## Exemple 1

Réaction $2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$

à $T = 500\,K$

Expériences :

| | $p(NO_2)$ [kPa] | $p(H_2)$ [kPa] | $\frac{dp(N_2)}{dt}$ [kPa · s$^{-1}$] | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 50 | 50 | 1.5 | |
| 2 | 50 | 100 (×2) | 3.0 (×2) | $v(N_2) \propto p(H_2)$ (×3) |
| 3 | 50 | 150 | 4.5 | |
| 4 | 100 (×3) | 150 | 18.0 (×1) | $v(N_2) \propto p(NO)^2$ |
| 5 | 150 | 150 | 40.5 | |

a) loi de vitesse ? $v(N_2) = k\,p(NO)^2 \cdot p(H_2)$

ordre global de la réaction : $2 + 1 = \underline{3}$

b) valeur de $k$ ?

$p(NO) = 50$ kPa

$p(H_2) = 50$ kPa

$v(N_2) = 1.5$ kPa s$^{-1}$ $\qquad v = k \cdot p(NO)^2 \cdot p(H_2)$

$$\Rightarrow k = \frac{v(N_2)}{p(NO)^2 \cdot p(H_2)} = \frac{1.5\ \text{kPa s}^{-1}}{(50)^2 \cdot 50\ (\text{kPa})^3}$$

$$= \underline{1.2 \cdot 10^{-5}\ (\text{kPa})^{-2}\,\text{s}^{-1}}$$

Exemple 2 $A + B \longrightarrow C + D$

| $t$/s | $[B]$/M | $\Delta[B]/\Delta t$ ($\times 10^{-3}$) | $\ln [B]/c^\circ$ | $\Delta \ln/\Delta t$ ($\times 10^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.0 | | 0 | |
| | | -3.6 | | -4 |
| 27.8 | 0.9 | | -0.11 | |
| | | -2.9 | | -3.2 |
| 62.5 | 0.8 | | -0.22 | |
| | | -2,1 | | -2.9 |
| 125 | 0.67 | | -0.4 | |
| | | -1.4 | | -2.3 |
| 250 | 0.5 | | -0.69 | |
| | | -5 | | -1.4 |
| 750 | 0.25 | | -1.39 | |
| | | -1.3 | | -2 |
| 1750 | 0.125 | | -2.08 | |

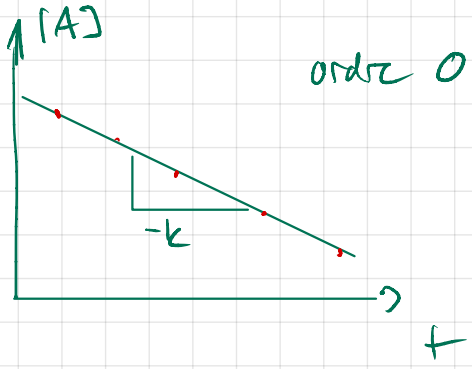
fonction linéaire ? → graphique ?

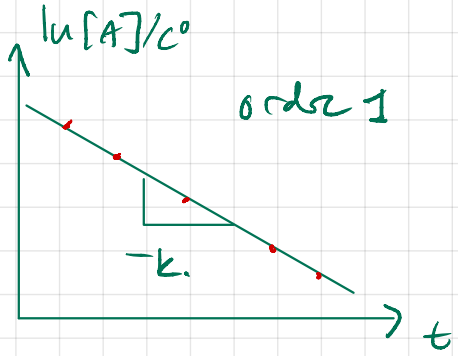
| $t$/s | $[B]$/M | $1/[B]/M^{-1}$ | $\Delta^1/[B]/\Delta t$ ($\times 10^{-3}$) |
|---|---|---|---|
| 0 | 1.0 | 1 | |
| | | | 4.0 |
| 27.8 | 0.9 | 1.11 | |
| | | | 4.0 |
| 62.5 | 0.8 | 1.25 | |
| | | | 3.8 |
| 125 | 0.67 | 1.49 | |
| | | | 4.1 |
| 250 | 0.5 | 2.0 | |
| | | | 4.0 |
| 750 | 0.25 | 4.0 | |
| | | | 4.0 |
| ~0 | 0.12 | 8.0 | |

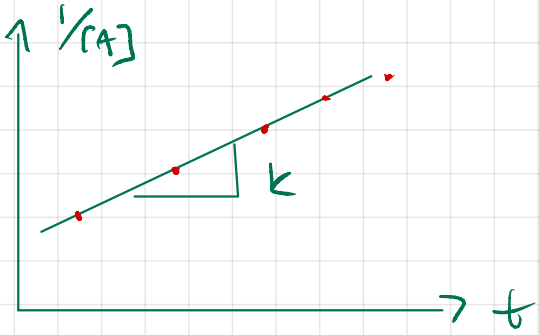
pente constante $1/[B) \propto t$, 2ème ordre

pente $k = 4 \cdot 10^{-3}\ M^{-1}\ s^{-1}$

Données → déterminer ordre



# Exemple 3

1) $O_2 + h\nu \longrightarrow 2O\cdot$
2) $O_2 + O\cdot \rightleftharpoons O_3$
3) $2O_3 \longrightarrow 2O_3$

loi de vitesse $v = k' \, p(O_3)^2 / p(O_2)$

→ mécanisme en deux étapes !

a) $2O_3 \rightleftharpoons 2O_2 + O\cdot$ (rapide)
$2O\cdot \longrightarrow O_2$
$2O_3 \longrightarrow 3O_2$

b) $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O\cdot$ (rapide)
$O_3 + O\cdot \longrightarrow 2O_2$
$2O_3 \longrightarrow 3O_2$

prop. a) $2O\cdot \longrightarrow O_2$

loi de vitesse $v = k \cdot p(O\cdot)^2$

Equilibre rapide

$2O_3 \rightleftharpoons 2O_2 + 2O\cdot \Rightarrow K = \dfrac{p(O_2)^2 \cdot p(O\cdot)^2}{p(O_3)^2}$

$\Rightarrow p(O\cdot)^2 = \dfrac{K \, p(O_3)^2}{p(O_2)^2}$

loi de vitesse : $v = k \cdot K p(O_3)^2 / p(O_2)^2$

→ pas correcte

prop b) $O_3 + O^\cdot \longrightarrow 2O_2$

loi de vitesse $v = k\, p(O_3) \cdot p(O^\cdot)$

Eq. rapide

$O_3 \rightleftarrows O_2 + O^\cdot \quad \Rightarrow \quad K = \dfrac{p(O_2)\,p(O^\cdot)}{p(O_3)}$

$\Rightarrow \quad p(O^\cdot) = \dfrac{K\,p(O_3)}{p(O_2)}$

loi de vitesse :

$v = \underbrace{k \cdot K}_{k'} \cdot p(O_3)^2 / p(O_2)$

$\longrightarrow$ correcte