

C1) Compétition entre deux réactions de mêmes lois de vitesse en fonction de la température

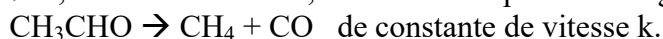
La réaction de HO^- sur le 1-chloropropane conduit soit au propène (élimination) soit au propan-1-ol (substitution).

Plus généralement, l'élimination bimoléculaire et la substitution nucléophile bimoléculaire sont deux réactions concurrentes ; elles obéissent à la même loi de vitesse ; leurs vitesses ne diffèrent que par leurs constantes cinétiques.

On constate expérimentalement que, quand la température augmente, le pourcentage de produit d'élimination augmente. En déduire une comparaison des énergies d'activation des deux réactions.

C2) Suivi d'une réaction par mesure de pression

On étudie à 447°C , à volume constant, la réaction en phase homogène gazeuse



On mesure pour cela la pression totale du mélange gazeux au cours du temps, l'éthanal étant pur au départ.

Montrer que la réaction est d'ordre 2 par rapport à l'éthanal et donner, en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, la valeur de sa constante de vitesse.

t/min	0	4	8,6	13,8	19,7	33,9
P/mm(Hg)	212,5	223,1	233,7	244,4	255	276

Une hauteur de mercure de 760 mm correspond à une pression de 1,013 bar.

C4) Energies d'activation et enthalpie de réaction

Dans le solvant dioxanne, on étudie l'isomérisation de l'urée en cyanate d'ammonium; cette réaction est élémentaire et s'écrit : $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = \text{NH}_4\text{OCN}$, de constantes cinétiques directe, k , et indirecte k_{-} .

On obtient pour ces constantes les résultats suivants :

	à 61°C	à 71°C
$10^5 k / \text{min}^{-1}$	1,62	6,35
$10^5 k_{-} / \text{min}^{-1}$	0,157	0,445

Déterminer les énergies d'activation E_a et $E_{a_{-}}$. Déterminer les valeurs de la constante d'équilibre à 61°C et à 71°C , en déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction. Comparer cette valeur aux énergies d'activation.

La relation constatée dans ce cas est-elle généralisable ?

C5) Cinétique formelle

On considère la réaction élémentaire en phase liquide $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ de constantes k et k_{-} .

A $t = 0$, $[\text{A}] = [\text{B}] = a$ et $[\text{C}] = 0$; à t quelconque, $[\text{C}] = x$; x_e représente alors la valeur de x quand l'équilibre est atteint. Trouver la relation liant k , t , a , x et x_e .

C6) Détermination de constantes de vitesse

Soit la réaction $H_2 + I_2 = 2 HI$ en phase gazeuse (équilibre de Bodenstein) ; elle est d'ordre 1 pour I_2 et d'ordre 1 pour H_2 dans le sens direct (constante k) et d'ordre 2 par rapport à HI dans le sens indirect (constante k_*).

On donne, pour deux expériences réalisées à la même température, les concentrations des trois espèces en $mol.L^{-1}$:

Expérience 1	I_2	H_2	HI		Expérience 2	I_2	H_2	HI
$t = 0$	0,25	0,25	0		$t = 0$	0	0	0,5
$t = 20s$	0,24				$t = 20s$	$7,5 \cdot 10^{-4}$		

En explicitant les approximations utilisées, déterminer les valeurs de k et de k_* , puis la composition du système à l'équilibre dans chacun des cas.

C7) Etude d'une cinétique par mesure de pression

On s'intéresse à la décomposition de l'arsine, d'équation $AsH_3(g) \rightarrow As(s) + 3/2 H_2(g)$ de constante de vitesse k . La réaction est d'ordre 1 pour AsH_3 et d'ordre 0 pour H_2 .

On travaille à température et volume constants ; initialement, AsH_3 est pur à la pression initiale P_i valant 1 atmosphère. Au bout de 3 heures, la pression totale vaut 1,15 atm.

Rechercher la relation entre la pression courante, la pression initiale, k et le temps et en déduire la valeur de k et du temps de demi-réaction.

C8) Détermination d'un ordre global de réaction

On étudie, à 560K, la réaction en phase gazeuse : $CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$

On part de différents mélanges équimolaires en iodométhane et en iodure d'hydrogène et on détermine le temps $t_{1/3}$ pour lequel le tiers de HI a disparu. Soit P_i la pression totale initiale, la dépendance de $t_{1/3}$ à P_i est donnée dans le tableau suivant :

P_i/atm	0,24	0,51	1,00	2,04
$t_{1/3}/s$	803	402	196	100

Montrer que ces données permettent d'accéder à l'ordre global de la réaction ; déterminer cet ordre global et la constante de vitesse de la réaction.

C9) Etude de la décomposition du peroxyde d'hydrogène

On étudie la décomposition de H_2O_2 en solution aqueuse catalysée par un halogénure X^- ,

Elle s'écrit $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2(g)$.

La vitesse a pour expression $v = -d[H_2O_2]/dt = k \cdot [H_2O_2] \cdot [X^-]$.

Les concentrations initiales valent $[X^-]_i = 0,833 mol.L^{-1}$ et $[H_2O_2]_i = 1 mol.L^{-1}$.

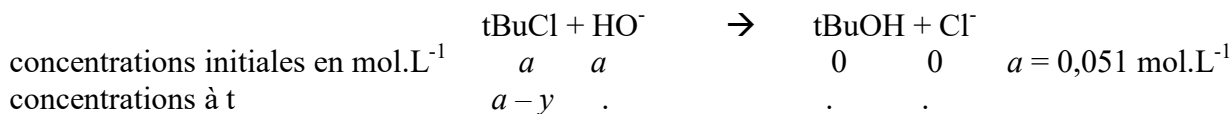
Un litre de solution maintenue à 50°C libère au bout de 200 minutes un volume CNTP de dioxygène de 672 mL. En déduire la valeur de k à 50°C.

En CNTP, le volume molaire d'un gaz supposé parfait vaut $V_m = 22,4 L.mol^{-1}$.

On donne l'énergie d'activation $E_a = 65,7 kJ.mol^{-1}$; déterminer la valeur de k à 25°C.

C10) Etude d'une cinétique par une méthode chimique

On étudie à température constante la réaction de substitution nucléophile conduisant du 2-chloro-2-méthylpropane au 2-méthylpropan-2-ol ; cette réaction s'écrit schématiquement :



On suit la cinétique en dosant, à différents instants, après dilution et trempe, un prélèvement de 5 mL par de l'acide chlorhydrique de concentration 0,025 mol.L⁻¹. Soit V le volume équivalent dans chaque dosage, le tableau donne V en fonction de la date de prélèvement :

t/h	0,5	1	2	4	6	8
V/mL	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13

Ecrire l'équation de la réaction de dosage, déterminer l'ordre global de la réaction de substitution nucléophile et la valeur de la constante de vitesse à la température de l'expérience. Ecrire le mécanisme de la réaction.

C11) Purification d'un mélange par méthode cinétique

Soit B un produit attendu lors d'une réaction ; la formation du composé B s'est accompagnée de la formation d'une impureté B' (espèce de même type que B). On souhaite purifier B en éliminant B' ; pour cela, on fait réagir B' sur un corps A, selon le bilan $A + B' \rightarrow C'$ (C' étant facilement séparé de B). Dans ces conditions, A réagit aussi sur B selon la réaction d'équation $A + B \rightarrow C$, et la méthode n'est intéressante que si B' réagit rapidement avec A, B ne réagissant pratiquement pas (pour ne pas trop en perdre).

On suppose les lois de vitesse suivantes : $v = k.[A]^\alpha.[B]$ et $v' = k'.[A]^\alpha.[B']$

On propose, pour les concentrations, les notations suivantes :

	A	B	C	B'	C'
t = 0	a	b	0	b'	0
t quelconque			y		z

Exprimer dy/dt et dz/dt ; en déduire une relation entre y et z.

Déterminer k'/k pour avoir $\frac{[B'].b}{[B].b'} = 0,1$ avec $y < 0,1b$.

Formulé littéralement: on veut diminuer d'un facteur 10 le rapport $[B']/[B]$ sans consommer plus de 10% du B initial.

C12) Etude d'une cinétique en système ouvert

On effectue une transformation chimique dans un réacteur continu parfaitement agité (RCPA).

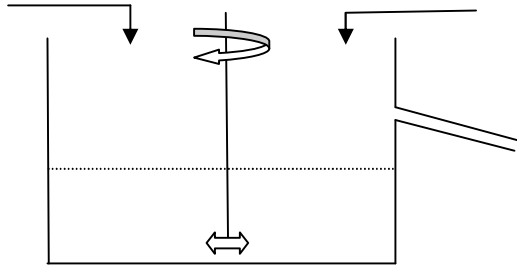
Cette transformation s'écrit $\text{RCl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$ et l'expression de sa vitesse est $v = k.[\text{RCl}].[HO^-]$.

Le réacteur initialement vide est alimenté par deux solutions avec des débits volumiques D identiques : une solution de RCl à $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'hydroxyde de sodium à 5 mol.L^{-1} . On note n(t) et C(t) la quantité de matière et la concentration en RCl au temps t et V(t) le volume de mélange au temps t.

1) Remplissage du réacteur

Le volume de solution dans le réacteur augmente car la surface du liquide n'atteint pas encore le niveau d'évacuation.

- 1.a) Que vaut approximativement $[\text{HO}^-]$ au temps t dans le réacteur ? Comment appelle-t-on cette situation ?
- 1.b) On pose $k' = k \cdot [\text{HO}^-]$. Ecrire l'équation différentielle vérifiée par $n(t)$; en déduire l'expression de $n(t)$ en fonction de D , k' , C_0 et t .
- 1.c) Interpréter la valeur limite de $n(t)$ quand t tend vers l'infini. Donner l'expression de $C(t)$.



2) Fonctionnement à volume réactionnel constant

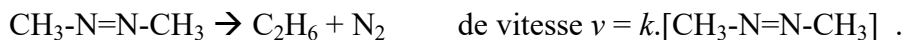
A une date t_1 , la surface du liquide atteint l'orifice d'évacuation du trop-plein. Le trop-plein est alors évacué et le volume de la solution reste constant et égale à V_R .

2.a) Ecrire l'équation différentielle vérifiée par $C(t)$.

2.b) Intégrer cette équation en exprimant $C(t)$ en fonction de C_1 , t , t_1 , D , C_0 , V_R et C_l où $C_1 = C(t_1)$ et où C_l est la limite de $C(t)$ quand t tend vers l'infini. Donner l'expression de C_l et la commenter.

C13) Etude d'une cinétique par mesure de pression

On étudie la réaction de décomposition du diazométhane en phase gazeuse à 287°C et à volume constant :



Initialement, le diazométhane est pur sous une pression $P_i = 0,213 \text{ bar}$; au bout de 100 s , la pression totale est de 1% supérieure à la pression initiale.

a) Déterminer une relation liant la pression totale P , la pression initiale P_i , la constante de vitesse k et le temps t .

b) En déduire la valeur de k à 287°C ainsi que la valeur du temps de demi-réaction.

c) L'énergie d'activation de la réaction vaut $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; en déduire la valeur de k à 20°C .

d) Quel est le temps nécessaire à la disparition de 1% du diazométhane à 20°C ?

C14) Etude d'une cinétique conduisant à un système à l'équilibre

On étudie la réaction en phase gazeuse $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. La réaction est étudiée à 20°C ; elle est d'ordre 1 pour N_2O_5 et sa constante de vitesse vaut $k = 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A 20°C , s'établit l'équilibre rapide $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$, de constante d'équilibre $K^\circ = 0,06$.

On travaille à volume constant et N_2O_5 est initialement pur sous une pression de 26700 pa .

Que valent les pressions partielles au bout de 200 min ?

C15) Etude d'une cinétique par polarimétrie

On étudie la réaction d'équation $d = l$ où d et l représentent deux énantiomères de configuration.

La réaction dans le sens direct est d'ordre 1 par rapport à d et la réaction dans le sens indirect est d'ordre 1 par rapport à l .

La réaction est réalisée dans un solvant achiral et en l'absence de toute autre espèce chirale.

On suit la réaction à 205°C en mesurant le pouvoir rotatoire, α , de la solution au cours du temps.

On travaille à 579 nm avec une cuve de 10 cm . La solution est supposée vérifier la loi de Biot.

On obtient les résultats suivants :

t/min	0	6	12	24	60
α /degré	164,6	150,9	138,4	116,4	69,2

Déterminer, notamment à l'aide des valeurs du tableau, les valeurs des constantes de vitesse de la réaction directe et de la réaction indirecte.

Remarque : ces constantes peuvent être des constantes **apparentes** de vitesse.

C16) Etude d'un équilibre de tautomérie céto-énolique

A température fixée, on étudie l'équilibre céto-énolique en phase aqueuse acide tamponnée :

E (énol) = C (cétone) ; $v_1 = k_1 \cdot [E]$ et $v_2 = k_2 \cdot [C]$ où v_1 et v_2 sont les vitesses respectives de la réaction directe et de la réaction indirecte.

Soit $x = [E] / \{[E] + [C]\}$, on donne l'évolution de x au cours du temps :

t/min	0	10	15	26	50	300	600
x	1	0,85	0,67	0,51	0,28	0,070	0,070

Déterminer les valeurs de k_1 et de k_2 dans les conditions de l'expérience ainsi que la valeur de la constante de l'équilibre de tautomérie. Expliquer pourquoi k_1 et k_2 sont des constantes **apparentes** de vitesse.

C17) Etude cinétique d'une réaction autocatalytique

L'hydrolyse d'un ester est une réaction autocatalytique ; en effet, son bilan s'écrit schématiquement :
 $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$ avec $v = k \cdot [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{RCOOH}]$.

On travaille dans des conditions où seule la réaction directe est à envisager. Initialement, l'ester est la seule espèce présente dans l'eau.

Montrer, en précisant les approximations nécessaires, que l'on peut déduire la constante de vitesse de la réaction, de la pente à l'origine de la courbe donnant le pH au cours du temps.

C18) Etude d'une substitution nucléophile bimoléculaire par marquage isotopique (ENS)

La réaction est élémentaire et son équation est :



Espèce	RI^*	RI	I^{*-}	I
Concentration initiale	0	a	b	c
Concentration à t	x			

Comparer les constantes de vitesse de la réaction directe et de la réaction indirecte.

Par mesure des radioactivités de RI^* et de I^{*-} , on a accès à $\gamma = \{(\text{RI}^*)/(\text{RI}_{\text{total}})\} * \{(\text{I}_{\text{total}})/(\text{I}^{*-})\}$.

Le terme $(\text{RI}^*)/(\text{RI}_{\text{total}})$ représente la proportion de RI contenant l'iode radioactif. La détermination de γ nécessite la séparation de RI et de I, le dosage de RI_{total} et de I_{total} et la mesure de l'activité radioactive de chacun.

Exprimer k (constante de vitesse) en fonction de a, b, c, t (temps) et γ .

A 29,6°C, pour $a = 0,1377 \text{ mol.L}^{-1}$ et $b + c = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$, on détermine la valeur de γ pour $t = 2100 \text{ s}$, soit $\gamma = 0,39$. En déduire la valeur de k .

C19) Etude cinétique par mesure de pression

On étudie à température et volumes constants une réaction de décomposition du méthoxyméthane en phase gazeuse : $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'étheroxyde qui est initialement pur sous la pression de 300 mm de mercure ; Au bout de 10 s, la pression totale vaut 308,1 mm de mercure. En déduire les valeurs de la constante de vitesse et du temps de demi-réaction.

C20) Etude d'une cinétique par polarimétrie

A, B et C sont trois espèces optiquement actives dans un solvant achiral. Initialement, seul A est présente et réagit selon la réaction d'équation $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$, dont la vitesse a pour expression $v = k.[\text{A}]$.

On suit l'avancement de la réaction par mesure du pouvoir rotatoire de la solution au cours du temps.

On obtient les résultats suivants :

temps/s	0	120	infini
$\alpha/^\circ$	40	25	-10

On rappelle la loi de Biot : $\alpha = \sum[\alpha_i].l.C_i$.

En déduire la valeur de k.

C21) Addition du chlorure d'hydrogène sur le propène (ENS)

La réaction est notée $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ où P est le 2-chloropropane. On souhaite déterminer sa loi de vitesse.

On admet que la réaction admet un ordre et sa vitesse s'exprime par $v = k.[\text{A}]^m.[\text{B}]^n$.

1) Montrer que pour des avancements faibles (soit $t \ll t_{1/2}$), on a $[\text{P}]/[\text{A}] = k.[\text{A}]^{m-1}.[\text{B}]^n.t$.

2a) On constate que si la pression de HCl est constante et si le temps de réaction est constant, le rapport : concentration de 2-chloropropane sur concentration de propène ne dépend pas de la concentration en propène.

2b) Par contre, si le temps de réaction est constant et si la concentration en propène est constante, le rapport entre la concentration de 2-chloropropane et la pression de HCl dépend de la pression de HCl, soit r ce rapport et P cette pression, le tableau suivant indique la dépendance expérimentale de r à P :

P/atm	5	7,5	10,5	15
r	0,015	0,028	0,0505	0,110

Déduire de ces informations les valeurs de m et de n.

C22) Etude cinétique par spectrophotométrie

On étudie la réaction d'équation $\text{A} = \text{B}$ pour laquelle $v_1 = k_1(\text{A})$ et $v_{-1} = k_{-1}(\text{B})$

On pose $[\text{A}]_i = a$; $[\text{B}]_i = 0$; $[\text{B}]_t = x$ et $[\text{B}]_{\text{eq}} = x_{\text{eq}}$ (lire x équilibre ou x infini)

a) Trouver la relation liant k_1 , k_{-1} , t, x et x_{eq}

b) A une longueur d'onde fixée pour laquelle les deux espèces absorbent, on mesure l'absorbance du système au cours du temps. On obtient les résultats suivants :

temps/min	0	1	3	5	10	$t \gg 10$
A	0,150	0,186	0,234	0,263	0,294	0,306

En déduire la valeur de $(k_1 + k_{-1})$

c) A la température de l'expérience, la constante de l'équilibre vaut $K^\circ = 3,5$.

En déduire les valeurs de k_1 et de k_{-1} .

d) Dans quel sens le système évolue t-il si on mélange 0,02 mole de A et 0,05 mole de B ? On peut proposer deux types de réponse, une basée sur la vitesse et l'autre sur la comparaison de la constante d'équilibre et du quotient de réaction.

C23) Etude cinétique par une méthode de relaxation

On étudie une légère perturbation de l'équilibre rapide élémentaire $A = B$, les constantes cinétiques directes et indirectes étant k_1 et k_{-1} . On pose $x(t) = A_1 - [A]_t$ où A_1 sera la concentration en A, à l'équilibre, après la période de relaxation.

a) Trouver une relation liant x , k_1 , k_{-1} et t .

b) On s'intéresse à l'équilibre $H^+(aq) + HO^- = H_2O$ à $25^\circ C$ avec $[H^+]_i = [HO^-]_i$;

On pose également $x(t) = [H^+]_{eq} - [H^+]_t$; Montrer que x peut se mettre sous la forme

$$x(t) = x_{(t=0)} e^{(-t/\tau)}; \text{ On donne } \tau = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}; \text{ en déduire les valeurs de } k_1 \text{ et } k_{-1}.$$

C24) Etude d'une cinétique par mesure de pression

On étudie par mesure de la pression totale à T et V constants la réaction en phase gazeuse



temps/min	60	120	180	240	infini
P/mmHg	356	404	442	472	594

Montrer que la réaction est d'ordre 1 et calculer sa constante de vitesse à $280^\circ C$.

C25) Etude d'une cinétique d'hydrolyse par conductimétrie

On mesure l'évolution de la conductance d'une solution de 2-chloro-2-méthylpropane à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un mélange eau-acétone. L'acétone permet notamment de dissoudre le composé organique.

a) Ecrire l'équation de la réaction.

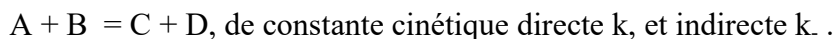
b) On note G_{inf} la conductance de la solution pour un temps infini; montrer que les valeurs du tableau suivant permettent de déterminer l'ordre partiel (prévisible !) de la réaction par rapport à $tBuCl$.

Temps/s	0	29	60	80	100
$\ln((G_{inf}-G)/G_{inf})$	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13

c) Que peut-on dire de l'ordre global de la réaction ?

C26) Etude d'une réaction réversible

On étudie la réaction réversible élémentaire



On donne les concentrations à différents instants :

Espèce	A	B	C	D
t = 0	a	a	0	0
t courant	a.(1-x)			
t infini	a/4			

Exprimer k_{-1} en fonction notamment de k et trouver la relation liant k , a , t et x .

C27) Etude d'une cinétique par une méthode chimique

En présence de chlorure de fer(III), catalyseur, le peroxyde d'hydrogène se décompose (dismutation) selon la réaction d'équation $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.

On étudie la cinétique à température constante en dosant, à différents instants, des prélèvements de 10 mL par une solution de permanganate de potassium (après avoir ralenti la réaction par trempe et dilution). Lors du dosage, effectué en milieu acide, H_2O_2 est oxydé en O_2 et MnO_4^- est réduit en Mn^{2+} . On désigne par C_0 la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène et par C_1 la concentration de la solution de permanganate.

Le tableau donne le volume équivalent en fonction de l'instant du prélèvement :

t/s	0	180	360	540	720	900
V/mL	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

Ecrire l'équation de la réaction de dosage et trouver la relation liant $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et V.

On postule un ordre 1 par rapport à H_2O_2 . Etablir la relation liant V, t, k (constante de vitesse) et V_0 (le volume équivalent à $t = 0$). Vérifier l'hypothèse à partir des valeurs du tableau et déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction à la température de l'expérience.

C28) Etude d'une réaction de Diels-Alder par mesure de pression

Le butadiène réagit sur lui même pour conduire au 4-vinylcyclohexène (Réaction de Diels-Alder)

La réaction se déroule en phase gazeuse à 302°C , on l'écrira $2A \rightarrow B$

La mesure de la pression totale dans une enceinte à volume constant a donné les résultats suivants :

t/min	0	30	60	90	120	150
P/mbar	925	813	747	700	668	642

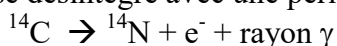
Montrer que la réaction est d'ordre 2 et calculer sa constante de vitesse à 302°C .

Les gaz sont supposés parfaits, ils vérifient donc la relation $PV = nRT$ où n est la quantité totale de matière gazeuse, R valant $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

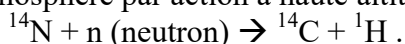
C29) Cinétique de décomposition radioactive

Le carbone comporte 3 isotopes, ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C . Les abondances naturelles respectives de ^{12}C et ^{13}C valent 98,9% et 1,1%. ^{14}C n'existe qu'à l'état de traces.

^{14}C est radioactif ; il se désintègre avec une période $T = 5570$ ans selon la réaction d'équation :



Il est formé dans l'atmosphère par action à haute altitude des neutrons cosmiques sur N :



Ces deux réactions maintiennent constante la teneur en ^{14}C . Sous forme de dioxyde de carbone, ^{14}C passe dans le cycle du carbone des règnes végétal et animal si bien que la teneur en ^{14}C des tissus vivants est constante au cours du temps. A la mort du sujet, les échanges biologiques cessent et la proportion de carbone radioactif décroît naturellement du fait de sa désintégration.

La désintégration obéit à une cinétique du premier ordre ($dn/dt = -\lambda.n$) et on appelle **activité** la vitesse de désintégration d'un nucléide radioactif ; cette activité s'exprime en becquerel : $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$.

L'activité des organismes vivants dans la période préindustrielle est de $0,2082 \text{ Bq}$ par gramme de carbone.

- a) Calculer la proportion en carbone 14 dans les organismes vivants.
 b) L'activité d'un objet en cuir découvert au cours de fouilles archéologiques est 0,1416 Bq par gramme de carbone ; à quelle époque peut-on situer cet objet ?
 c) Quelle serait l'activité par gramme de carbone d'une momie vieille de 5000 ans ?

C30) Etude de la décomposition du peroxyde d'hydrogène par volumétrie

La décomposition du peroxyde d'hydrogène s'écrit $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

La réaction est catalysée par le fer(III) ;

Un litre de solution maintenue à 298K contient initialement n moles d' H_2O_2 ; soit x l'avancement de la réaction au temps t.

a) Etablir la relation liant x et le volume V (en L) de dioxygène dégagé à 298K et sous une pression de 1,013 bar. *Donnée* : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

b) On donne le volume de dioxygène libéré au temps t :

t/min	0	10	20	30	40	50	100	infini
V/L	0	0,98	1,84	2,60	3,27	3,87	6,12	14,6

Montrer que l'ordre partiel de la réaction est 2 pour H_2O_2 et donner la valeur de la constante apparente de vitesse.

C31) Détermination de constantes de vitesse

On introduit à 25°C, dans le DMF, de l'iodure de méthyle et du bromure de lithium à la même concentration de $3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage des ions iodure par argentimétrie permet de déterminer la concentration en iodométhane au cours du temps. On trace alors la courbe $1/[\text{CH}_3\text{I}]$ en fonction du temps ; on observe 3 parties pour cette courbe : une première partie linéaire pour $t < 10 \text{ min}$, de pente $50 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$, une partie intermédiaire inexploitable simplement et, pour t tendant vers l'infini, une asymptote horizontale d'équation $Y = 950 \text{ mol}^{-1}.\text{L}$.

Ecrire l'équation de la réaction entre l'iodure de méthyle et l'ion bromure. Déduire de ces observations les valeurs des constantes de vitesse directe et indirecte de la réaction et la valeur de sa constante d'équilibre. Interpréter ces valeurs.

C34) Etude d'une réaction d'estérification

On considère l'estérification intramoléculaire de l'acide-5-hydroxypentanoïque. Ecrire l'équation bilan de la réaction. On désigne par A l'ester cyclique (lactone) formé.

Le tableau ci dessous indique, à une certaine température, l'évolution de la concentration de A au cours du temps; la concentration initiale en hydroxyacide est $0,182 \text{ mol.L}^{-1}$.

t	0	100 min	47 h	100 h
[A]/mol.L ⁻¹	0	0,00708	0,133	0,133

La réaction directe et la réaction inverse sont supposées d'ordre 1, avec dégénérescence de l'ordre pour l'eau. Déterminer les valeurs des deux constantes de vitesse, k_1 et k_{-1} .

C32) Etude d'une cinétique de complexation par spectrophotométrie

On étudie la cinétique de formation du complexe $\text{Cr}(\text{HY})$ en milieu tampon (à pH fixé) ;

L'écriture simplifiée de la réaction est: $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{HY}) + \text{H}^+(\text{aq})$.

L'expérience montre que la réaction admet pour loi de vitesse une expression de la forme :

$$v = -d[\text{Cr}^{3+}]/dt = k.[\text{Cr}^{3+}]^\alpha.[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]^\beta.[\text{H}^+(\text{aq})]^\gamma.$$

On cherche les valeurs des ordres partiels en suivant la cinétique par spectrophotométrie ; à la longueur d'onde utilisée, Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{HY})$ sont les seules espèces qui absorbent, avec des coefficients d'absorption molaires respectifs ϵ_1 et ϵ_2 .

1) Une première expérience est réalisée à $\text{pH} = 5$ en partant de concentrations initiales $a = 0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$ en Cr^{3+} et $b = 0,300 \text{ mol.L}^{-1}$ en H_2Y^{2-} . Le tableau suivant donne l'évolution de l'absorbance A de la solution au cours du temps :

t/min	0	5	10	25	40	60	infini
A	0,056	0,220	0,360	0,660	0,830	0,960	1,080

a) Soit $x = [\text{Cr}(\text{HY})]$ au temps t , exprimer l'absorbance de la solution, A , en fonction notamment de a , x , ϵ_1 et ϵ_2 .

Exprimer aussi l'absorbance initiale, A_0 , et l'absorbance quand la réaction est considérée comme terminée, A_{inf} .

b) Montrer que l'exploitation graphique de la fonction $f(t) = \text{Ln}\{(A_{\text{inf}} - A)/(A_{\text{inf}} - A_0)\}$ permet de vérifier l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à Cr^{3+} .

c) Vérifier que l'on a bien $\alpha = 1$ et déterminer la valeur de la constante apparente de vitesse, k_{ap} , dans ces conditions.

2) D'autres expériences effectuées pour une même concentration initiale en Cr^{3+} , mais en modifiant le pH et la concentration initiale en H_2Y^{2-} ont permis de trouver d'autres valeurs pour k_{ap} :

Expérience	pH	$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_0$	$k_{\text{ap}}/\text{min}^{-1}$
2	4,6	0,300	0,014
3	5,2	0,300	0,057
4	5,2	0,150	0,028
5	4,8	0,150	0,011

En déduire les valeurs de β et de γ ainsi que la valeur et l'unité de la constante de vitesse de la réaction.

3) Des deux propositions suivantes, laquelle vous semble la plus correcte :

a) La réaction est d'ordre global 1 b) La réaction est d'ordre global 3.

C35) Etude cinétique par une méthode de relaxation

On s'intéresse à la réaction élémentaire $\text{A} + \text{B} = \text{C}$, de constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

On suppose l'équilibre établi au temps $t = 0$ et on perturbe légèrement le système par une variation brutale et faible de température (quelques dixièmes de degrés en 10^{-5} s). Le système évolue alors vers un nouvel état d'équilibre pour lequel les concentrations en A, B et C seront a_e , b_e et c_e . Les concentrations courantes sont notées a , b et c . On pose pour chaque espèce X, $x = x_e + \Delta x$.

a) Etablir la relation approximative $d(\Delta c)/dt = -k \cdot \Delta c$ avec $k = k_1 \cdot (a_e + b_e) + k_{-1}$.

b) En déduire l'expression de Δc en fonction de Δc_0 , k et t où Δc_0 représente la valeur initiale de Δc .

c) Comment peut-on obtenir graphiquement les valeurs de k_1 et de k_{-1} à partir des valeurs expérimentales de k , a_e et b_e ?

d) On a réalisé des expériences dans le cas où A est $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et B un réactif organique dont la concentration est la même pour toutes les expériences, soit $b_e = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; on a obtenu les résultats suivants:

$10^3 \cdot [\text{Zn}^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	7,50	6,25	5,00	3,75	2,50
$10^{-4} \cdot k / \text{s}^{-1}$	7,64	6,84	6,10	5,27	4,52

En déduire les valeurs de k_1 et de k_{-1} puis la valeur de la constante d'équilibre de la réaction.

C33) Autour du strontium

1) Pour Sr, $Z = 38$; établir la structure électronique de l'atome dans son état fondamental. Quel est l'ion le plus courant du strontium ?

Préciser la structure du noyau du nucléide le plus courant du strontium, sachant que la masse molaire de l'élément est $87,62 \text{ g.mol}^{-1}$.

On donne les valeurs des énergies successives d'ionisation de l'élément ($\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{3+}$) : $5,69 \text{ eV}$; $11,04 \text{ eV}$; $43,7 \text{ eV}$. Pourquoi n'observe-t-on jamais les ions Sr^+ et Sr^{3+} ?

2) Utilisation pour la datation des roches

a) $Z = 37$ pour Rb. Rb(87) se désintègre en Sr(87); la période T de cette désintégration vaut 50 giga années (d'après Vidal). La période est le temps de demi-vie du nucléide Rb(87).

Ecrire l'équation schématique de la réaction de désintégration.

b) N_1 , N_2 et N_3 sont les quantités respectives en Rb(87), Sr(87) et Sr(86); on distinguera $N_i(t)$ et $N_i(0)$ pour $i = 1$ et 2 , la date $t = 0$ correspondant à la formation de la roche.

Etablir la relation suivante: $N_2(t)/N_3(0) = N_2(0)/N_3(0) + (N_1(t)/N_3(0)) \cdot \{\exp(t \cdot \ln 2/T) - 1\}$

soit $B = N_2(0)/N_3(0) + A \cdot \{\exp(t \cdot \ln 2/T) - 1\}$.

c) A et B sont déterminés par spectrographie de masse pour plusieurs minéraux issus d'une même roche; cette roche résulte de la solidification d'un liquide non homogène en Rb(87); 2 échantillons différents sont donc associés à des valeurs différentes pour A et pour B ; on peut considérer que ce sont des échantillons isochrones, la date d'analyse étant l'âge de la roche. Indiquer comment on peut procéder pour déterminer l'âge de la roche et sa composition initiale.

C36) Etude cinétique d'une réaction en compétition avec une autre (Centrale 97)

On étudie la réaction de substitution nucléophile des ions azoture (N_3^-) sur un bromoalcane RBr. La réaction se déroule dans le méthanol.

1) Proposer un schéma de Lewis de N_3^- et écrire l'équation de la réaction.

2) A $t = 0$, dans 100 mL de solution de NaN_3 de concentration C comprise entre $0,02$ et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on dissout $2 \cdot 10^{-4}$ mole de RBr. A des instants t , on prélève 10 mL de solution que l'on verse dans 10 mL de solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; On dose alors par du nitrate d'argent $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et on note V le volume équivalent.

Données:

HN_3	Ag_2SO_4	AgBr	AgCl
$\text{pK}_a = 4,7$	$\text{pK}_s = 4,8$	$\text{pK}_s = 12,3$	$\text{pK}_s = 9,7$

On note α et β les ordres respectifs de la réaction par rapport à RBr et N_3^- .

Etablir une expression de la vitesse en fonction d'une constante notée k_{app} .

Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

Ecrire l'équation de la réaction de dosage. Comment peut-on déceler l'équivalence ?

Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'acide chlorhydrique à la place de H_2SO_4 ?

3) Pour $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et à $T = 273 \text{ K}$, on obtient les résultats suivants:

t/min	0	8	25	50	85	127	160	1200	1500
V/mL	0	0,7	2,0	3,9	6,3	8,5	10,1	20	20

Déterminer la valeur de α et celle de k_{app} .

4) La même étude pour différentes concentrations en N_3^- a donné les résultats suivants :

$C/\text{mol.L}^{-1}$	0	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15
$10^5 \cdot k_{\text{app}}/\text{s}^{-1}$	1,0	4,3	5,6	?	8,7	10,5

Comment interpréter la valeur non nulle de k_{app} pour $C = 0 \text{ mol.L}^{-1}$? Ecrire l'équation de la réaction correspondante.

En tenant compte de cette deuxième réaction, proposer une nouvelle expression pour k_{app} .

Déterminer la valeur de β puis celle de k , constante de vitesse de la réaction étudiée à 273 K .

5) L'énergie d'activation de la réaction dans le méthanol est voisine de 10 kJ.mol^{-1} alors qu'elle vaut environ 7 kJ.mol^{-1} si la réaction est conduite dans le DMF (N,N-diméthylméthanamide). Commenter.

C37) Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

On étudie la chloration du toluène dont l'équation bilan est de type $\text{ArH} + \text{Cl}_2 = \text{ArCl} + \text{HCl}$.

La réaction se déroule en présence d'un catalyseur (AlCl_3).

Au bout de 5 min (à une température fixée et connue), on obtient 60 % d'isomère para (4-méthyl-1-chlorobenzène noté (1)) et 40 % d'isomère ortho (2-méthyl-1-chlorobenzène noté (2)).

Au bout d'un temps suffisamment long, la composition du système se stabilise et on obtient 68 % d'ortho (2) et 32 % de para (1).

Les deux réactions directes ont des ordres partiels égaux à 1 pour chacun des réactifs et les deux réactions inverses ont des ordres partiels égaux à 1 pour chacun des produits. Toutes les réactions sont d'ordre 1 par rapport au catalyseur.

Calculer les valeurs de k_1/k_2 et k_{-1}/k_{-2} (on définira ces différentes constantes de vitesse) et commenter ces résultats.

C38) Etude d'une cinétique d'oxydation par voie sèche

La réaction a pour équation : $\text{M} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}$ où le métal et son oxyde sont solides.

Le mécanisme de l'oxydation se décompose en trois phases :

(1) Mise en solution d'atomes de métal dans l'oxyde à l'interface métal-oxyde.

(2) Diffusion des atomes métalliques dans la pellicule d'oxyde.

(3) Oxydation des atomes métalliques à l'interface couche d'oxyde-air .

Soit M_X la masse molaire d'un corps X et d_X sa densité, on définit $\Delta = (M_{\text{MO}} \cdot d_{\text{M}}) / (M_{\text{M}} \cdot d_{\text{MO}})$.

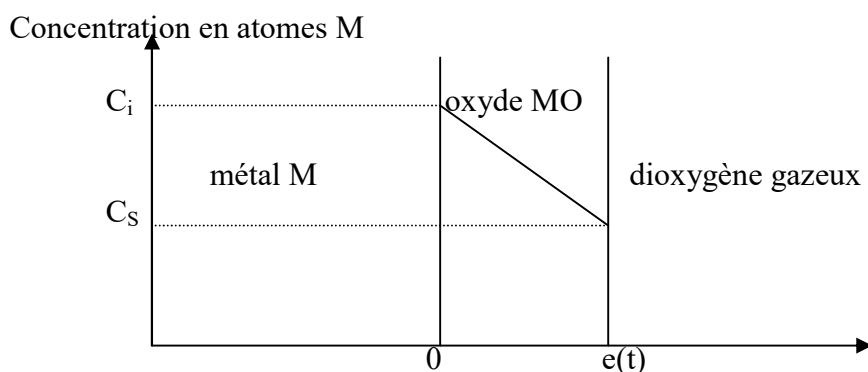
Δ représente aussi le rapport des volumes molaires de l'oxyde et du métal, soit $\Delta = V_{\text{m}}(\text{MO}) / V_{\text{m}}(\text{M})$.

Si $\Delta > 1$, l'oxyde recouvre le métal et l'étape (2) est alors l'étape cinétiquement déterminante. On suppose que le métal n'est pas oxydé à l'instant initial $t = 0$ et on suppose que la concentration en métal dissous dans la couche d'oxyde reste faible. On désigne par $e(t)$ l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps, C_S , la concentration en métal à la surface de la couche d'oxyde et C_i la concentration en métal à l'interface métal-oxyde.

La diffusion du métal dans la couche d'oxyde obéit à la loi de Fick :

$dm = -D \cdot S \cdot (dC/dx) \cdot dt$, expression dans laquelle dm est la masse de métal diffusant à travers une section S de la couche d'oxyde pendant le temps dt , (dC/dx) étant le gradient de concentration à l'abscisse x et D le coefficient de diffusion.

On s'intéresse à un état stationnaire de diffusion pour lequel le gradient est constant, la répartition du métal dans la couche d'oxyde étant donnée par le schéma ci-dessous :



a) Déterminer l'expression du gradient de concentration en fonction des grandeurs apparaissant dans le schéma.

b) Donner une relation entre la masse m de métal ayant diffusé au bout d'un temps t (et ayant donc été oxydée), S , Δ , d_{M} et $e(t)$.

c) En déduire une équation différentielle vérifiée par $e(t)$ puis montrer que $e(t)$ est de la forme $k \cdot t^{1/2}$.

d) L'oxydation du fer à 900°C conduit à la formation simultanée de 3 couches d'oxyde; on rencontre les phases successives suivantes : métal Fe, oxyde FeO d'épaisseur e_1 , oxyde Fe₃O₄ d'épaisseur e_2 et oxyde Fe₂O₃ d'épaisseur e_3 .

Le tableau donne les valeurs des épaisseurs des couches d'oxyde au cours du temps :

Temps/min	10	20	30	100	200	500	1000
$10^6 \cdot e_3$ /m	0,96	1,35	1,65	3,02	4,27	6,75	9,55
$10^6 \cdot e_2$ /m	3,92	5,54	6,79	12,40	17,53	27,71	39,2
$10^6 \cdot e_1$ /m	100,12	142,11	173,56	317,58	449,2	710,54	1004,25

Montrer que la loi parabolique trouvée en c) est vérifiée pour les trois oxydes de fer et déterminer les valeurs des constantes k_i ($i = 1, 2, 3$) associées.

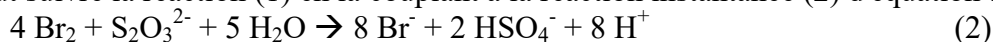
C39) Etude cinétique de la formation du dibrome par amphotérisation

La réaction étudiée s'écrit : $5 \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Elle est quantitative si $\text{pH} < 3$. On définit sa vitesse volumique par $v = -d[\text{BrO}_3^-]/dt$.

La réaction admet un ordre et l'expression de sa vitesse est $v = k \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Br}^-] \cdot h^2$ où $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

On peut suivre la réaction (1) en la couplant à la réaction instantanée (2) d'équation :



Protocole opératoire succinct : un mélange équimolaire bromure-bromate est préparé, on y ajoute 1 mL de solution de thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration connue. A $t = 0$, on ajoute une quantité connue d'acide en large excès. Les réactions (1) et (2) se produisent jusqu'à consommation totale du thiosulfate à une date t_1 , la couleur jaune du dibrome est alors perceptible. On note t_1 et on ajoute **aussitôt** 1 mL de solution de thiosulfate puis on note t_2 la date de la coloration suivante ... Cette méthode permet de déterminer la quantité de Br_2 formée par (1) et consommée par (2) aux différents instant t_i . On pourra négliger la dilution due aux ajouts successifs de thiosulfate.

a) Ecrire l'équation de la réaction globale (3) d'oxydation des ions thiosulfate par les ions bromate. Donner alors les deux raisons permettant de considérer $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ constant.

b) On note C la concentration initiale commune en ions bromure et bromate et x la concentration en ions bromate consommés à l'instant t . Utiliser l'équation (3) pour donner les expressions de $[\text{BrO}_3^-]$ et de $[\text{Br}^-]$ en fonction de C et de x . Etablir alors la relation $\text{Ln}\{(C+x)/(C-x)\} = a \cdot t$ où a est une grandeur à expliciter en fonction de k , h et C .

c) Avec $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $h = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'étude cinétique a permis de trouver $a = 0,25 \text{ min}^{-1}$.

En déduire la valeur de la constante de vitesse de la réaction (1) puis celle du temps de demi-réaction.

d) Pour l'élément Br, $Z = 35$. Etablir la configuration électronique de l'atome de brome. Ecrire un schéma de Lewis de l'ion bromate. Déterminer sa forme par la méthode VSEPR.

C40) Etude cinétique par mesure d'un volume gazeux

La réaction en phase gazeuse, d'équation : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ suit la loi de Van t'Hoff (constante de vitesse k , température constante $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, pression constante $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$).

A $t = 0$, $n(\text{A}) = n(\text{B}) = n_0$; à t quelconque, $n(\text{A}) = n$.

1) Relier n , n_0 , k , T et p° .

2) Au bout de combien de temps le volume V du mélange gazeux sera-t-il égal à $2V_0/3$, V_0 étant le volume initial (ce temps sera exprimé en fonction de k , T , p° et R) ?

C41) Utilisation des temps de demi-réaction

On s'intéresse à la réaction d'équation : $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$

1) L'expérience montre que la vitesse de cette réaction est donnée à un instant t par une expression de la forme : $v = k.[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{Sn}^{2+}]^b$, où $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Sn}^{2+}]$ désignent les concentrations des réactifs à l'instant t considéré. Pour une solution aqueuse contenant initialement des ions Fe^{3+} à la concentration de 1 mol.L^{-1} et des ions Sn^{2+} à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est de 2,08 s. Ce temps de demi-réaction reste le même si la concentration initiale de Sn^{2+} est divisée par 2. Déterminer numériquement k et b .

2) Dans une seconde série d'expériences, on réalise une série de mélanges stœchiométriques de Fe^{3+} et de Sn^{2+} de différentes concentrations. On constate alors que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, pour chaque mélange étudié, dépend de la concentration initiale C_0 des ions Fe^{3+} . Donner $t_{1/2}$ en fonction de C_0 , k et a . Déterminer a sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque la concentration initiale C_0 en ions Fe^{3+} est multipliée par 2.

C42) Etude (très) simplifiée de l'évolution du taux d'alcoolémie dans le sang

1) Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale

Ce passage correspond à la transformation schématisée : Ethanol(estomac) \rightarrow Ethanol(sang).

L'estomac est considéré comme un milieu réactionnel homogène de volume V_1 . A $t = 0$, un homme boit 250 mL d'un apéritif contenant 1 mole d'éthanol se répartissant instantanément dans l'estomac. Soit C_0 la concentration initiale de l'éthanol. On mesure la concentration C_1 de l'éthanol dans l'estomac au cours du temps et on obtient les résultats suivants :

t/min	0	1,73	2,8	5,5	18	22
$C_1/\text{mol.L}^{-1}$	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

Montrer que la traversée de la paroi stomacale par l'éthanol obéit à une cinétique d'ordre 1. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 associée à cette transformation. L'éthanol sortant de l'estomac se répartit dans le sang et différents liquides. Ce système supposé homogène est nommé (abusivement) "sang" et son volume vaut $V_2 = 40 \text{ L}$.

2) Oxydation de l'alcool dans le sang

On injecte directement de l'éthanol dans le sang (à $t = 0$); l'éthanol y est progressivement oxydé et on détermine sa concentration C_2 au cours du temps. On obtient les résultats suivants :

t/min	0	120	240	360	480	600	720
$C_2/\text{mol.L}^{-1}$	0,0500	0,0413	0,0326	0,0239	0,0152	0,0065	0,0

Montrer que l'oxydation suit une loi cinétique d'ordre 0 pour l'éthanol. Déterminer la valeur de la constante de vitesse associée à cette oxydation, notée k_2 .

3) Evolution de l'alcoolémie après consommation d'alcool

A $t = 0$, un homme consomme 2 bouteilles de bière à 8 degrés, ce qui correspond à 0,9 mole d'éthanol absorbé. On note toujours C_1 et C_2 les concentrations respectives de l'alcool dans l'estomac et dans le sang. Donner, en fonction de V_1 , V_2 , k_1 et C_1 , l'expression de la contribution de la traversée de la paroi stomacale à la variation de la concentration C_2 de l'alcool dans le sang. En déduire l'équation différentielle vérifiée par C_2 puis l'expression de C_2 en fonction de V_1 , V_2 , C_0 , k_1 , k_2 et t .

Déterminer l'instant t_{max} pour lequel la concentration en éthanol dans le sang est maximale. Que vaut cette concentration $C_{2\text{max}}$? L'homme peut-il alors conduire, le seuil maximal toléré étant de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$? La masse molaire de l'éthanol vaut 46 g.mol^{-1} .

4) Le tracé de la courbe $C_2(t)$ montre que celle-ci s'apparente à une droite de pente négative pour $t > t_{\text{max}}$. Interpréter cette propriété en situant t_{max} dans le premier tableau de valeurs. Déterminer le temps au bout duquel le consommateur de bière peut légalement conduire.

C43) Etude d'une cinétique de complexation en solution aqueuse (Mines PC 98)

La réaction étudiée a pour équation : $\text{Cr}^{3+} + \text{HF} = \text{CrF}^{2+} + \text{H}^+$ dans laquelle toutes les espèces sont solvatées par l'eau. On pose $[\text{Cr}^{3+}] = a$, $[\text{HF}] = b$ et $[\text{CrF}^{2+}] = c$ pour les concentrations courantes. Pour les concentrations initiales, on indicera a_i , b_i et c_i et pour les concentrations à l'équilibre par a_e (a_i et a_e sont donc les concentrations respectives de Cr^{3+} à l'instant initial et à l'équilibre).

a) La constante de l'équilibre vaut $K = 20$ à 25°C . Dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 1,0$, on introduit, à l'instant initial, les espèces aux concentrations $a_i = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $b_i = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_i = 0$. Déterminer les concentrations à l'équilibre (a_e , b_e et c_e) en supposant que la réaction est quantitative, hypothèse que l'on vérifiera *a posteriori*.

b) La vitesse de la réaction directe a pour expression $v_1 = k_1.a.b$ et la vitesse de la réaction indirecte a pour expression $v_2 = k_2.h.c$ où $h = [\text{H}^+(\text{aq})]$. La réaction semble donc élémentaire. Dans la suite, le pH étant constant, on pose $k'_2 = k_2.h$ et $K' = K/h$. Déterminer la relation liant K' , k_1 et k'_2 .

c) On pose $D = a - a_e$, écart à l'équilibre dépendant du temps. Exprimer b en fonction de D et de b_e puis c en fonction de D et de c_e .

d) Montrer que $-dD/dt = k_1.D.(D + m)$ où m est un paramètre que l'on exprimera en fonction de a_e , b_e et K' . Déterminer la valeur de m dans les conditions de la question a).

e) L'état initial étant celui décrit en a), on détermine, par spectrophotométrie, la concentration en CrF^{2+} en fonction du temps, à 25°C . On en déduit la valeur de D puis celle de $\text{Ln}\{D/(D + m)\}$. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

t/min	30	60	90	120	150	180	210
$\text{Ln}\{D/(D + m)\}$	-1,44	-2,09	-2,74	-3,39	-4,03	-4,68	-5,33

Après avoir intégré l'équation différentielle du d), montrer, par une méthode graphique simple, que ces résultats permettent de valider les lois cinétiques.

En déduire les valeurs numériques, avec unités, de k_1 et k_2 .

C44) Etude d'une cinétique de complexation par une méthode de perturbation (ENS 2006)

a) On s'intéresse à la réaction élémentaire $A = B$, de constantes de vitesse k_1 (sens direct) et k_{-1} (sens indirect). On part d'un état d'équilibre à la température T pour lequel les concentrations en A et B sont désignées par $[A]_0$ et $[B]_0$. A un instant $t = 0$, on modifie de dT la valeur de la température, le système évolue alors vers un nouvel état d'équilibre car la modification de T implique une modification des constantes de vitesse (et de la constante d'équilibre). On pose $x = [A]_0 - [A]$, et on note x_e sa valeur lorsque le second équilibre est atteint.

Ecrire l'équation différentielle vérifiée par x au cours du régime transitoire.

Ecrire la condition d'équilibre final.

Soit $y = x - x_e$, déduire des questions précédentes l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par y .

Intégrer cette relation et en déduire la valeur du temps de relaxation τ , défini par $\text{Ln}(y_0/y(\tau)) = 1$.

b) Application à un complexe enzyme-substrat.

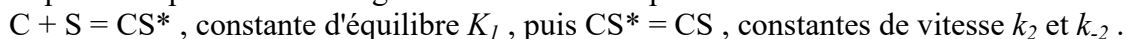
L'enzyme est la cyclodextrine α , noté C et le substrat, S , est l'acide-3-méthyl-5-(4-sulfophénylazo) salicylique. La formation du complexe est supposée être une réaction élémentaire



On pose $x = [S]_0 - [S]$ et $y = x - x_e$; on travaille dans des conditions où $[C]_0 \gg [S]_0$ et on admet que x et y sont petits devant les autres concentrations. Montrer alors que le temps de relaxation a pour expression approchée $\tau = [k_1.[C]_0 + k_{-1}]^{-1}$.

Comment pourrait-on déterminer graphiquement k_1 et k_{-1} à partir d'un tableau donnant des valeurs de τ en fonction de valeurs de $[C]_0$? En fait, la courbe tracée n'a pas l'allure d'une droite. Que peut-on en conclure sur l'hypothèse de départ?

c) On propose alors un mécanisme en deux étapes avec passage par un intermédiaire CS^* formé par un premier équilibre rapide et formant graduellement le complexe CS :



On se place dans des conditions telles que les concentrations initiales vérifient $[C]_0 \gg [S]_0$. Soit $x = [CS]$ au temps t , montrer que x vérifie une équation différentielle de la forme $dx/dt + k_{obs} \cdot x = A$ où k_{obs} et A sont à exprimer en fonction de k_1 , k_2 , K_1 , $[C]_0$, $[S]_0$ et C° , concentration molaire volumique de référence (introduite pour une bonne homogénéité des expressions). k_{obs} est alors la constante de vitesse apparente de la réaction et le temps de relaxation associé est $\tau = 1/k_{obs}$.

Une étude a conduit aux valeurs suivantes : $K_1 = 380$, $k_2 = 1,7 \text{ s}^{-1}$ et $k_{-2} = 0,26 \text{ s}^{-1}$; Donner l'expression de la constante de l'équilibre de complexation globale du substrat S par la cyclodextrine C et calculer sa valeur.

C45) Etude d'une cinétique par mesure de pression

On étudie la cinétique de la réaction en phase homogène gazeuse : $2 A \rightarrow B$.

La réaction est d'ordre nul par rapport au produit.

Soit k la constante de vitesse, on a $k = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K.

a) Établir la relation $t = f(T, P, P_0, k)$ où P et P_0 sont la pression totale courante et la pression initiale.

b) On opère à $T = 298 \text{ K}$ avec $P_0 = 1 \text{ bar}$. Calculer la pression totale au bout de 510 s.

c) Calculer le temps de demi-réaction.

C46) Etude cinétique de la mutarotation du glucose (Centrale PSI)

En solution aqueuse, le D-glucose existe sous deux formes majoritaires cycliques et diastéréoisomères l'une de l'autre, appelées le α D-glucose et le β D-glucose. Par commodité, elles seront respectivement nommées A et B. Ces deux formes sont optiquement actives et on note $[\theta_A]$ et $[\theta_B]$ leurs pouvoirs rotatoires spécifiques (à 20°C pour la raie D du sodium). On rappelle que le pouvoir rotatoire d'une solution diluée contenant plusieurs espèces chirales est donné par la relation de Biot : $\theta = l \cdot \sum C_i \cdot [\theta_i]$ où l est la longueur de la cuve contenant la solution (en fait la longueur de solution traversée par le faisceau lumineux), C_i la concentration de l'espèce i et $[\theta_i]$ son pouvoir rotatoire spécifique.

On dissout A solide dans l'eau. L'équilibre $A = B$ s'établit alors progressivement. On mesure à température et à pH fixés l'évolution du pouvoir rotatoire au cours du temps. On obtient les valeurs suivantes :

t/s	120	240	300	370	520	650	850	1020	infini
$\theta / ^\circ$	34,5	30,6	28,9	27,4	24,6	23,3	21,4	20,5	19,0

La réaction directe, de constante k_1 , est d'ordre 1 par rapport à A et la réaction inverse, de constante k_{-1} est d'ordre 1 par rapport à B.

La réaction étant catalysée par $H^+(aq)$, on indique, pour information, que k_1 et k_{-1} sont des constantes apparentes de vitesse, dépendant de $[H^+]$.

a) On propose les notations suivantes

	A	=	B
Concentrations initiales	C		0
Concentrations courantes	$C(1-x)$		
Concentrations à l'équilibre	$C(1-x_e)$		

Etablir une relation liant x , x_e , k_1 , k_{-1} et le temps t .

En déduire la relation $\text{Ln}\{(\theta - \theta_e)/(\theta_i - \theta_e)\} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t$, les indices i et e étant relatifs respectivement à l'état initial et à l'état d'équilibre. En déduire la valeur numérique de $(k_1 + k_{-1})$ dans ces conditions expérimentales.

b) On donne $[\theta_A] = 112^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ et $[\theta_B] = 19^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$. L'expérience a été réalisée avec $l = 2 \text{ dm}$ et une valeur de C correspondant à une concentration massique initiale en A valant $0,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. En déduire les valeurs de x_e , de K° , la constante de l'équilibre (qui ne dépend que de la température) et des constantes k_1 et k_{-1} .

C47) Réaction de l'hydroxylamine sur un aldéhyde (oral Centrale)

- a) Écrire une représentation de Lewis de l'hydroxylamine NH_2OH et interpréter son caractère basique.
 b) Calculer le pK_a du couple $(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH})$ à partir des données thermodynamiques suivantes, à 25°C et à 80°C .

Les enthalpies standard de formation sont supposées indépendantes de la température.

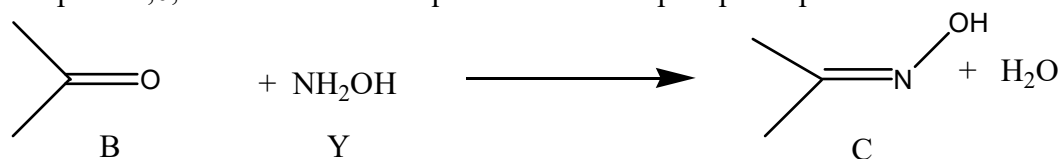
Données à 298 K

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
NH_2OH	- 76,9	- 23,4
NH_3OH^+	- 110,5	- 57,4

Cette question est prématurée, on donne donc les réponses :

À $T_1 = 298 \text{ K}$, $pK_a = 5,97$. À $T_2 = 363 \text{ K}$, $pK_a = 4,91$.

- c) Déterminer, à 25°C , le pH d'une solution d'hydroxylamine à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
 d) A 298 K et à $\text{pH} = 2,0$, on étudie la cinétique de la réaction par spectrophotométrie :



Initialement $[\text{B}]_0 = b = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Y}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On suppose que NH_3OH^+ ne réagit pas et que les échanges de protons sont instantanés.

Seuls B et C absorbent à la longueur d'onde de travail.

On considère que la réaction est terminée au bout de 2 heures, l'absorbance vaut alors $A = 0,512$.

Le tableau suivant était pré-rentre dans GRAPHE2D

t/s	0	20	60	100	200	300	420	600	800	1200
A	1,715	1,684	1,631	1,580	1,463	1,359	1,249	1,110	0,986	0,810

Déterminer l'ordre apparent de la réaction ainsi que la constante de vitesse apparente.

À l'aide des résultats ci-dessous, déterminer la loi de vitesse.

$[\text{A}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{Y}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$t_{1/2}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	10 min
$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	6,7 min

- e) Proposer un mécanisme pour cette réaction.

C48) Décomposition du pentaoxyde de diazote

A une température $T = 450 \text{ K}$, on étudie la réaction $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 2 \text{ NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g})$ dans un récipient de volume constant. Cette réaction est d'ordre 1 et a une constante de vitesse notée k .

Initialement, le récipient contient seulement N_2O_5 à la pression p_0 .

- a) Donner la relation entre C_0 , C , k et t où C_0 et C sont les concentrations initiale et à un instant t quelconque de N_2O_5 .
 b) A $t = 3 \text{ s}$, deux tiers du N_2O_5 initial a été consommé ; en déduire la valeur de k .
 c) Calculer le temps de demi-réaction.
 d) Relier la pression totale p , la pression initiale p_0 et le temps.
 e) A quelle température faut-il se placer pour avoir 95 % de N_2O_5 consommé au bout de 3 s ? On donne l'énergie d'activation : $E_a = 105 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

C49) Décomposition du monoxyde de diazote

La réaction se déroule en phase gazeuse et s'écrit : $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

On introduit dans un réacteur thermostaté à la température T , de volume constant V , préalablement vidé, une quantité n_1 de monoxyde de diazote à la pression initiale p_1 . On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale p en fonction du temps. A $T = 600^\circ\text{C}$, on obtient les résultats suivants :

t (min)	0	25	45	90
p/p_1	1,000	1,120	1,195	1,314

- Montrer que la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à N_2O ; calculer la constante de vitesse k .
- Donner le temps de demi-réaction.

C50) Etude cinétique de la formation du dibrome par amphotérisation

La réaction étudiée se déroule en solution aqueuse et s'écrit : $5 \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Elle est quantitative si $\text{pH} < 3$.

On définit sa vitesse volumique par $v = -d[\text{BrO}_3^-]/dt$.

On admet que la réaction admet un ordre et on pose $v = k \cdot [\text{BrO}_3^-]^a \cdot [\text{Br}^-]^b \cdot h^c$ où $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

- Montrer que la réaction (1) est une réaction d'oxydo-réduction. Comment nomme-t-on ce type particulier de réaction d'oxydo-réduction ?

- Quels noms donne-t-on aux exposants a , b et c ?

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes :

$$[\text{BrO}_3^-]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Br}^-]_i = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{H}_3\text{O}^+]_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On suit l'évolution de la concentration en ions bromate, notée C , au cours du temps.

- Montrer que les conditions initiales permettent de proposer une expression simplifiée de la vitesse. Comment nomme-t-on cette situation ?

- On constate que la courbe $\text{Ln } C$ en fonction du temps est une droite de pente négative. En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate.

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des concentrations initiales variables en ions bromure et oxonium.

Le tableau ci-dessous donne la valeur de la vitesse initiale en fonctions des concentrations initiales :

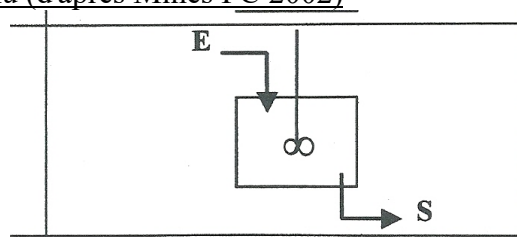
Expériences	$[\text{Br}^-]_i$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]_i$ (mol.L ⁻¹)	Vitesse initiale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,10	0,10	$4,1 \cdot 10^{-5}$
2	0,15	0,10	$6,2 \cdot 10^{-5}$
3	0,10	0,20	$16,4 \cdot 10^{-5}$

- Déterminer les ordres partiels par rapport aux ions bromure et oxonium.

- Déterminer la valeur et l'unité de la constante de vitesse de la réaction à 0°C .

C51) Cinétique en réacteur ouvert parfaitement agité continu (d'après Mines PC 2002)

On considère un milieu réactif liquide siège d'une réaction chimique s'écrivant $\sum v_i A_i = 0$ de vitesse volumique spécifique w , exprimée en quantité de matière par unité de temps et de volume. La réaction pouvant s'effectuer dans les deux sens, w est une grandeur algébrique.



Le réacteur est traversé par un écoulement de débit volumique F supposé uniforme et constant et ce réacteur est supposé isotherme et **parfaitement agité**. Le volume V de solution dans le réacteur est

constant car le débit volumique d'entrée, F , est égal au débit volumique de sortie. On définit τ le temps de séjour dans le réacteur par $\tau = V/F$.

La composition de l'alimentation est supposée constante dans le temps, chaque constituant A_i s'y trouvant à une concentration $C_{i,E}$. Dans la solution évacuée, les concentrations des espèces sont notées $C_{i,S}$.

a) Indiquer pourquoi les concentrations des constituants sont uniformes dans tout le volume du réacteur. Montrer que la variation au cours du temps de la concentration molaire de chaque constituant dans le réacteur s'écrit : $dC_i/dt = v_i \cdot w + (C_{i,E} - C_{i,S}) \cdot F/V$.

On suppose dorénavant que le réacteur fonctionne dans des conditions **stationnaires**.

b) Que signifie ce terme ? En déduire une relation liant $C_{i,S}$, $C_{i,E}$, v_i , w et τ , cette relation étant valable pour chaque constituant.

La réaction envisagée s'écrit $A_1 \rightarrow A_2$, elle ne s'effectue que dans le sens direct et elle est d'ordre 1 par rapport à A_1 . On a $C_{1,E} = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration en A_1 dans la solution entrante.

Des expériences conduites dans un réacteur de volume $V = 100 \text{ L}$ pour différentes valeurs du débit volumique ont conduit aux résultats suivants concernant la concentration en A_1 dans le soutirage :

$F \text{ (L.min}^{-1}\text{)}$	10	20	30	50	100
$C_{1,S}/C_{1,E}$	0,067	0,123	0,179	0,263	0,417

c) Donner l'expression de la vitesse de la réaction en se souvenant que le réacteur est supposé parfaitement agité. En déduire l'expression littérale de k . Déterminer les valeurs de la constante de vitesse k que l'on peut déduire de chaque expérience. Conclure et donner la valeur moyenne de k en précisant son unité.

On veut traiter un débit volumique $F = 50 \text{ L.min}^{-1}$ de solution entrante avec $C_{1,E} = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

d) Déterminer le taux de transformation de A_1 en A_2 que permettent d'atteindre :

- d.1) un RCPA (réacteur continu parfaitement agité) de 100 L;
- d.2) deux RCPA de 50 L chacun, disposés en série.

C52) Suivi spectrophotométrique d'une estérification intramoléculaire

On étudie la réaction (en solution) de lactonisation de l'acide 4-hydroxybutanoïque **B** conduisant à un ester cyclique appelé lactone **L**. On appelle k_1 et k_{-1} les constantes de vitesse de cette réaction (l'ordre des réactions est de 1 dans les deux sens). Schématiquement, la réaction s'écrit : $\mathbf{B} = \mathbf{L} + \text{H}_2\text{O}$.

1) Ecrire le bilan de la réaction en utilisant des formules topologiques.

2) Seul le composé **B** absorbe à la longueur d'onde choisie pour les mesures.

On donne l'absorbance A mesurée en fonction du temps :

$t \text{ (min)}$	0	21	34	50	65	73	80	100	120	155	∞
A	0,178	0,155	0,142	0,130	0,119	0,113	0,110	0,098	0,091	0,079	0,048

a) Ecrire la loi de Beer-Lambert.

b) Ecrire la loi de vitesse de la concentration $[\mathbf{B}]$; intégrer cette équation et donner une relation entre $[\mathbf{B}]$, $[\mathbf{B}]_\infty$, $[\mathbf{B}]_0$, k_1 , k_{-1} et t .

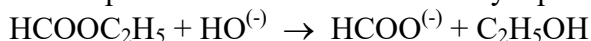
c) Déterminer la valeur numérique de $K = [\mathbf{L}]_\infty/[\mathbf{B}]_\infty$.

d) Trouver la relation entre A et le temps.

e) Utiliser les valeurs du tableau pour déterminer k_1 et k_{-1} .

C53) Saponification du méthanoate d'éthyle

On étudie la saponification du formiate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium à 25°C :



A $t = 0$, on dispose de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de soude et d'ester.

On effectue les mesures suivantes :

Temps t (en s)	0	180	240	300	360
[alcool] en mol.L^{-1} à t	0	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$

1) Montrer que la réaction est d'ordre global 2. Dans l'hypothèse la plus simple, quels sont les ordres partiels par rapport à chaque réactif ?

2) Calculer, en précisant les unités, la constante de vitesse à 25°C et le temps de demi-réaction.

C54) Méthode différentielle

On réalise l'étude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 en solution dans CCl_4 à $45^\circ C$.

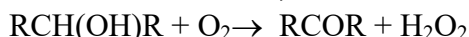
On a pu déterminer la vitesse v de la réaction en fonction de la concentration C en N_2O_5 :

$v \text{ (mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$
$C \text{ (mol.L}^{-1})$	2,33	1,50	1,11	0,64	0,37

- 1) Comment a-t-on déterminé la vitesse v ?
- 2) Déterminer graphiquement l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

C55) Méthode des vitesses initiales

En présence d'un initiateur I, un alcool secondaire est oxydé par le dioxygène en phase liquide selon :



L'étude expérimentale est réalisée à $100^\circ C$ en mesurant la vitesse initiale de réaction v_0 pour différentes concentrations en réactants et en initiateur I.

- 1) Pour des pressions en oxygène comprises entre 300 et 500 mm Hg, la vitesse v_0 ne varie pas. Que peut-on en conclure ?
- 2) La vitesse v_0 dépend de la concentration en initiateur :
Pour $P(O_2) = 400 \text{ mm Hg}$ et $[alcool]_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient les résultats suivants :

$[I] \text{ (mol.L}^{-1})$	0.015	0.030	0.060	0.090
$10^6 \cdot v_0 \text{ (mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	40.4	57.1	80.8	99.0

En déduire l'ordre de la réaction par rapport à l'initiateur.

- 3) Pour la même pression en dioxygène et pour $[I] = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse v_0 dépend de la concentration en alcool :

$[alcool] \text{ (mol.L}^{-1})$	2	4	6	8	10
$10^6 \cdot v_0 \text{ (mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	11.5	22.8	34.5	45.6	57.1

Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à l'alcool.

- 4) En déduire la valeur de la constante de vitesse.

C56) Décomposition de la phosphine

Par chauffage à $600^\circ C$, la phosphine se décompose selon : $4 PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6 H_2(g)$

Initialement la phosphine est pure et on suit l'évolution de la pression totale dans le réacteur en fonction du temps.

$t \text{ (s)}$	20	30	40	50	60	80	100	∞
$P \text{ (mm Hg)}$	625	670	705	735	760	800	825	875

- 1) Calculer la pression initiale P_0 .
- 2) La vitesse de disparition de la phosphine est du 1^{er} ordre ; établir la relation :
$$\ln((P_\infty - P_0)/(P_\infty - P)) = kt$$

où k désigne la constante de vitesse de la réaction de décomposition de 1 PH_3 .
- 3) Vérifier graphiquement cette relation et calculer la constante de vitesse.

C57) Loi d'Arrhénius

Pour la réaction $CH_3I + C_2H_5ONa \rightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$, on a établi les résultats expérimentaux suivants:

$T \text{ (}^\circ C)$	0	6	12	18	24	30
$10^5 \times k \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$	5.60	11.8	24.5	48.8	100	208

La réaction obéit-elle à la loi d'Arrhénius ? Si oui, précisez la valeur de l'énergie d'activation et celle du facteur pré-exponentiel A.

C58) Décroissance radioactive – L'âge du vin

L'âge de l'eau ou du vin est généralement déterminé par la mesure de la quantité d'isotope radioactif ${}^3_1\text{H}$ (tritium) qu'ils contiennent. Dans la nature, la quantité de tritium dans l'eau est à peu près constante car la décroissance radioactive, qui se produit avec un temps de demi-vie égal à 12,32 ans, est compensée par la formation de tritium dans la vapeur d'eau de la haute atmosphère, sous l'effet du rayonnement cosmique.

La réaction de formation n'a cependant pas lieu dans un récipient fermé et seule la réaction de désintégration du tritium (d'ordre 1) a lieu.

Depuis combien de temps est embouteillé un vin qui contient 20 % du tritium normalement présent dans l'eau ?

C59) Désintégration radioactive du radium

L'activité d'une quantité donnée de nucléide est le nombre de désintégrations spontanées que présente cette quantité par seconde. Pour des raisons historiques, cette activité se mesure souvent en Curie (Ci). Un Ci correspond à $3,7000 \times 10^{10}$ désintégrations par seconde.

Le Radium 226 se désintègre selon l'acte élémentaire : ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He} + \text{énergie}$

La constante de désintégration (constante de vitesse) de cette réaction est $\lambda = 1,355 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$

Soit $P(t)$ la population d'un échantillon de Radium 226 à la date t et P_0 la population à $t = 0$. Cette population évolue suivant la loi : $P(t) = P_0 \cdot e^{-\lambda t}$.

1) Retrouver la loi d'évolution précédente.

2) Evaluer l'activité d'un gramme de radium 226 en Curie. Quelle est la période T_{Ra} (ou demi-vie) du radium ?

Données : Masse molaire du radium 226 : $M_{226} = 226,025 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

C60) Détermination d'ordres partiels

On considère la réaction $\text{A} + 3 \text{B} \rightarrow 2 \text{C} + \text{D}$. On étudie la cinétique de cette réaction à température et volume constants. Les résultats de quatre expériences sont consignés dans le tableau suivant :

	exp. 1	exp. 2	exp. 3	exp. 4
[A] mol.L ⁻¹	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
[B] mol.L ⁻¹	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
d[D]/dt en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$

A l'aide de ces résultats, déterminer les ordres partiels par rapport à A et B. Calculer la constante de vitesse à la température de la réaction.

C61) Spectrophotométrie

On étudie l'oxydation d'un alcène A par le permanganate dilué MnO_4^- en milieu tamponné (pH = 6,8) à 25°C. L'équation incomplète et non équilibrée de la réaction s'écrit :



On suit grâce à un spectrophotomètre UV-visible la disparition de MnO_4^- en mesurant l'absorbance A_t à $\lambda = 526 \text{ nm}$. A cette longueur d'onde absorbent le permanganate ainsi que son produit de réduction noté MnO_n . On appelle ε_1 et ε_2 les deux coefficients d'extinction molaire et l la longueur de la cuve.

On travaille avec un large excès d'alcène vis-à-vis de MnO_4^- .

Expliquer pourquoi cette expérience permet de déterminer l'ordre partiel par rapport au permanganate.

Dans l'hypothèse d'un ordre 1, quelle fonction de A_t , A_0 , A_∞ doit-on tracer pour vérifier l'ordre de la réaction et pour déterminer la valeur de la constante apparente de vitesse ?

C62) Conductimétrie

Le chlorure de tertio-butyle que l'on notera RCl est hydrolysé par l'eau dans un mélange eau-acétone suivant une réaction de bilan :



La réaction est effectuée dans un mélange eau-acétone.

- 1) De quel réactif peut-on espérer déterminer l'ordre partiel dans ces conditions ?
- 2) Exprimer les conductivités $\gamma(t)$ et γ_∞ , conductivité courante et conductivité en fin de réaction (on suppose que la réaction est quantitative).
- 3) Que faut-il tracer pour vérifier que la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à RCl ? Vérifier l'hypothèse d'un ordre 1 et déterminer k à partir des données suivantes :

t (min)	1,00	2,00	3,00	5,00	∞
γ (mS.m ⁻¹)	0,92	1,50	1,92	2,48	2,90

C63) Cinétique d'une substitution nucléophile – temps de demi-réaction

- 1) Soit le temps de demi-réaction pour une réaction $\text{A} \longrightarrow \text{B}$. On suppose la réaction d'ordre n par rapport à A. Exprimer $t_{1/2}$ en fonction de la constante de vitesse k et de $[\text{A}]_0 = a$ pour $n = 0, 1$ ou 2 .

En solution dans l'éthanol, la potasse KOH est totalement dissociée. On étudie à 20°C sa réaction avec le 1-bromo-2-méthylpropane (noté RBr) qui conduit au 2-méthylpropan-1-ol (noté ROH) par substitution.

- 2) Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- 3) Une première expérience a pour conditions initiales : $[\text{RBr}]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On détermine $[\text{RBr}]$ à différents instants t :

t / min	0	10	20	30	40
$[\text{RBr}] / 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1,00	0,50	0,25	0,12	0,06

- a) Pourquoi utiliser des concentrations si différentes en réactifs ?
- b) Déterminer, à l'aide du tableau numérique, trois valeurs de $t_{1/2}$ en prenant différents instants pour origine. Cette réaction admet-elle un ordre ? Si oui, quel est-il et combien vaut la constante de vitesse apparente k_{app} ?

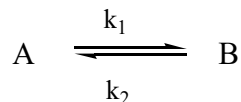
- 4) On recommence la même expérience avec les conditions initiales : $[\text{RBr}]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. On détermine $[\text{RBr}]$ à différents instants t :

t / min	0	10	20	30	40
$[\text{RBr}] / 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1,00	0,71	0,50	0,35	0,25

- a) Déterminer des valeurs de $t_{1/2}$ et en déduire éventuellement une constante apparente de vitesse k'_{app} .
- b) En déduire l'ordre partiel par rapport à HO^- .
- c) Donner la loi de vitesse générale. En déduire pourquoi cette substitution est qualifiée de "substitution nucléophile de type S_N2".

C64) Réactions opposées d'ordre 1

Soit la réaction :



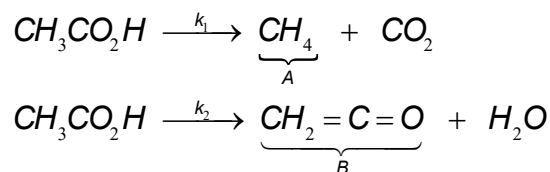
Les conditions initiales sont : $[A]_0 = a \text{ mol.L}^{-1}$ et $[B]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$.

On convient d'appeler **temps de demi-équilibre** $t_{1/2}$, le temps nécessaire pour que $[B]$ atteigne la valeur $[B]_{\text{éq}}/2$, c'est-à-dire la demi-concentration à l'équilibre.

- 1) Donner un exemple d'une telle réaction.
- 2) Calculer $t_{1/2}$ en fonction de k_1 et k_2 .
- 3) Que devient $t_{1/2}$ lorsque $k_1 \gg k_2$?

C65) Réactions simultanées

A 700°C , l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ subit deux réactions simultanées de décomposition thermique :



Ces réactions sont toutes deux d'ordre 1 et leur constantes de vitesse respectives sont, à cette température : $k_1 = 3,5 \text{ s}^{-1}$ et $k_2 = 4,5 \text{ s}^{-1}$.

- 1) Combien de temps faut-il pour que 90 % de l'acide acétique initialement présent soit décomposé ?
- 2) Quelles masses de méthane **A** et de cétène **B** se forme-t-il pour une masse $m = 100 \text{ g}$ d'acide acétique décomposé ?

Données : masses molaires atomiques / g.mol^{-1} : H : 1 ; C : 12 ; O : 16.

C66) Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

On étudie un substrat A qui peut subir les deux réactions parallèles suivantes, toutes deux réversibles :

$A = C$, constantes de vitesse k_1 dans le sens direct et k_{-1} dans le sens indirect.

$A = T$, constantes de vitesse k_2 dans le sens direct et k_{-2} dans le sens indirect.

Tous les ordres sont égaux à 1. Les constantes de vitesse ont les valeurs suivantes (en min^{-1}) :

$$k_1 = 1 \quad k_{-1} = 0,01 \quad k_2 = 0,1 \quad k_{-2} = 0,0005 = 5 \cdot 10^{-4}$$

1) Etablir les expressions de $d[A]/dt$, $d[C]/dt$ et $d[T]/dt$ en fonction des concentrations. L'intégration de ce système d'équations différentielles n'est pas demandée.

2) Détermination des valeurs approximatives des concentrations pour des temps faibles

a) Que deviennent les expressions de la question (1) au début de la réaction (c'est-à-dire peu de temps après l'instant initial ou pour des avancements petits par rapport aux avancements à l'équilibre), sachant qu'à l'instant initial : $[A]_0 = a$, $[C]_0 = 0$, $[T]_0 = 0$.

b) En déduire les expressions au début de la réaction de $[A]$, $[C]$ et $[T]$ en fonction du temps t et des constantes de vitesse k_1 et k_2 .

c) Calculer la valeur du rapport $[C]/[T]$.

d) Déterminer les valeurs approximatives de $[A]$, $[C]$ et $[T]$ à l'instant $t = 1 \text{ min}$.

e) Vérifier numériquement la validité des approximations réalisées à la question (a).

On dit que la réaction est sous contrôle cinétique entre $t = 0$ et $t = 1 \text{ min}$.

3) Détermination des valeurs des concentrations pour des temps élevés

On étudie maintenant la réaction au bout d'un temps très long et on considère donc que l'équilibre chimique est atteint : les concentrations sont notées avec l'indice e pour équilibre.

a) Calculer les rapports $[C]_e/[A]_e$ et $[T]_e/[A]_e$.

b) En déduire le rapport $[C]_e/[T]_e$ et les concentrations $[A]_e$, $[C]_e$ et $[T]_e$ à l'équilibre.

On dit que la réaction est sous contrôle thermodynamique.

4) Représenter l'allure de l'évolution des concentrations des trois espèces au cours du temps. Commenter ce qui se produit : aux temps faibles, aux temps intermédiaires et aux temps longs.

5) Dessiner le profil énergétique des deux réactions sur un même graphe.

C67) La cuisson des œufs en haut du Mont Blanc (Oral X)

Au niveau de la mer, il faut 3,0 min pour cuire un œuf (œuf mollet) dans l'eau bouillante.

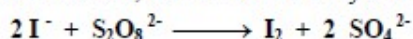
En haut du Mont Blanc, l'eau bout à 95,4°C.

Combien de temps nécessite la cuisson d'un œuf en haut du Mont Blanc ?

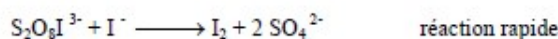
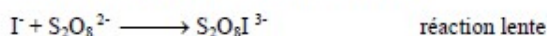
On donne l'énergie d'activation de la cuisson : $E_a = 453 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

C68) Etude cinétique par spectrophotométrie (Oral Centrale)

Exercice 2 En présence d'ions peroxydisulfate, les ions iodure s'oxydent selon :



Le mécanisme réactionnel peut être le suivant :



Protocole : préparer les huit solutions suivantes en faisant les dilutions nécessaires à partir des solutions mères. Se placer à la longueur d'onde de 400 nm. Dans une cuve, placer la solution mère d'iodure de potassium, faire le zéro optique du spectrophotomètre. Rincer la cuve, verser rapidement le bécher contenant l'iodure de potassium dans le bécher contenant le peroxydisulfate de potassium, agiter et déclencher le chronomètre. Placer la solution dans la cuve du spectrophotomètre et suivre l'évolution de l'absorbance avec le temps.

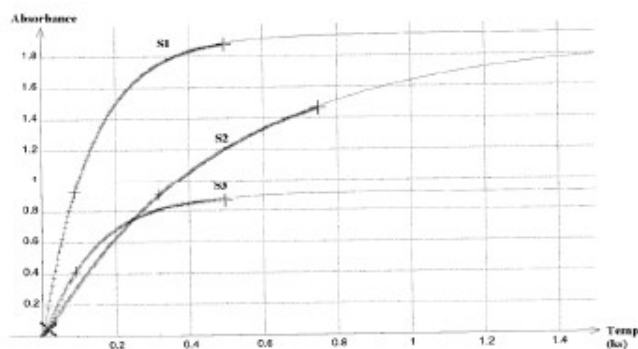
Solution	iodure de potassium	peroxydisulfate de potassium
S ₁	50 ml à 1 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹
S ₂	50 ml à 0,5 mol.L ⁻¹	20 ml à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹
S ₃	50 ml à 1 mol.L ⁻¹	20 ml à 5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
S ₄	50 ml à 0,5 mol.L ⁻¹	20 ml à 5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹

a) Le maximum d'absorption est à 350 nm. Pourquoi se placer à 400 nm ?

b) En précisant les hypothèses et approximations faites, proposer une loi de vitesse pour la réaction étudiée.

c) Comment exploiter les résultats des mesures $A = f(t)$ pour vérifier cette loi expérimentalement et déterminer k ?

d) Comment vérifier rapidement les résultats en exploitant les trois graphes ci-contre ?



Commentaires du candidat : il fallait exploiter les données de l'énoncé et tracer les courbes avec graph2D.

Lisibilité : l'échelle des absorbances va de 0 à 1,8.

C69) Etude cinétique de la mutarotation du glucose par polarimétrie (Oral CCP)

Le glucose est un mélange de α -D-glucose (noté α) et de β -D-glucose (noté β). On prépare une solution ne contenant que du α à la concentration C ; on suit l'évolution du pouvoir rotatoire θ (en degrés) en fonction du temps (en seconde) ; la cuve à une longueur de 2,00 dm.

On obtient la relation suivante : $\ln(\theta - \theta_\infty) = -0,00258 \times t + 3,07$ avec $\theta_\infty = 19^\circ$ (θ est en degré et t en min).

On connaît les pouvoirs rotatoires spécifiques : $[\alpha] = 112^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ et $[\beta] = 19^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$.

Déterminer :

- la concentration C de la solution (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- les proportions de α et de β à l'équilibre
- les constantes de vitesse des réactions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$.

C70)