ : ordre 0 par rapport à  $\text{O}_2$ .

2)  $v = -\frac{d[\text{alcooI}]}{dt} = k [\text{alcooI}]^\alpha [\text{I}]^\beta$

Tableau 1:  $[\text{alcooI}]_0 \gg [\text{I}]_0$  dégénérescence de l'ordre / alcooI

$v_0 = k' [\text{I}]^\beta$

on trace  $\ln v_0$  en fct de  $\ln [\text{I}]$  = droite de pente  $\beta$

ou reg. linéaire  $r = 0,99999959$

pente 0,500

$\Rightarrow \beta = 0,5$

Tableau 2:  $v_0 = k'' [\text{alcooI}]^\alpha$

on trace  $\ln v_0$  en fct de  $\ln [\text{alcooI}]$  = droite de pente  $\alpha$

ou reg. linéaire  $r = 0,999981$

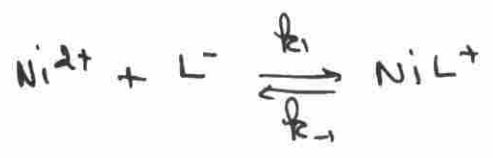
pente 0,9963

$\Rightarrow \alpha = 1$

$v_0 = k [\text{alcooI}] [\text{I}]^{1/2}$

3) Tableau 2: l'ordonnée à l'origine donne  $k'' = 5,76 \cdot 10^{-6}$

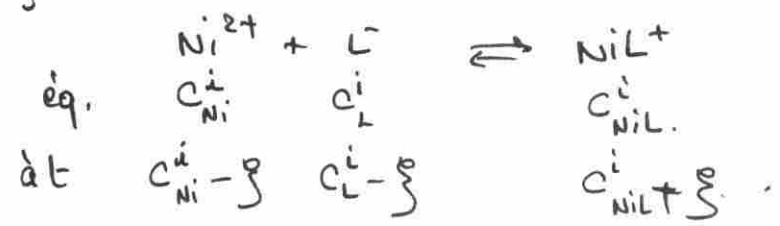
$k'' = k [\text{I}]^{1/2} \Rightarrow k = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$



10)  $-\frac{d[Ni^{2+}]}{dt} = k_1^i [Ni^{2+}][L^-] - k_{-1}^i [NiL^+] = 0$  à l'éq. 2

$$\Rightarrow \boxed{\frac{C_{Ni}^i \cdot C_L^i}{C_{NiL}^i} = \frac{k_{-1}^i}{k_1^i} = K_f^0(T)} \text{ cte de l'éq. de formation}$$

a)  $\xi(t)$  avancement de la réaction (par litre de solution).



$$\Delta c(t) = C_{NiL}(t) - C_{NiL}^f = \underbrace{(C_{NiL}(t) - C_{NiL}^i)}_{\xi(t)} + \underbrace{(C_{NiL}^i - C_{NiL}^f)}_{-\xi_f}$$

$$\Rightarrow \Delta c = \xi(t) - \xi_f$$

$$\Delta c_{Ni}(t) = -\xi(t) + \xi_f = -\Delta c(t)$$

$$\Delta c_L(t) = -\xi(t) + \xi_f = -\Delta c(t)$$

b) Vitesse de formation de  $NiL^+$ :

$$v = \frac{d[NiL^+]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{d(\Delta c(t))}{dt} = k_1 C_{Ni}(t) C_L(t) - k_{-1} C_{NiL}(t)$$

$$\text{or } C_{Ni}(t) = \Delta c_{Ni} + C_{Ni}^f = C_{Ni}^f - \Delta c(t)$$

$$C_L(t) = C_L^f - \Delta c(t)$$

$$C_{NiL}(t) = C_{NiL}^f + \Delta c(t)$$

$$\Rightarrow \boxed{v = \frac{d\Delta c}{dt} = k_1 (C_{Ni}^f - \Delta c(t))(C_L^f - \Delta c(t)) - k_{-1} (C_{NiL}^f + \Delta c)}$$

c) A l'équilibre final:  $k_1 C_{Ni}^f C_L^f - k_{-1} C_{NiL}^f = 0$ .  
car  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont les valeurs dans l'état final f.

D'où 
$$\frac{d\delta c}{dt} = -\delta c(t) \left[ \underbrace{k_1 (C_{Ni}^f + C_L^f) + k_{-1}}_{cte = 1/\tau_r} \right] + k_1 \delta c^2.$$
ordre 2  $\rightarrow$  négligé

$$\Rightarrow \frac{d\delta c}{dt} = -\frac{\delta c(t)}{\tau_r}$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta c(t) = \delta c e^{-t/\tau_r} \quad \text{où } \tau_r = \frac{1}{k_{-1} + k_1 (C_{Ni}^f + C_L^f)}}.$$

④ Comme le complexe est coloré, on peut suivre la cinétique par spectrophotométrie.

3°)

① on a alors un des 2  $C_{Ni}^f$  ou  $C_L^f$  (grand non nul et on peut effectivement négliger le terme d'ordre 2 - (Et l'autre  $\approx c$

②  $\frac{1}{\tau_r} = k_1 \cdot 10^{-3} m + k_{-1}$  puisque  $\begin{cases} C_{Ni}^f = m \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ exès} \\ C_L^f \approx 0. \end{cases}$

si on trace  $\frac{1}{\tau_r}$  en fct de  $m \rightarrow$  droite de pente  $10^{-3} k_1$

ou régression linéaire :  $k = 99986$ .

pente :  $10^{-3} k_1 = 9,93$  si

ordonnée à l'origine :  $0,43 = k_{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} k_1 &= 9,3 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_{-1} &= 0,43 \text{ s}^{-1} \end{aligned}}$$

4°) on doit avoir  $\delta T \ll T$  - De plus, le temps nécessaire pour que la perturbation gagne toute la solution doit être  $\ll \tau_r$  - il faut donc utiliser un faible volume de solution.

$$10) - \frac{d[S]}{dt} = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES]$$

$$- \frac{d[E]}{dt} = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] + k_2 [ES][H_2O]$$

AEQS:  $\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES][H_2O] \quad (1)$

$[E]_0 = [E] + [ES]$  conservation de l'élément E.

$$(1) \Rightarrow [ES] = \frac{k_1 [E][S]}{[k_2 [H_2O] + k_{-1}]}$$

en remplaçant  $[E]$  par  $[E]_0 - [ES]$ :

$$(k_2 + k_{-1}) [ES] = k_1 [S] ([E]_0 - [ES])$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{k_1 [S][E]_0}{k_2 + k_{-1} + k_1 [S]} \quad \text{soit:} \quad \boxed{[ES] = \frac{[S][E]_0}{K_M + [S]}}$$

$$20) v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES][H_2O] = k_2' [ES]$$

D'où  $v_i = k_2' \frac{[E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0}$

lorsque  $[S]_0 \rightarrow \infty$ ,  $v_i \rightarrow k_2' [E]_0 = v_i^{\max}$

on écrit alors:  $v_i = v_i^{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$

$$30) \frac{1}{v_i} = \frac{K_M}{v_i^{\max}} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_i^{\max}}$$

En représentant graphiquement  $\frac{1}{v_i}$  en fct de  $\frac{1}{[S]_0}$ , la pente donne  $\frac{K_M}{v_i^{\max}}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{v_i^{\max}}$

$\rightarrow$   $K_M$  et  $v_i^{\max}$

4°) Par regression linéaire :

$$r = 0,999983.$$

perte : 11,26

ordonnée à l'origine : 57 032,4

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} v_{i \max} &= 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ K_M &= 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}}$$

$$v_{i \max} = k_2' [E]_0 \Rightarrow k_2' = 17,5 \text{ s}^{-1} = k_2 [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{or } [\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad \boxed{k_2 = 0,315 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2'}{k_1}$$

si  $k_{-1} \approx 0$  : réaction (1) non réversible, alors  $k_1 = \frac{k_2'}{K_M}$

si  $k_{-1} \neq 0$  : comme  $K_M = \text{cte}$ ,  $k_1$  est plus grand que  $\frac{k_2'}{K_M}$ .

$$\text{D'où } k_{1 \min} = \frac{k_2'}{K_M} = 1,66 \cdot 10^{-5} [\text{H}_2\text{O}] = \underline{9,21 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}}$$

cette valeur de  $k_1$  correspond au cas où (1) est non réversible