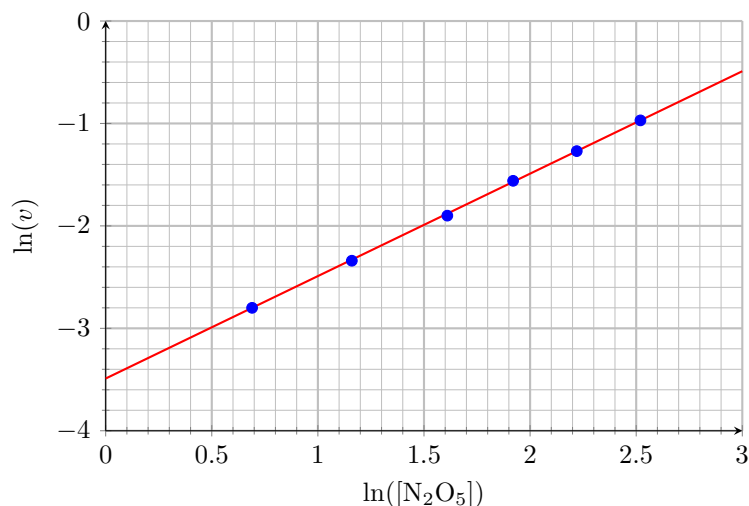


Exercice 1. Décomposition du pentaoxyde d'azote

1. On suppose $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^a$. Alors $\ln(v) = \ln(k) + a \ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ (avec des grandeurs adimensionnées).

La pente du graphe de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ représente alors l'ordre de la réaction.



La droite qui modélise le graphe a pour équation $\ln(v) = a \times \ln([\text{N}_2\text{O}_5]) + b$ avec un coefficient directeur $a = \frac{(-0,5) - (-3,5)}{3 - 0} = 1,0$ et une ordonnée à l'origine $b = -3,5$.

On en déduit que l'ordre est $a = 1$ soit $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$. Avec les unités choisies pour représenter le graphe, la constante cinétique s'exprime en min^{-1} et vaut

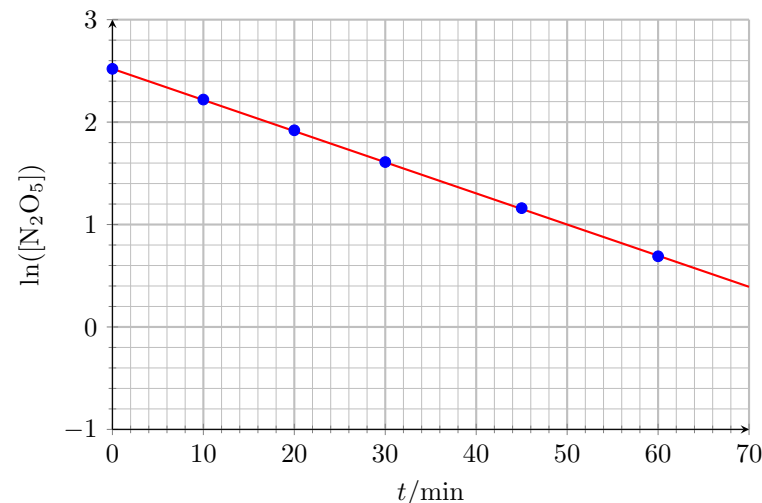
$$k = e^b = 3,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

2. Si l'ordre est égal à 1, $v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ soit $\frac{d \ln([\text{N}_2\text{O}_5])}{dt} = \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \times \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k$.

On a alors $\ln([\text{N}_2\text{O}_5]) = \ln([\text{N}_2\text{O}_5](0)) - kt$.

Vérifions-le en traçant le graphe de $\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ en fonction de t :

t/min	0	10	20	30	45	60
$\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$	2,52	2,22	1,92	1,61	1,16	0,69



Le graphe effectivement bien modélisé par une droite, **ce qui valide l'ordre 1 pour la réaction**. La constante de vitesse est alors l'opposée du coefficient directeur :

$$k = -\frac{0,5 - 2,5}{70 - 0} = 0,030 \text{ min}^{-1} \quad \text{ce qui confirme la valeur obtenue.}$$

Remarque : on peut aussi procéder par régression linéaire. On obtient un coefficient de corrélation $R^2 = 1,00$ ce qui confirme la linéarité.

Exercice 2. Énergie d'activation

Soit une réaction ayant une loi de vitesse de la forme $v = k \prod_i [A_i]^{a_i}$.

À concentrations initiales identiques, elle est deux fois plus rapide si k est doublé.

D'après la loi d'Arrhénius, $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

Pour deux températures T et T' , $\frac{k(T')}{k(T)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right)$.

Inversement, $E_a = \frac{R \ln\left(\frac{k(T')}{k(T)}\right)}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}}$ soit $E_a = \frac{R \ln(2)}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}}$ pour une réaction 2 fois plus

rapide à T' qu'à T .

Avec $T = 273 \text{ K}$ et $T' = 373 \text{ K}$, on obtient $E_a = 5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3. Suivi spectrophotométrique

$$1. [\text{I}^-(\text{aq})]_0 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]_0 = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On constate que $[\text{I}^-(\text{aq})]_0 \gg [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]_0$. Ainsi la variation de $[\text{I}^-(\text{aq})]$ est faible relativement à sa valeur initiale, et peut être considérée comme constante : $[\text{I}^-(\text{aq})](t) \approx [\text{I}^-(\text{aq})]_0$.

La loi de vitesse s'écrit alors $v = (k[\text{I}^-(\text{aq})]_0) \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]$ et se met sous la forme simplifiée :

$$v = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})] \text{ avec } k_{\text{app}} = k \left(\frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \right) = 5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$2. [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})](t) = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]_0 - x(t) = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} - x(t).$$

Puisque $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est le réactif limitant, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})](t \rightarrow \infty) = 0$ donc l'avancement final vaut $x_\infty = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$.

$$\text{Ainsi, } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})](t) = x_\infty - x(t).$$

$$3. A(t) = K[\text{I}_3^-](t) = Kx(t) \text{ d'où } \frac{dA}{dt} = K \frac{dx}{dt} = Kv = Kk_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})].$$

$$\text{De plus } A_\infty = Kx_\infty \text{ d'où } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})](t) = \frac{A_\infty - A(t)}{K}.$$

$$\text{Pour conclure, } \frac{dA}{dt} = Kk_{\text{app}} \times \frac{A_\infty - A(t)}{K} = k_{\text{app}}(A_\infty - A(t)).$$

$$4. \text{ Sous forme canonique, } \frac{dA}{dt} + k_{\text{app}}A = k_{\text{app}}A_\infty.$$

La solution générale est de la forme : $A(t) = \lambda e^{-k_{\text{app}}t} + A_\infty$.

Initialement, il n'y a pas d'ions triiodure donc l'absorbance est nulle : $A(0) = 0 = \lambda + A_\infty$. On en déduit $\lambda = -A_\infty$ et la solution est :

$$A(t) = A_\infty (1 - e^{-k_{\text{app}}t})$$

La durée caractéristique d'évolution est la constante de temps

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{app}}} = 1,8 \times 10^2 \text{ s} \text{ soit environ 3 minutes.}$$

Exercice 4. Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine

1. Le volume du mélange est de 30 mL. Ainsi la solution d'érythrosine est diluée 3 fois dans le mélange par rapport à sa solution d'origine, donc sa concentration et

$$[\text{E127}]_0 = \frac{c_2}{3} = 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La solution d'hypochlorite de sodium, est elle diluée d'un facteur 3/2 donc

$$[\text{ClO}^-]_0 = \frac{2c_1}{3} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. La concentration en ions ClO^- est donc très supérieure à celle de l'érythrosine, et n'évoluera donc quasiment pas lors de la réaction en valeur relative. La loi de vitesse prend alors la forme :

$$v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]_0^\beta = k_{\text{app}}[\text{E127}]^\alpha$$

avec $k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]_0^\beta$ la constante de vitesse apparente.

$$3. \text{ Pour } \alpha = 1 : \frac{d[\text{E127}]}{dt} = -v(t) = -k_{\text{app}}[\text{E127}] \text{ d'où } \ln \left(\frac{[\text{E127}]}{[\text{E127}]_0} \right) = -k_{\text{app}}t.$$

$$\text{Pour } \alpha = 2 : \frac{d[\text{E127}]}{dt} = -v(t) = -k_{\text{app}}[\text{E127}]^2 \text{ d'où } \frac{1}{[\text{E127}]} = \frac{1}{[\text{E127}]_0} + k_{\text{app}}t.$$

4. La modélisation est satisfaisante (R^2 très proche de 1) uniquement pour le premier graphe qui correspond à la solution dans le cas $\alpha = 1$. C'est donc sa valeur probable.

$$\text{La valeur de la constante de vitesse apparente est alors } k_{\text{app}} = 2,20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

5. Doubler la concentration de l'ion hypochlorite dans le mélange fait doubler k_{app} donc k_{app} est proportionnel à $[\text{ClO}^-]_0$. On en déduit que $\beta = 1$.

$$\text{Dans ce cas } k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{ClO}^-]_0} = 2,75 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Exercice 5. Réaction de saponification

Soit la loi de vitesse $v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^a[\text{HO}^-]^b$.

1. Première expérience.

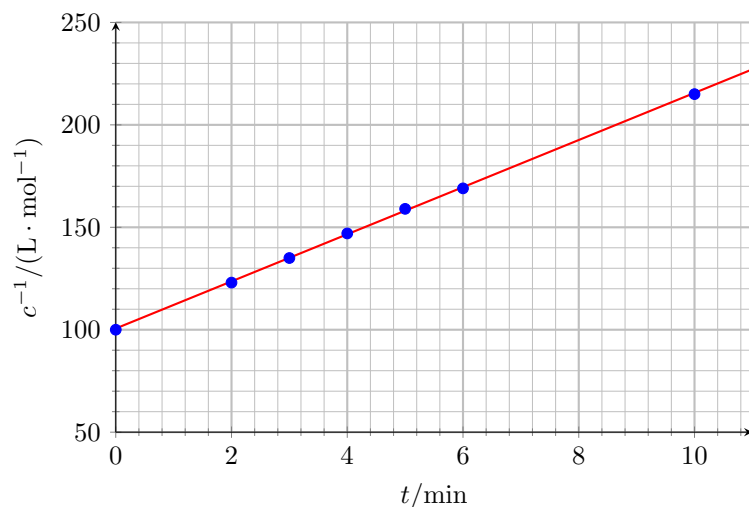
(a) Les réactifs sont introduits dans les conditions stœchiométriques donc à tout instant leurs concentrations (notées c) sont égales. La loi de vitesse devient $v = k c^{a+b}$ avec une vitesse de réaction égale à la vitesse de disparition de l'éthanoate d'éthyle : $v = -\frac{dc}{dt}$. Tout se passe comme si le seul réactif est l'éthanoate d'éthyle avec un ordre égal à l'ordre global de la réaction.

- (b) Si l'ordre global est de 2, $c(t)$ vérifie l'équation différentielle $-\frac{dc}{dt} = k c^2$ soit $\frac{dc^{-1}}{dt} = -\frac{1}{c^2} \frac{dc}{dt} = k$.

On devrait ainsi avoir $c^{-1}(t) = c^{-1}(0) + kt$.

Pour vérifier graphiquement que l'ordre global est égal à 2, on trace donc la courbe de c^{-1} en fonction de t qui doit être une droite..

t/min	0	2	3	4	5	6	10
$c^{-1}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	100	123	135	147	159	169	215



Le graphe est correctement modélisé par une droite. Une régression linéaire donne $c^{-1} = 100,5 + 11,5t$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 1,00$.

- (c) Le coefficient directeur de la régression linéaire est la constante de vitesse : $k = 11,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est tel que $c(t_{1/2}) = c(0)/2$ soit $c^{-1}(t_{1/2}) = c^{-1}(0) + k t_{1/2} = 2c^{-1}(0)$. On en déduit $t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} = 8,7 \text{ min}$.

- (d) D'après la loi d'Arrhénius, $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. Pour deux températures T_1

et T_2 , $\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$.

Ici, en prenant $T_1 = 60^\circ\text{C} = 333 \text{ K}$ et $T_2 = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$ on obtient $k(T_1) = k(T_2) \exp(3,94) = 594 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Le temps de demi-réaction est alors $t_{1/2} = 0,17 \text{ min} = 10 \text{ s}$.

2. Deuxième expérience

- (a) Seule la concentration de l'éthanoate d'éthyle évolue dans le temps, il y a alors dégénérescence de l'ordre : la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k_{app}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^a \quad \text{où } k_{app} = k[\text{HO}^-]_0^b$$

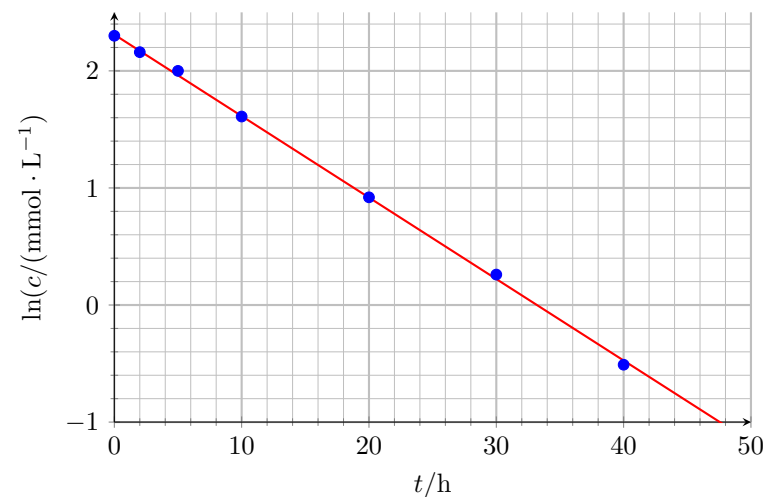
L'étude cinétique permet alors de déterminer l'ordre partiel a .

- (b) Si $a = 1$, alors la concentration $c = [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ vérifie l'équation différentielle $-\frac{c}{t} = k_{app}c$ soit $\frac{d \ln(c)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc}{dt} = -k$.

On devrait alors avoir $\ln(c) = \ln(c(0)) - k_{app}t$.

Pour vérifier graphiquement que l'ordre partiel a est égal à 1, on trace donc la courbe de $\ln(c)$ en fonction de t qui doit être une droite.

t/h	0	2	5	10	20	30	40
$\ln(c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}))$	2,30	2,16	2,00	1,61	0,92	0,26	-0,51



Le graphe (ci-dessous) est correctement modélisé par une droite. Une régression linéaire donne $\ln(c) = 2,30 - 6,96 \times 10^{-2}t$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 1,00$.

On en déduit donc $a = 1$ et $b = 1$.

- (c) Le coefficient directeur de la régression linéaire est l'opposé de la constante de vitesse :

Par régression linéaire, on obtient le coefficient directeur. On en déduit

$$k_{app} = 6,96 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}.$$

- (d) $k = k_{app}/[\text{HO}^-]_0 = 696 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} = 11,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ qui est quasiment égal au résultat de la première expérience.

Exercice 6. Réactions opposées

1. On note x_{\rightarrow} l'avancement volumique dans le sens direct et x_{\leftarrow} celui dans le sens inverse. L'avancement global est $x = x_{\rightarrow} - x_{\leftarrow}$. On en déduit que la vitesse globale est $v = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_{\rightarrow}}{dt} - \frac{dx_{\leftarrow}}{dt} = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow}$

2. Dans le sens direct $v_{\rightarrow} = k_+[A]$ et dans le sens inverse $v_{\leftarrow} = k_-[B]$ donc

$$v = k_+[A] - k_-[B].$$

3. À l'équilibre la réaction n'avance plus donc $v = 0$ donc $k_+[A]_{eq} = k_-[B]_{eq}$. Or le quotient de réaction est $Q = \frac{a(B)}{a(A)} = \frac{[B]}{[A]}$.

À l'équilibre, $K^\circ = Q_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$ soit $K^\circ = \frac{k_+}{k_-}$.

4. $[A](t) = c_0 - x(t)$ et $[B](t) = x(t)$ donc $v = \frac{dx}{dt} = k_+(c_0 - x) - k_-x = k_+c_0 - (k_+ + k_-)x$ qui se met sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{1}{k_+ + k_-} \frac{dx}{dt} + x = \frac{k_+c_0}{k_+ + k_-}.$$

5. On pose $\tau = \frac{1}{k_+ + k_-}$ et $x_\infty = \frac{k_+c_0}{k_+ + k_-}$. La solution générale est $x(t) = x_\infty + A \exp(-t/\tau)$.

La condition initiale est $x(0) = 0$ donc $A = -x_\infty$. En conclusion,

$$x(t) = x_\infty(1 - \exp(-t/\tau)).$$

Exercice 7. Dimérisation du butadiène

1. Soit $n_0 = \frac{p_i V}{RT}$ la quantité de matière initiale en butadiène, pour un avancement ξ sa quantité est $n_0 - 2\xi$ et celle du vinylcyclohexène ξ .

La quantité de matière totale de gaz est donc $n_0 - \xi$, ce qui donne une pression $p = nRT/V = n_0RT/V - RT\xi/V = p_i - RT\xi/V$ où x est l'avancement volumique.

Inversement $x = \frac{p_i - p}{RT}$ et la vitesse de la réaction est $v = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{RT} \frac{dp}{dt}$.

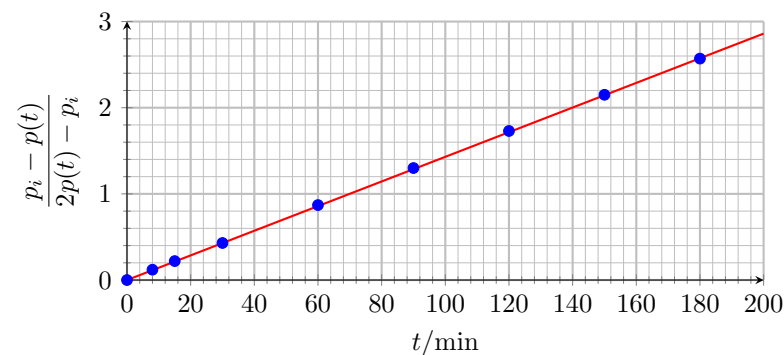
2. Si on suppose une cinétique d'ordre 2 par rapport au butadiène, $v = -k[\text{C}_4\text{H}_6]^2 = -k \left(\frac{n_0 - 2\xi}{V} \right)^2 = -k \left(\frac{p_i}{RT} - 2x \right)^2 = -k \left(\frac{2p - p_i}{RT} \right)^2$. Alors $\frac{dp}{dt} = -\frac{k}{RT}(p_i - 2p)^2$.

Par séparation de variables, $\frac{dp}{(p_i - 2p)^2} = -\frac{k}{RT} dt$.

On intègre entre $(t = 0; p = p_i)$ et (t, p) :

$$\begin{aligned} \int_{p_i}^p \frac{dp}{(p_i - 2p)^2} &= -\int_0^t \frac{k}{RT} dt \Leftrightarrow \left[\frac{1/2}{p_i - 2p} \right]_{p_i}^p = -\frac{k}{RT} t \\ \Leftrightarrow \frac{1}{p_i - 2p} - \frac{1}{-p_i} &= -2\frac{k}{RT} t \Leftrightarrow \frac{p_i + p_i - 2p}{p_i(p_i - 2p)} = -2\frac{k}{RT} t \\ \Leftrightarrow \frac{p_i - p}{2p - p_i} &= \frac{k p_i}{RT} t \end{aligned}$$

Les points expérimentaux sont bien modélisés par une droite passant par l'origine, ce qui est accord avec une cinétique d'ordre 2.



3. Le coefficient de proportionnalité vaut $a = 1,43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Or, $a = \frac{k p_i}{RT}$ donc $k = \frac{aRT}{p_i} = 7,14 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$.

Au temps de demi-réaction, $\xi(t_{1/2}) = \frac{n_0}{4}$ d'où $p(t_{1/2}) = (3/4)p_i$ soit $\frac{p_i - p(t_{1/2})}{2p(t_{1/2}) - p_i} =$

$\frac{1}{2}$. On a donc $t_{1/2} = \frac{1}{2a} = 35 \text{ min}$.