EXERCICE 4 :

1. r_i sont en mol.L^{-1}.min^{-1}, chaque C est en mol.L^{-1}, donc par analyse dimensionnelle :

⇒ k_1 est en mol$^{-0.3}$.L$^{0.3}$.min^{-1} et k_2 est en mol$^{-1.3}$.L$^{1.3}$.min^{-1}

2. : $\{\boldsymbol{E_A}\} + \{\boldsymbol{P_A}\} = \{\boldsymbol{S_A}\} + \{\boldsymbol{Acc_A}\} = \{\boldsymbol{S_A}\}$ **en RS**

$$F_{A,e} + \nu_{A,1} r_{1,S} \times \mathbb{V} + \nu_{A,2} r_{2,S} \times \mathbb{V} = F_{A,e} - (r_{1,S} + r_{2,S}) \times \mathbb{V} = F_{A,S} = F_{A,e}(1 - X_{A,S})$$

$$\Rightarrow (r_{1,S} + r_{2,S}) \times \mathbb{V} = F_{A,e} X_{A,S} = \boldsymbol{Q_{A,e} C_{A,e} X_{A,S}} = \left(\boldsymbol{k_1 C_{A,S}{}^{1} C_{B,S}{}^{0.3}} + \boldsymbol{k_2 C_{A,S}{}^{0.5} C_{B,S}{}^{1.8}}\right) \times \mathbb{V}$$

3. Alors $\mathbb{V} = \frac{\boldsymbol{Q_{A,e} C_{A,e} X_{A,S}}}{\left(\boldsymbol{k_1 C_{A,S}{}^{1} C_{B,S}{}^{0.3}} + \boldsymbol{k_2 C_{A,S}{}^{0.5} C_{B,S}{}^{1.8}}\right)}$

On est en proportions stœchiométrique au départ, donc on le reste à chaque instant

$$\Rightarrow C_{A,S} = C_{B,S} = \frac{F_{A,e}(1-X_{A,S})}{Q_{tot}} = \frac{Q_{A,e} C_{A,e}(1-X_{A,S})}{Q_{A,e}+Q_{B,e}} = \frac{Q_{A,e} C_{A,e}(1-X_{A,S})}{2Q_{A,e}} = \frac{C_{A,e}(1-X_{A,S})}{2}$$

Alors $\mathbb{V} = \frac{Q_{A,e} C_{A,e} X_{A,S}}{\left(k_1 C_{A,S}{}^{1.3} + k_1 C_{A,S}{}^{2.3}\right)} = \frac{\boldsymbol{Q_{A,e} C_{A,e} X_{A,S}}}{\left(\boldsymbol{k_1}\left(\frac{C_{A,e}(1-X_{A,S})}{2}\right)^{\boldsymbol{1.3}} + \boldsymbol{k_2}\left(\frac{C_{A,e}(1-X_{A,S})}{2}\right)^{\boldsymbol{2.3}}\right)} = \mathbb{V}$

$\mathbb{V}$ = 20 L

4. On fait un bilan de matière sur R et P, comme en 2.

$\{\boldsymbol{E_R}\} + \{\boldsymbol{P_R}\} = \{\boldsymbol{S_R}\} + \{\boldsymbol{Acc_R}\} \Rightarrow \{\boldsymbol{P_R}\} = \{\boldsymbol{S_R}\}$ en RS et R n'est pas introduit

$$\nu_{S,1} r_{1,S} \times \mathbb{V} = r_{1,S} \times \mathbb{V} = \boldsymbol{k_1}\left(\frac{\boldsymbol{C_{A,e}(1-X_{A,S})}}{\boldsymbol{2}}\right)^{\boldsymbol{1.3}} \times \mathbb{V} = \boldsymbol{F_{R,S}} = \mathbf{41\ mol.min^{-1}}$$

$\Rightarrow F_{R,S} = 41$ mol.min^{-1}

De même $\boldsymbol{F_{P,S}} = \boldsymbol{k_2}\left(\frac{\boldsymbol{C_{A,e}(1-X_{A,S})}}{\boldsymbol{2}}\right)^{\boldsymbol{2.3}} \times \mathbb{V} = \boldsymbol{4.1}$mol.min^{-1}

⇒ **On produit 10 fois plus de R que de P, car $r_1 = 10\ r_2$.**

$\boldsymbol{S_1} = \frac{\boldsymbol{F_{R,S}}}{\boldsymbol{F_{A,e} X_{A,S}}} = \boldsymbol{0.91}$; Rmq : $S_1 = \frac{41}{41+4.1}$

La réaction 1 est sélective à 91%

Ex 5 : question ouverte

1- Lors de la réaction : $CH_3CO_2CH_2CH_3 + HO^- \rightarrow CH_3CO_2^- + CH_3CH_2OH$, il y a disparition des OH^- et apparition des $CH_3CO_2^-$. Or $\lambda°(OH^-) > \lambda°(CH_3CO_2^-)$, donc on peut suivre la cinétique de cette réaction **au cours du temps car la conductivité globale va décroitre**.

2- De manière générale $v=k[OH^-]^p[CH_3CO_2CH_2CH_3]^q$

Or si les réactif sont introduit en proportion stœchiométrique, cad $[CH_3CO_2CH_2CH_3]_0 = [HO^-]_0 = C_0$, ils restent en proportion stœchiométrique $\forall t$, cad $[CH_3CO_2CH_2CH_3]_t = [HO^-]_t$ (si vous n'êtes pas convaincus regardez le tableau d'avancement !).

Alors v devient $v= k[OH^-]^p[OH^-]^q = \boldsymbol{k[OH^-]^{p+q} = v}$, on va alors pouvoir déterminer p+q, cad l'ordre global.

Si on suppose que p=q=1, alors v devient $v = k[OH^-]^2 = -\frac{d[OH^-]}{dt}$

On a alors une équation différentielle à variables séparables, après séparation des variables puis intégration entre t=0 et t, on trouve : $\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{[OH^-]}} = \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{C_0}} + \boldsymbol{kt}$ **(1)**

Pour prouver l'ordre global 2, **il faudrait tracer** $\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{[OH^-]}} = \boldsymbol{f(t)}$**,** on aurait une droite d'oo=1/C_0 et de pente=k. Malheuresuement, on n'a pas $[OH^-]$ mais G… il faut faire le lien entre les 2…

3- D'après la loi de Kohlraush : $\boldsymbol{\sigma = \sum_{i,ion} \lambda°_i C_i = \lambda°_{Na+}[Na^+] + \lambda°_{OH-}[OH^-] + \lambda°_{AcO-}[AcO^-]}$

💣💣💣 : tous les ions comptent même les spectateurs

4-	$CH_3CO_2CH_2CH_3 + HO^- \rightarrow CH_3CO_2^- + CH_3CH_2OH$				Na^+
EI	C_0	C_0	0	0	C_0

EF à t	$C_0 - \xi$	$C_0 - \xi$	ξ	ξ	C_0
EF à t∞	0	0	C_0	C_0	C_0

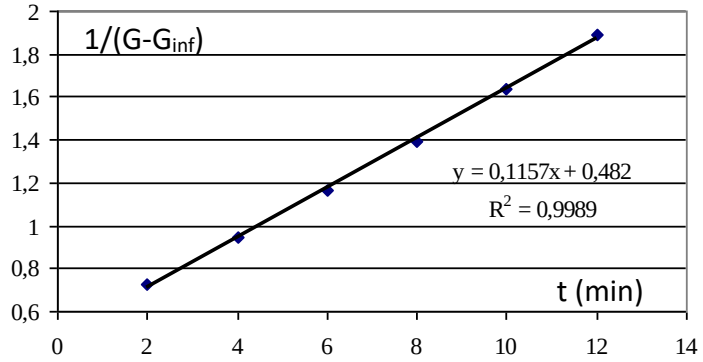
$\sigma_0 = \lambda^\circ_{Na+} C_0 + \lambda^\circ_{OH-} C_0 + \lambda^\circ_{AcO-} \times 0 = (\boldsymbol{\lambda^\circ_{Na+} + \lambda^\circ_{OH-}})\boldsymbol{C_0} = \boldsymbol{\sigma_0}$
$\sigma_t = \lambda^\circ_{Na+} C_0 + \lambda^\circ_{OH-}(C_0 - \xi) + \lambda^\circ_{AcO-} \times \xi = (\boldsymbol{\lambda^\circ_{Na+} + \lambda^\circ_{OH-}})\boldsymbol{C_0} + (\boldsymbol{\lambda^\circ_{AcO-} - \lambda^\circ_{OH-}})\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\sigma_t}$
$\sigma_\infty = \lambda^\circ_{Na+} C_0 + \lambda^\circ_{OH-} 0 + \lambda^\circ_{AcO-} \times C_0 = (\boldsymbol{\lambda^\circ_{Na+} + \lambda^\circ_{AcO-}})\boldsymbol{C_0} = \boldsymbol{\sigma_\infty}$

D'où $\sigma_t = \sigma_0 + \frac{(\sigma_\infty - \sigma_0)}{C_0}\xi$ ou encore $\xi = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{(\sigma_\infty - \sigma_0)} C_0$
Et $\boldsymbol{[OH^-]_t = C_0 - \xi = C_0 - \frac{\sigma_t - \sigma_0}{(\sigma_\infty - \sigma_0)} C_0 = \frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{(\sigma_\infty - \sigma_0)} C_0}$
Alors (1) $\frac{1}{[OH^-]} = \frac{1}{C_0} + kt$ devient $\frac{(\sigma_\infty - \sigma_0)}{(\sigma_\infty - \sigma_t) C_0} = \frac{1}{C_0} + kt$
D'où $\frac{1}{(\sigma_\infty - \sigma_t)} = \frac{1}{(\sigma_\infty - \sigma_0)} + \frac{C_0 kt}{(\sigma_\infty - \sigma_0)}$

5- On sait que σ = GK_{cell}, donc l'expression ci-dessus devient :

$$\frac{1}{(G_t - G_\infty)} = \frac{1}{(G_0 - G_\infty)} + \frac{C_0 kt}{(G_0 - G_\infty)}$$

(Rmq : les K_{cell} se simplifient)
On trace alors la droite : $\frac{1}{(G_t - G_\infty)} = f(t)$, l'oo = $\frac{1}{(G_0 - G_\infty)}$ et le pente sera $p = \frac{C_0 k}{(G_0 - G_\infty)} = C_0 k \times oo$
On fait la régression linéaire :



C_0 = p/oo = 0,240 min^{-1} or $C_0 = 2.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$.
alors **$k = p/(oo \times C_0)$**
$k = 12.0$ $L.mol^{-1}.min^{-1}$