Correction exercices chapitres 19 et 20 :Cinétique chimique et 1er principe de la thermodynamique.

Rappels de cours Cinétique chimique :

$$v_A(t) = -\frac{d[A]}{dt}$$

réaction chimique suit une loi d'ordre 1 si v_A est proportionnelle à [A]

$v_A(t) = a.[A]$ — **la réaction suit une loi d'ordre 1 si la représentation v_A en fonction de [A] est une fonction linéaire.**

$[A](t) = K.e^{-a.t}$ — **la réaction suit une loi d'ordre 1 si la fonction [A](t) est une exponentielle.**

$[A](t) = K.e^{-a.t}$

$\ln[A](t) = \ln(K.e^{-a.t}) = \ln K + \ln(e^{-a.t})$

$\ln[A] = \ln K - a.t$

la réaction suit une loi d'ordre 1 si la fonction ln[A](t) est une fonction affine.

vitesse instantané : $v = \frac{\Delta y}{\Delta t}$ **avec $\Delta t \rightarrow 0$**

Les très petites variations sont notées dt, dx, dy, ….

donc $v = \frac{dy}{dt}$: v est la **dérivée** de y(t)

En «informatique» une dérivée s'écrit : $v = \frac{y_{i+1} - y_i}{t_{i+1} - t_i}$

I. Suite du TP avec régressi : Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

3.
D'après le cours une réaction suit une loi d'ordre 1 si la représentation graphique de ln(C) en fonction du temps t est une fonction affine, il faut donc tracer y en fonction de t et constater que l'on a bien une fonction affine → droite avec ordonnée à l'origine.

4.
D'après le cours une réaction suit une loi d'ordre 1 si la représentation graphique de la vitesse v en fonction de le concentration C est une fonction linéaire, il faut donc tracer z en fonction de C et constater que l'on a bien une fonction linéaire → droite qui passe par l'origine.

II. Suite du TP avec python : Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

```
import matplotlib.pylab as plt
import numpy as np

t=[0 , 30 , 60 , 90 , 120 , 150 , 180 , 210 , 240 , 270 , 300 , 330 , 360 , 390 , 420 , 450 , 480 , 510 ,
540 , 570 , 600 , 630 , 660 ]
σ=[ 0.0, 1712, 3054, 4105, 4929 , 5574 , 6080 , 6477 , 6787 , 7031 , 7221 , 7371 , 7488, 7579,
7651, 7708, 7752, 7786, 7813, 7835 , 7851, 7864, 7875]

t1=np.array(t)   # la fonction array permet de transformer une liste de
plusieurs nombre en une seule variable dont la valeur varie.
σ1=np.array(σ)

C=0.044*(1-σ1/7907)
Y=np.log(C)
plt.plot(t1,Y)
```

→ Rappel cours : ln(C)=f(t) → fonction affine tracée

```
plt.show()
```

```
import matplotlib.pylab as plt
import numpy as np
t=[0 , 30 , 60 , 90 , 120 , 150 , 180 , 210 , 240 , 270 , 300 , 330 , 360 , 390 , 420 , 450 , 480 , 510 ,
540 , 570 , 600 , 630 , 660 ]
C=[0.044 , 0.03447325 , 0.02700544 , 0.02115695 , 0.01657165 , 0.01298242 , 0.01016669 ,
0.00795751 , 0.00623245 , 0.00487467 , 0.00381738 , 0.00298267 , 0.0023316 , 0.00182522,
0.00142456 , 0.00110737 , 0.00086253 , 0.00067333
 , 0.00052308 , 0.00040066 , 0.00031162 , 0.00023928 , 0.00017807 ]
liste_z=[]
liste_v=[]

for i in range (22):
    z=(C[i+1]-C[i])/(t[i+1]-t[i])
    liste_z.append(z)
    v=-z
    liste_v.append(v)

C1=C[:-1]
plt.plot(C,liste_v)
plt.show()
```

→Rappel cours : v_A=f([A]) →fonction linéaire tracée
donc liste_v=f(C) →fonction linéaire tracée

Exercice 1 :

Système { eau m_1 , eau m_2 }

$\Delta U_{m1+m2} = W + Q$

$\Delta U_{m1} + \Delta U_{m2} = 0$ car calorimètre adiabatique (Q=0) et pas de travail W=0 (pas de déplacement de forces)

$$m_{eau1}.\cancel{C_{eau}}.(T_f - T_{i\,eau1}) + m_{eau2}.\cancel{C_{eau}}.(T_f - T_{i\,eau2}) = 0$$

$$T_f.(m_{eau1} + m_{eau2}) = m_{eau1}.T_{i\,eau1} + m_{eau2}.T_{i\,eau2}$$

$$T_f = \frac{m_{eau1}.T_{i\,eau1} + m_{eau2}.T_{i\,eau2}}{m_{eau1} + m_{eau2}}$$

$$T_f = \frac{300x20 + 300x30}{300 + 300} = \frac{20 + 30}{2} = 25°C$$

Exercice 2 :

Système {calorimètre , eau m_1 , eau m_2 }

$\Delta U_{calo+m1+m2} = W + Q$

$\Delta U_{calo} + \Delta U_{m1} + \Delta U_{m2} = 0$ car calorimètre adiabatique (Q=0) et pas de travail W=0 (pas de déplacement de forces)

$$\mu.\cancel{C_{eau}}.(T_f - T_{i\,calo}) + m_{eau1}.\cancel{C_{eau}}.(T_f - T_{i\,eau1}) + m_{eau2}.\cancel{C_{eau}}.(T_f - T_{i\,eau2}) = 0$$

$$\mu = \frac{m_{eau1}.(T_f - T_{i\,eau1}) + m_{eau2}.(T_f - T_{i\,eau2})}{(T_{i\,calo} - T_f)}$$

$$\mu = \frac{250x(29,6 - 25,0) + 250x(29,6 - 35,0)}{(20 - 29,6)} = 20,8\text{ g}$$

Rappels de cours 1er principe thermodynamique:

$$\Delta U_{syst} = W + Q$$

$$\phi = \frac{Q}{\Delta t}$$

$$\phi = h \times S \times (T_{ext} - T) \times \Delta t$$

Exercice 3 :

1. 2.

$$\Delta U_{sphère} = W + Q$$

$$\Delta U_{sphère} = Q$$

$$m_{sphère} \times C_{sphère} \times \Delta T = \phi \times \Delta t$$

$$m_{sphère} \times C_{sphère} \times \Delta T = h \times S \times (T_{ext} - T) \times \Delta t$$

3. On choisit deux dates très proches l'une de l'autre : $\Delta t \rightarrow 0$

L'équation devient : $m_{sphère} \times C_{sphère} \times \frac{dT}{dt} = h \times S \times (T_{ext} - T)$

L'inconnue de cette équation est la fonction T(t), l'équation possède des constantes et la dérivée de la fonction T(t) , c'est donc une équation différentielle.

4. On sait que l'ED: $y'(x)=a.y(x)+b$ admet pour solution : $y(x)=K.e^{ax} - \frac{b}{a}$

$$\frac{dT}{dt} = \boxed{\frac{h \times S}{m_{brique} \times C_{brique}}} \times (T_{ext} - T)$$

$$\frac{dT}{dt} = a \times (T_{ext} - T) = -a.T + a.T_{ext}$$

Par identification : $T(t) = K.e^{-at} - \frac{a.T_{ext}}{-a} = K.e^{-at} + T_{ext}$

Condition initiale :

$$\left.\begin{array}{l} T(0)=T_0=40°C \\ \text{or } T(0)= K.e^{-a.0} + T_{ext} = K + T_{ext} \end{array}\right\} T_0 = K + T_{ext} \qquad K = T_0 - T_{ext}$$

Conclusion : $\boxed{\mathbf{T(t)= (T_0 - T_{ext}).e^{-a.t} + T_{ext}} \quad \text{avec } \mathbf{a = \frac{h \times S}{m_{sphère} \times C_{sphère}}}}$

5.

$$a = \frac{h.4.\Pi.R^2}{\rho_{sphère} \times V \times C_{sphère}} = \frac{h.4.\Pi.R^2}{\rho_{sphère} \times \frac{4}{3}.\Pi.R^3 \times C_{sphère}} = \frac{3.h}{\rho_{sphère} \times C_{sphère} \times R}$$

Application numérique :

$$a = \frac{3 \times 10}{7800 \times 460 \times 0{,}025} = \mathbf{3{,}3.10^{-4}\ s^{-1}}$$

$$T(t)= (40{,}0 - 4{,}0).e^{-3{,}3.10^{-4}.t} + 4{,}0 = \mathbf{36{,}0.e^{-3{,}3.10^{-4}.t} + 4{,}0}$$

6.

$$T_1 = 36{,}0.e^{-3{,}3.10^{-4}.t_1} + 4{,}0$$

$$e^{-3{,}3.10^{-4}.t_1} = \frac{T_1 - 4{,}0}{36{,}0}$$

$$-3{,}3.10^{-4} \times t_1 = \ln \frac{T_1 - 4{,}0}{36{,}0}$$

$$t_1 = \frac{\ln \frac{T_1 - 4{,}0}{36{,}0}}{-3{,}3.10^{-4}} = \frac{\ln \frac{20{,}0 - 4{,}0}{36{,}0}}{-3{,}3.10^{-4}} = (2457\ s) = 2{,}5.10^3 s$$

7.

$$t_2 = \frac{\ln \frac{T_2 - 4{,}0}{36{,}0}}{-3{,}3.10^{-4}} = \frac{\ln \frac{4{,}2 - 4{,}0}{36{,}0}}{-3{,}3.10^{-4}} = (15736\ s) = 1{,}6.10^4\ s$$

8.a.

Cette fois $T_0 = 4{,}0°C$.

$T_{ext} = 40{,}0°C$.

$$\Delta U_{sphère} = Q$$

...

$$T(t) = K.e^{-at} - \frac{a.T_{ext}}{-a} = K.e^{-at} + T_{ext}$$

Condition initiale :

$$\left.\begin{array}{l} T(0)=T_0=4{,}0°C \\ \text{or } T(0)= K.e^{-a.0} + T_{ext} = K + T_{ext} \end{array}\right\} T_0 = K + T_{ext} \qquad K = T_0 - T_{ext}$$

Conclusion : $\mathbf{T(t)= (T_0 - T_{ext}).e^{-a.t} + T_{ext}}$ avec $\mathbf{a = \frac{h \times S}{m_{sphère} \times C_{sphère}}}$

$$T(t)= (4{,}0 - 40{,}0).e^{-3{,}3.10^{-4}.t} + 4{,}0 = \mathbf{-36{,}0.e^{-3{,}3.10^{-4}.t} + 4{,}0}$$

8.b.

$$t_1 = \frac{\ln \frac{T_1 - 4{,}0}{-36{,}0}}{-3{,}3.10^{-4}} = \frac{\ln \frac{39{,}8 - 40{,}0}{-36{,}0}}{-3{,}3.10^{-4}} = (15736 \text{ s}) = 1{,}6.10^{4} \text{ s}$$

9. Analyse dimensionnelle : Montrer que la constante a est homogène à l'inverse d'un temps (s^{-1}).

Exemple : Montrer que le produit R.C est homogène à un temps :

$[R.C] = \Omega \times F$ $\qquad u_R=R.i \qquad R = \frac{u_R}{i} \rightarrow (\Omega = \frac{V}{A})$

$i = C.\frac{du_C}{dt} \qquad C = \frac{i.dt}{du_C} \rightarrow (F = \frac{A.s}{V})$

$$[R.C] = \frac{V}{A} \times \frac{A.s}{V} = s$$

$a = \frac{h \times S}{m_{sphère} \times C_{sphère}}$ $\qquad$ h vaut 10 $W.m^{-2}.K^{-1}$. $\qquad$ C = 460 $J.kg^{-1}.K^{-1}$

$$[a] = \frac{W.m^{-2}.K^{-1}.\ m^2}{kg.\ \ J.kg^{-1}.K^{-1}} = \frac{W}{J} = s^{-1}$$

watt

$$P = \frac{E}{\Delta t} \rightarrow (W = \frac{J}{s})$$

W J s