Extrait CCINP MP 2021 (1)

- Aspect cinétique de la décomposition de N_2O :

$N_2O(g)$	$=$ $N_2(g)$	$+\ \frac{1}{2}O_2(g)$	n_{tg}
n_1			n_1
$n_1-\xi$	ξ	$\frac{\xi}{2}$	
$n(t)$	$n_1-n(t)$	$\frac{n_1}{2}-\frac{n(t)}{2}$	$\frac{3}{2}n_1-\frac{1}{2}n(t)$

1- $n(t) = n_1 - \xi(t)$

$\xi(t) = n_1 - n(t)$

$n_{tg}(t) = \frac{3}{2}n_1 - \frac{1}{2}n(t)$

$P(t) = n_{tg}(t)\frac{RT}{V}$ $\qquad P_1 = n_1\frac{RT}{V}$

$P(t) = \frac{3}{2}P_1 - \frac{n(t)RT}{2V}$

$$\boxed{P(t) - \frac{3}{2}P_1 = -\frac{n(t)RT}{2V}}$$

2- $$\boxed{v = -\frac{1}{V}\frac{dn}{dt} = \frac{2}{RT}\frac{dP}{dt}}$$

3- $v = k[N_2O]$

$v = k\frac{n(t)}{V} = -\frac{2k}{RT}\left(P(t) - \frac{3}{2}P_1\right)$

$\frac{dP}{dt} = -k\left(P(t) - \frac{3}{2}P_1\right)$

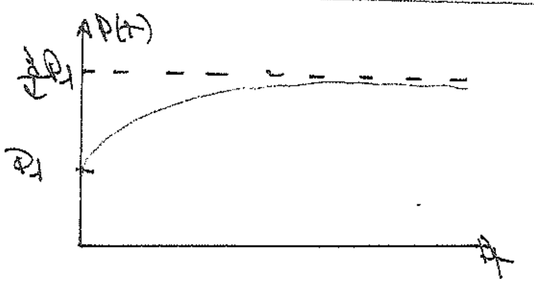
$$\boxed{\frac{dP}{dt} + kP(t) = \frac{3}{2}kP_1}$$

(2)

4- $P(t) = \frac{3}{2}P_1 + A e^{-kt}$

$t=0 \quad P = P_1 = \frac{3}{2}P_1 + A \Rightarrow A = -\frac{P_1}{2}$

$$\boxed{P(t) = \frac{P_1}{2}\left(3 - e^{-kt}\right)}$$



5- $2P(t) = 3P_1 - P_1e^{-kt}$

$P_1e^{-kt} = 3P_1 - 2P(t)$

$e^{-kt} = 3 - 2\frac{P(t)}{P_1}$

$-kt = \ln\left(3 - \frac{2P(t)}{P_1}\right)$

La courbe $\ln\left(3 - \frac{2P(t)}{P_1}\right) = f(t)$ est donc une droite de pente $-k$.

$-k = -\frac{1}{90}$ $\qquad \underline{k = 0{,}011\ s^{-1}}$ à 973 K

6- $t_{1/2} = 63\ s$

7- $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$T_1 = 973\ K \qquad \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

$\underline{k(T_2) = 406\ s^{-1}}$

$\underline{\tau_{1/2}(T_2) = 1{,}7\ ms}$

Ex : Suivi spectrophotométrique d'une réaction d'oxydoréduction :

Solution KI $c_1 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ $v_1 = 3 \text{ ml}$

Solution $S_2O_8^{2-}$ $c_2 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ $v_2 = 1 \text{ ml}$

1- $I_3^- + 2e^- = 3I^-$

$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$

$S_2O_8^{2-} + 3I^- = I_3^- + 2SO_4^{2-}$

2- $n_1 = 3.10^{-3}$ mol de I^-

$n_2 = 10^{-6}$ mol de $S_2O_8^{2-}$

$n_1 \gg n_2$, on peut donc considérer qu'au cours du temps $[I^-]$ ne varie quasiment pas :

3- $S_2O_8^{2-} + 3I^- = I_3^- + 2SO_4^{2-}$

$S_2O_8^{2-}$	$3I^-$	I_3^-	$2SO_4^{2-}$
n_2	n_1		
$n_2 - \xi$	$n_1 - 3\xi$	ξ	2ξ

4- $v = k[S_2O_8^{2-}]^\alpha [I^-]^\beta$

$[I^-] \simeq [I^-]_0$

$v = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\alpha$ avec $k_{app} = k[I^-]_0^\beta$

$x = \frac{\xi}{V}$ avec $V = 4$ ml.

$$\boxed{v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_{app}\left(\frac{n_2}{V} - x\right)^\alpha} \quad (1)$$

5- $A = \varepsilon l [I_3^-]$

$A = \varepsilon l x$

D'après la relation 1.

$$\frac{1}{\varepsilon l}\frac{dA}{dt} = k_{app}\left(\frac{n_2}{V} - \frac{A}{\varepsilon l}\right)^\alpha$$

$A_\infty = \varepsilon l x_{final}$ $\xi_f = n_2$ $x_{final} = \frac{n_2}{V}$

D'où $\frac{dA}{dt} = k_{app}\varepsilon l\left(\frac{A_\infty - A}{\varepsilon l}\right)^\alpha$

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = k_{app}(\varepsilon l)^{1-\alpha}(A_\infty - A)^\alpha}$$

D'où $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right) = \ln\left(k_{app}(\varepsilon l)^{1-\alpha}\right) + \alpha \ln(A_\infty - A)$

Donc $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)$ est une fonction affine de $\ln(A_\infty - A)$ avec une pente égale à α.

6- $\alpha \simeq 1$ d'après la courbe.

$\frac{dx}{dt} = k_{app}\left(\frac{n_2}{V} - x\right)$

$\frac{dx}{dt} + k_{app}x = k_{app}\frac{n_2}{V}$

$$\boxed{x(t) = \frac{n_2}{V}\left(1 - \exp(-k_{app}t)\right)}$$

$A(t) = \frac{n_2}{V}\varepsilon l\left(1 - \exp(-k_{app}t)\right)$

$$\boxed{A(t) = A_\infty\left(1 - \exp(-k_{app}t)\right)}$$

7- $t_{1/2}$ t.q $A(t) = \frac{A_\infty}{2} = 0,411$

$t_{1/2} = 62$ s

$1 - \exp(-k_{app}t_{1/2}) = \frac{1}{2}$ $\exp(-k_{app}t_{1/2}) = \frac{1}{2}$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$ $k_{app} = 1,1.10^{-2}\ s^{-1}$