

- 1) L'énergie d'activation de l'élimination est supérieure à l'énergie d'activation de la substitution
- 2) $(2P_i - P)^{-1} - P_i^{-1} = kt/RT$; $(2P_i - P)^{-1}$ en fonction de t est une droite de pente $k/RT = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ (mmHg)}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $k = 2,76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.
- 4) $E_a = 130,5$ et $E_a = 99,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta_r H^\circ = 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K(61) = 10,32$ et $K(71) = 14,27$
- 5) $k = k(a - x_e)^2/x_e$; $dx/dt = k(x_e - x)(a^2/x_e - x)$; $kt = \{x_e/(a^2 - x_e)^2\} \text{Ln}\{(a^2 x_e - x x_e^2)/(a^2 x_e - a^2 x)\}$
- 6) Pour l'expérience 1, on ne considère que le sens direct, alors $1/x - 1/a = kt$ avec $x = [I_2]$ et $k = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. De même pour la deuxième expérience (sens indirect seul à considérer), on a $2k't = 1/(b - 2x) - 1/b$ avec $k' = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. $K = 55,5$; les deux situations conduisent au même état d'équilibre : $H_1 : 0,394 \text{ mole } H_2$ et $I_2 : 0,0529 \text{ mole}$.
- 7) $\text{Ln}(a/(a-x)) = kt$ devient $\text{Ln}\{P_i/(3P_i - 2P)\} = kt$ d'où $k = 0,119 \text{ h}^{-1}$ et $t_{1/2} = 5\text{h}50\text{min}$.
- 8) $t_{1/3}$ varie comme $t_{1/2}$ avec la concentration initiale ; ordre 1 et $k = 0,23 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
- 9) $x/2 = 0,03 \text{ mole}$; $\text{Ln}(a/(a-x)) = kbt$; $k_{50} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ et $k_{25} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.
- 10) Ordre 1 ; $\text{Ln}(a/(a-y)) = kt$ avec $5(a-y) = 0,025V$ soit $kt = \text{Ln}(10,2/V)$; $k = 0,145 \text{ h}^{-1}$.
- 11) $dy/dz = k(b-y)/k'(b'-z)$; $k' \text{Ln}((b-y)/b) = k \text{Ln}((b'-z)/b')$; on veut $b(b'-z) = 0,1b'(b-y)$ avec $y \leq 0,1b$; on obtient $k' \geq 22,85k$.
- 12)
 1) $V = 2Dt$ et $[HO^-] = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (dégénérescence de l'ordre pour HO^-).
 a) En système fermé, on aurait $dC/dt = -k' \cdot C$ soit $dn/dt = -k' \cdot V \cdot C$. Le terme $-k' \cdot V \cdot C$ est donc la contribution de la réaction à la vitesse de variation de n. Il faut ajouter l'apport de matière (volume apporté pendant dt fois C_0) et on obtient $dn = -k'CVdt + DC_0dt = -k'ndt + DC_0dt$.
 On intègre en $n = \{DC_0/k'\} \cdot (1 - e^{-k't})$ et $C = \{C_0/2k't\} \cdot (1 - e^{-k't})$. Quand t tend vers l'infini, n tend vers DC_0/k' : l'apport de matière compense la disparition par réaction.
 2) Le volume de solution restant constant, le surplus est évacué avec le débit 2D.
 $dn = -k'CV_R dt + DC_0dt - 2DCdt$ avec $n = CV_R$; $dC/dt = -k'C + DC_0/V_R - 2DC/V_R$.
 dC/dt vaut 0 pour $C_l = DC_0/(k'V_R + 2D)$.
 On peut écrire cette dernière relation sous la forme $DC_0 = (k'V_R + 2D) \cdot C_l$ et on peut l'analyser ainsi : Le système atteint un état stationnaire de concentration pour lequel l'apport de matière en RCl compense ce qui est évacué par le trop-plein et ce qui disparaît par réaction.
 $d(C - C_l)/dt = -(k' + 2D/V_R)(C - C_l)$ qui s'intègre en $C - C_l = (C_1 - C_l) \cdot \exp\{-(DC_0(t - t_1)/V_R C_l)\}$.
- 13)
 a) La réaction étant d'ordre 1, on a, avec les notations usuelles $\text{Ln}\{a/(a-x)\} = kt$. On a $P_i = aRT$ et $P = (a+x)RT$; On élimine a et x et on obtient la relation $\text{Ln}\{P_i/(2P_i - P)\} = kt$.
 b) On en déduit $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 287°C et $t_{1/2} = 1\text{h}55\text{min}$.
 c) A 20°C , $k = 1,42 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1}$.
 d) $t_{0,01} = -\text{Ln}0,99/k = 2,24 \cdot 10^{12} \text{ ans}$. Le diazométhane est métastable.
- 14) $\text{Ln}(P_i/P_{N_2O_5}) = kt \rightarrow P_{N_2O_5} = 21860 \text{ pa}$; $P_{O_2} = (P_i - P_{N_2O_5})/2 = 2420 \text{ pa}$; à volume constant, l'établissement de l'équilibre ne modifie pas P_{O_2} , et on est ramené à la recherche du coefficient de dissociation, α , de N_2O_4 , sous une pression initiale de 4840 pa notée p_i , avec $p_{N_2O_4} + p_{NO_2} = (1+\alpha)p_i$.
 On obtient $\alpha^2/(1-\alpha) = 0,310$ d'où $\alpha = 0,42$ puis $p_{N_2O_4} = (1-\alpha)p_i = 2807 \text{ pa}$ et $p_{NO_2} = 2\alpha p_i = 4066 \text{ pa}$.
- 15) Les deux constantes sont égales, soit k. $2kt = \text{Ln}\{a/(a-2x)\} = \text{Ln}(\alpha_i/\alpha)$; $k = 7,22 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

16) $E = C \quad y = a(1-x) ; \text{Ln}\{(y_e-y)/y_e\} = -(k_1 + k_2)t = \text{Ln}\{(x-x_e)/(1-x_e)\}$ avec $x_e = 0,070$
 $a-y \quad y \quad k_1+k_2 = 0,03 \text{ min}^{-1}$ avec $K = k_1/k_2 = (1-x_e)/x_e = 13,3$
 $k_1 = 0,0021 \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 0,0281 \text{ min}^{-1}$. La réaction est catalysée par H^+ , les k_i dépendent du pH.

17) Soient $a-x$ et x les concentrations respectives d'acide et d'ester au cours du temps ; si la solution n'est pas trop diluée en acide, donc pour un temps de réaction suffisant, $\text{pH} = (\text{pKa} - \log x)/2$;
 $\text{dpH}/\text{dt} = (\text{dpH}/\text{dx}) \cdot (\text{dx}/\text{dt}) = (-1/4,6 \cdot x) \cdot k(a-x) \cdot x = -k(a-x)/4,6 = -a \cdot k/4,6$ pour des temps faibles, d'où k .

18) On a la même constante car l'atome d'iode est très lourd ;
 $(a+b+c)kt = -\text{Ln}\{(ab-ax-bx-cx)/ab\}$ avec $x = \gamma ab / (\gamma + b + c)$ d'où $(a+b+c)kt = -\text{Ln}\{(1-\gamma)(b+c)/(\gamma + b + c)\}$
On calcule $k = 1,254 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

19) $\text{Ln}\{a/(a-x)\} = kt = \text{Ln}(2P_i/(3P_i-2P))$; $k = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 510 \text{ s}$.

20) $A \rightarrow B + C \quad \text{Ln}(a/(a-x)) = kt$; On exprime α_i , α_{inf} et α courant ;
 $a-x \quad x \quad x \quad \text{on en déduit } x \cdot (\alpha_{\text{inf}} - \alpha) = a(\alpha - \alpha_i)$
alors $a-x = a \cdot (\alpha_{\text{inf}} - \alpha) / (\alpha_{\text{inf}} - \alpha_i)$ d'où $kt = \text{Ln}(\alpha_{\text{inf}} - \alpha_i) / (\alpha_{\text{inf}} - \alpha)$; $k = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

21) Pour t faible, on approxime la vitesse à la vitesse initiale, alors $[P] = k[A]^m[B]^n \cdot t$ d'où la relation demandée ; a) A est ici le propène ; $m-1 = 0$ donc $m = 1$. b) A est ici HCl, on cherche m sachant déjà que n vaut 1 (permutation des rôles) ; r est proportionnel à $[P]/[A]$ lui-même proportionnel à P_{HCl}^{m-1} ; on trace $\text{Ln}r$ en fonction de $\text{Ln}P_{\text{HCl}}$ et on trouve une droite de pente 1,87 ; on conclut $m = 3$ et $v = k \cdot [\text{propène}] \cdot [\text{HCl}]^3$.

22) $\text{Ln}(1-x/x_{\text{eq}}) = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t = \text{Ln}((A_{\text{eq}}-A)/(A_{\text{eq}}-A_i))$; $(k_1 + k_{-1}) = 0,256 \text{ min}^{-1}$.
 $k_{-1} = 0,057 \text{ min}^{-1}$ et $k_1 = 0,202 \text{ min}^{-1}$.
On calcule une vitesse et une affinité chimique initiales positives ($Q < K^\circ$).

23) $\text{Ln}(x/x_i) = -(k_1 + k_{-1})t$ avec $k_1/k_{-1} = B_1/A_1$.
On trouve $x = x_i \cdot \exp(-2k_1 h_{\text{inf}} \cdot t)$. $h_{\text{inf}} = 10^{-7}$; $k_1 = 1,39 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = 10^{14} \cdot k_{-1}$.

24) $\text{Ln}(P_{\text{inf}}/(2P_{\text{inf}} - 2P)) = k \cdot t$; $k = 3,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

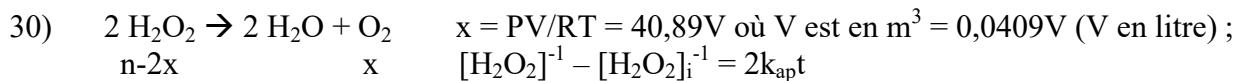
25) $\text{RCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. L'ordre 1 pour RCl est prévisible que l'on ait $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$.
On a donc $\text{Ln}(a/(a-x)) = kt = \text{Ln}(G_{\text{inf}}/(G_{\text{inf}} - G))$. Le tracé de $\text{Ln}(G_{\text{inf}}/(G_{\text{inf}} - G))$ en fonction de t est bien une droite (ordre 1 vérifié) et $k = 0,011 \text{ s}^{-1}$.
Les résultats cinétiques ne suffisent pas pour affirmer qu'on a une $\text{S}_{\text{N}}1$ car le nucléophile est le solvant pour lequel on a donc une dégénérescence de l'ordre.

26) On calcule $K = k/k_{-1} = 9$; $\text{dx}/\text{dt} = ka^2(1+8x^2/9 - 2x)$ soit $\text{dx}/\text{dt} = ak(x - 0,75)(x - 1,5)$
d'où $\text{akt} = (4/3) \cdot \text{Ln}((x - 1,5)/(2x - 1,5))$

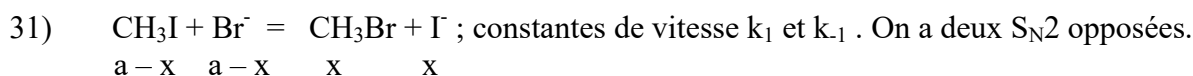
27) $10[\text{H}_2\text{O}_2]/5 = \text{VC}_1/2$; $k_{\text{obs}}t = \text{Ln}(V_0/V)$; $k_{\text{obs}} = 0,0020 \text{ s}^{-1}$.

28) $2A \rightarrow B \quad (a - 2x)^{-1} - a^{-1} = 2kt$ devient $(2P - P_i)^{-1} - P_i^{-1} = 2kt/RT$;
 $a-2x \quad x \quad (2P - P_i)^{-1}$ fonction de t est une droite de pente $p = 1,13 \cdot 10^{-7} \text{ pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
La réaction est bien d'ordre 2 et $k = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 0,270 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

29) a) $\lambda = 3,94 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Dans 1 g, $a = -\text{dn}/\text{dt} = \lambda n_0 = 0,2082$ d'où $n_0 = 5,28 \cdot 10^{10}$ noyaux ^{14}C par gramme. Dans 1 g, on a $5,02 \cdot 10^{22}$ atomes de carbone ; % en $^{14}\text{C} = 1,05 \cdot 10^{-10}$.
b) $n = a/\lambda = 0,1416/3,94 \cdot 10^{-12} = 3,59 \cdot 10^{10}$ noyaux ^{14}C par gramme avec $n = n_0 e^{-\lambda t}$ d'où $t = 3105 \text{ ans}$. c) $n = n_0 e^{-\lambda t}$ puis $\text{dn}/\text{dt} = \lambda n$.



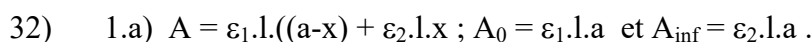
Soit V_{sol} le volume de la solution et V_{inf} le volume d' O_2 dégagé pour un temps infini, la relation se transforme en $(2V_{\text{inf}} - 2V)^{-1} - (2V_{\text{inf}})^{-1} = 2.0,0409.k_{\text{ap}}t/V_{\text{sol}}$; $(29,2 - 2V)^{-1}$ fonction de t est bien une droite, ce qui confirme l'ordre partiel 2, de pente $p = 2,45.10^{-4} \text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ d'où $k = 3.10^{-3} \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.



Pour t faible, la réaction inverse est négligeable et on a une réaction d'ordre 2 ; la pente mesurée est k_1 qui vaut donc $50 \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.

Pour t très grand, l'équilibre est atteint, $x_{\text{eq}} = 1,95.10^{-3} \text{mol}.\text{L}^{-1}$. $v_1 = v_{-1} \rightarrow k_{-1} = 14,5 \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.
 $K^\circ = 50/14,5 = 3,4$.

Si les informations de l'énoncé sont exactes, la plus grande réactivité dans le sens direct ne peut être due qu'à une plus grande nucléofugacité de I^- .



b) dégénérescence de l'ordre, seule $[\text{Cr}^{3+}]$ varie notablement. Si l'ordre est 1, on a $\text{Ln}\{a/(a-x)\} = k_{\text{ap}}.t$.

$A_{\text{inf}} - A = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1).l.(a-x)$ et $A_{\text{inf}} - A_0 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1).l.a$. D'où $\text{Ln}\{(A_{\text{inf}} - A)/(A_{\text{inf}} - A_0)\} = -k_{\text{ap}}.t$.

c) La régression linéaire donne $k_{\text{ap}} = 0,036 \text{min}^{-1}$.

2) $k_{\text{ap}} = k.b^\beta.h^\gamma$. On déduit γ de k_2/k_3 soit $\gamma = -1$ (**moins** 1). On déduit β de k_3/k_4 soit $\beta = 1$.

$k_{\text{ap}} = k.[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]/h = k.[\text{H}_2\text{Y}^{2-}].10^{-\text{pH}}$; $k = 1,2.10^{-6} \text{min}^{-1}$.

3) On peut conclure à un ordre global 3 si on remplace h par Ke/Oh . Ce sont bien 3 concentrations (et pas seulement une) qui ont une influence sur la vitesse.

33) 1) Sr est en $(\text{Kr}).5s^2$; le nucléide le plus abondant est Sr(88); pour information: Sr(88): 82,6% ; Sr(87): 7% ; Sr(86): 9,9% et Sr(84): 0,5%. Sr est un élément de la colonne 2 et l'ion le plus courant est Sr^{2+} . Pour la stabilité d'un ion **en solution aqueuse**, 2 phénomènes s'opposent : il est de plus en plus difficile d'arracher des électrons à Sr (endothermique) mais la solvation (hydratation) est d'autant plus forte (exothermique) que l'ion est petit et chargé.

2) a) $\text{Rb}(87; 37) \rightarrow \text{Sr}(87; 38) + e^-$ (il manque un neutrino ou un antineutrino).

$$\begin{matrix} N_1(0) & N_2(0) \\ N_1(t) & N_2(t) \end{matrix} \quad \text{avec } N_1(0) + N_2(0) = N_1(t) + N_2(t).$$

$N_1(t) = N_1(0).\exp(-k.t)$ avec $k = \text{Ln}2/T$; on en déduit $N_2(t) = N_1(0)(1 - e^{-kt}) + N_2(0)$; on obtient bien la relation demandée en remplaçant $N_1(0)$ par $N_1(t).e^{kt}$.

On trace l'isochrone $B = f(A)$; la pente (positive) est $p = (e^{kt} - 1)$ ce qui permet de déterminer t , l'âge de la roche; la valeur à l'origine fournit la composition isotopique de la roche.

34) $0,00708 \ll 0,133 \rightarrow$ à 100 min, la réaction inverse peut être négligée et on peut assimiler la vitesse moyenne à une vitesse initiale: $v_i = 0,00708/100 = k_1 . 0,182$ soit $k_1 = 3,9.10^{-4} \text{min}^{-1}$.

À l'équilibre, $v_1 = v_{-1}$ soit $k_1.(0,182 - 0,133) = k_{-1}.0,133$ d'où $k_{-1} = 1,44.10^{-4} \text{min}^{-1}$.

35) a) $dc/dt = d(\Delta c)/dt = k_1.(a_e + \Delta a).(b_e + \Delta b) - k_{-1}.(c_e + \Delta c)$; on néglige les termes du deuxième ordre, de plus $k_1.a_e.b_e - k_{-1}.c_e$ vaut 0 et enfin $\Delta a = \Delta b = -\Delta c$; on arrive bien à la relation demandée.

b) par intégration, $\Delta c = \Delta c_0.\exp(-k.t)$. c) On trace k en fonction de $(a_e + b_e)$: on obtient une droite de pente k_1 et de valeur à l'origine k_{-1} . d) Zn^{2+} étant en large excès, on peut considérer $(a_e + b_e) \# [\text{Zn}^{2+}]_i$.

Le tracé de k en fonction de $[\text{Zn}^{2+}]$ est bien une droite (ce qui valide les approximations utilisées) ; on trouve $k_{-1} = 3,0.10^4 \text{s}^{-1}$ et $k_1 = 6,2.10^6 \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$. $K^\circ = k_1/k_{-1} \# 210$.

36) 1) $\text{RBr} + \text{N}_3^- \rightarrow \text{RN}_3 + \text{Br}^-$. 2) L'ion azoture est en large excès et on peut écrire $v = k_{\text{app}}[\text{RBr}]^\alpha$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{N}_3^-]^\beta = k.C^\beta$. L'acide sulfurique transforme N_3^- en HN_3 ce qui a pour effet de stopper la réaction; on dose les Br^- formés selon $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}(s)$; on peut suivre le dosage par potentiométrie :

électrode d'argent (mesure) et ECS protégée par une allonge à KNO₃ (référence). Le dosage ne peut pas être suivi par conductimétrie car la forte concentration en ions apportés par l'acide sulfurique atténue la variation relative de conductivité au cours du dosage. HCl a un anion nucléophile et la précipitation d'AgCl rendrait moins important le saut de potentiel à l'équivalence.

3) Les substitutions nucléophiles sont habituellement d'ordre 1 par rapport au RX (!), on essaye donc $\alpha = 1$. $[Br^-]_f = [RBr]_i$ est proportionnelle à V_{inf} (ici 20 mL) et $[RBr]$ est proportionnelle à $V_{inf} - V$; dans l'hypothèse ordre 1, on a donc $\ln(20/(20 - V)) = k_{app}.t$.

Cette relation est bien vérifiée car $\ln(20/(20 - V)) = f(t)$ est une droite.

On conclut $\alpha = 1$ et on trouve k_{app} qui est la pente de la droite, soit $k_{app} = 7,3.10^{-5} s^{-1} = 4,4.10^{-3} min^{-1}$.

4) RBr réagit même en l'absence de N₃⁻ car il y a un autre nucléophile dans le système, c'est le méthanol qui réagit selon l'équation $RBr + 2 MeOH \rightarrow ROME + MeOH_2^+ + Br^-$. On a alors

$k_{app} = k.C^\beta + k_{MeOH}$ avec $k_{MeOH} = 10^{-5} s^{-1}$. On suppose $\beta = 1$ (S_N2) et on vérifie que $(k_{app} - k_{MeOH})/C$ est bien constant; c'est le cas donc $\beta = 1$ et $k = 6,4.10^{-4} mol^{-1}.L.s^{-1}$ (valeur moyenne).

Une méthode utilisant une régression linéaire étant plus précise, il est préférable de tracer

$\ln(k_{app} - k_{MeOH}) = f(\ln C)$, on attend une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

On trouve $\beta = 1$ et $k = 5,9.10^{-4} mol^{-1}.L.s^{-1}$.

Le rendement est $r = kC/k_{app} = 0,86$.

5) Le méthanol est un solvant protique qui encombre et désactive le nucléophile par liaison hydrogène; le DMF est aprotique, c'est un bon solvant pour les S_N2.

37) Sous contrôle cinétique, on obtient 60 % de para et 40 % d'ortho; donc $k_1/k_2 = 1,5$ (k_1 et k_2 étant, respectivement, les constantes de vitesse des réactions $T \rightarrow P$ et $T \rightarrow O$); 68 % de para et 32 % d'ortho sont les proportions à l'équilibre (sous contrôle thermodynamique); à l'équilibre, les vitesses sont nulles, soit $k_1[T]_\infty - k_{-1}[P]_\infty = 0$ et $k_2[T]_\infty - k_{-2}[O]_\infty = 0$.

En éliminant $[T]_\infty$, on obtient: $[O]_\infty/[P]_\infty = k_2k_{-1}/k_1k_{-2}$; $68/32 = k_{-1}/1,5k_{-2}$ et $k_{-1}/k_{-2} = 3,2$.

En fait, les vitesses doivent être de la forme: $v_1 = k_1[T][Cl^+]$ et $v_{-1} = k_{-1}[P][H^+]$, ce qui ne change rien pour la valeur des rapports k_1/k_2 et k_{-1}/k_{-2} .

38) a) $dC/dx = -(C_i - C_s)/e(t)$. b) On exprime le volume d'oxyde pour une section S de la couche d'oxyde au temps t, $V = S.e(t) = (m/M_M).V_m(MO)$ car la quantité m/M_M de métal oxydé est égale à la quantité d'oxyde formé, $V_m(MO)$ étant le volume molaire de l'oxyde.

On en déduit $m = S.e(t).M_M/V_m(MO) = S.e(t).d_M/\Delta$ soit par dérivation $dm = S.de(t).d_M/\Delta$.

c) De la loi de Fick, on déduit $dm = (C_i - C_s).D.S.dt/e(t) = S.de(t).d_M/\Delta$.

On en déduit $e.de = ((C_i - C_s).D.\Delta/d_M).dt$ qui s'intègre bien en $e(t) = k.t^{1/2}$ avec $k = (2(C_i - C_s).D.\Delta/d_M)^{1/2}$.

d) On effectue une régression linéaire de $10^6.e_i$ en fonction de $t^{1/2}$, on trouve bien des droites dont le terme constant est négligeable ce qui confirme le modèle utilisé.

$k_3 = 0,30.10^{-6} m.min^{-1/2}$; $k_2 = 1,24.10^{-6} m.min^{-1/2}$; $k_1 = 3,33.10^{-5} m.min^{-1/2}$.

39) a) (3): $4 BrO_3^- + 3 S_2O_3^{2-} + 3 H_2O \rightarrow 4 Br^- + 6 HSO_4^-$.

h est constant car l'acide est ajouté en large excès mais aussi parce que H₃O⁺ n'intervient pas dans le bilan global (3).

b) $[BrO_3^-] = C - x$ et $[Br^-] = C + x$. On trouve bien la relation demandée avec $a = 2C.k.h^2$.

c) On calcule $k = 174 mol^{-3}.L^3.min^{-1}$. $t_{1/2}$ correspond à $x = C/2$ soit $a.t_{1/2} = \ln 3$ soit $t_{1/2} = 4,39 min$.

d) $3d^{10} 4s^2 4p^5$. L'ion bromate est AX₃E autour de l'atome de brome, cet ion a donc la forme d'une pyramide à base triangulaire.

40)

1) Question originale car p = constante et le volume varie:

$$v = k \left(\frac{n}{V} \right)^2 = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad \text{avec } V = (n_0 + n)RT/p^\circ \quad \text{car } N_g = n + n + n_0 - n.$$

soit $-(n_0/n^2 + 1/n)dn = p^\circ k dt/RT$ d'où, $n_0/n - 1 + \ln(n_0/n) = p^\circ kt/RT$.

2) $V/V_0 = (n_0 + n)/2n_0 = 2/3$ si $n/n_0 = 1/3$ d'où $2 + \ln(3) = p^\circ kt_{2/3}/RT$.

41) 1) $b = 1$ et $k_{app} = k[Fe^{3+}]_0^a$ avec $k_{app} = \ln 2/t_{1/2} = 0,33 \text{ s}^{-1}$ et $k = 0,33 \text{ L}^a \cdot \text{mol}^{-a} \cdot \text{s}^{-1}$.

2) $v = 4k[Sn^{2+}]^{a+1} = -d[Sn^{2+}]/dt$; d'où, $[Sn^{2+}]^{-a} - [Sn^{2+}]_0^{-a} = 4kat$ et $t_{1/2} = \frac{2^a - 1}{4ka(C_0)^a}$; $a = 2$
 et $k = 0,33 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

42) 1) La première valeur de C_1 est C_0 et permet de calculer $V_1 = 0,25 \text{ L}$. On constate que $\ln C_1$ en fonction de t est une droite de pente négative ce qui correspond bien à une cinétique d'ordre 1. On trouve $k_1 = 0,167 \text{ min}^{-1}$ (opposé de la pente).

2) Le tracé de C_2 en fonction de t donne une droite, ce qui confirme l'ordre 0 par rapport à l'alcool pour son oxydation. On trouve $k_2 = 7,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (opposé de la pente).

3) Pendant dt , la quantité $-V_1 \cdot dC_1$ passe dans le sang et se répartit dans le volume V_2 ; on a donc $(dC_2)_{\text{transfert}} = -V_1 \cdot dC_1 / V_2$ avec $dC_1 = -k_1 \cdot C_1 \cdot dt$, d'où $(dC_2)_{\text{transfert}} = k_1 \cdot V_1 \cdot C_1 \cdot dt / V_2$. En tenant compte de l'oxydation, on a $dC_2/dt = k_1 \cdot V_1 \cdot C_1 / V_2 - k_2$ avec $C_1 = C_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$. Après intégration :

$C_2(t) = (V_1 \cdot C_0 / V_2) \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) - k_2 \cdot t$. On trouve $t_{\text{max}} = (1/k_1) \cdot \ln((V_1 \cdot k_1 \cdot C_0) / (k_2 \cdot V_2)) = 23,6 \text{ min}$ sachant que C_0 vaut $3,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On calcule $C_{2\text{max}} = 0,0203 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit un taux d'alcoolémie de $0,94 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: conduite interdite !

4) On constate sur le tableau 1, que pour $t = t_{\text{max}}$, la quasi totalité de l'alcool a traversé la paroi stomacale. Après cette date, seule l'oxydation de l'alcool intervient ce qui explique la pente négative ($-k_2$) dans le tracé de $C_2(t)$. Pour conduire, il faut que C_2 tombe à $0,0109 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui nécessite une durée $(0,0203 - 0,0109)/k_2 = 129,6 \text{ min}$ soit 153 min après la consommation (soit $2\text{h}33\text{min}$).

43) a) Si la réaction est quantitative, on a $b_e = c_e = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; par la loi d'action de masse, on en déduit $a_e = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on a bien $a_e \ll a_i$. b) A l'équilibre, $v_1 = v_2$ ce qui conduit à $K' = k_1/k_2$.

c) Soit x l'avancement volumique de la réaction, $D = a - a_e = a_i - x - a_e$ donc $x = a_i - a_e - D$; alors $b = b_i - x = b_i - a_i + a_e + D = b_e + D$ car $a_i - a_e = b_i - b_e (= x_e)$. De même, $c = x + c_i = c_i + a_i - a_e - D = c_e - D$ car $c_e - c_i = a_i - a_e (= x_e)$.

d) $dx/dt = -dD/dt = k_1 \cdot a \cdot b - k_2 \cdot c = k_1 \cdot (a_e + D) \cdot (b_e + D) - (k_1/K') \cdot (c_e - D)$ avec $k_1 \cdot a_e \cdot b_e = (k_1/K') \cdot c_e$. On arrive bien à la relation proposée avec $m = a_e + b_e + 1/K'$. On calcule $m = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les conditions de la question a).

e) $\{D \cdot (D + m)\}^{-1} = (1/m) \cdot (1/D - 1/(D + m))$.

On obtient après intégration, $\ln\{D/(D + m)\} = -k_1 m \cdot t + \ln\{D_i/(D_i + m)\}$. On trace $\ln\{D/(D + m)\}$ en fonction du temps, on obtient effectivement une droite, ce qui confirme les lois de vitesse; la pente de cette droite vaut $p = -0,0215 \text{ min}^{-1} = -k_1 \cdot m$; $k_1 = -p/m = 0,195 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ puis

$k_2 = k_1/K' = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ et enfin $k_2 = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

44) a) $dx/dt = k_1 \cdot ([A]_0 - x) - k_{-1} \cdot ([B]_0 + x)$ et à l'équilibre, $0 = k_1 \cdot ([A]_0 - x_e) - k_{-1} \cdot ([B]_0 + x_e)$; On effectue la différence membre à membre et on obtient $dx/dt = -(k_1 + k_{-1}) \cdot (x - x_e)$ soit

$dy/dt = -(k_1 + k_{-1})y$. On intègre en $y = y_0 \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1})t)$; $\tau = 1/(k_1 + k_{-1})$.

b) La concentration en C reste à peu près constante et on est ramené à la situation précédente en remplaçant k_1 par $k_1 \cdot [C]_0$; on a donc $\tau = 1/(k_1 \cdot [C]_0 + k_{-1})$. On transforme en $1/\tau = k_1 \cdot [C]_0 + k_{-1}$; donc le graphe donnant $1/\tau$ en fonction de $[C]_0$ devrait être une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine k_{-1} . Comme on affirme que ce n'est pas le cas, on peut conclure que la formation du complexe n'est pas une réaction élémentaire.

c) $dx/dt = k_2 \cdot [CS^*] - k_{-2} \cdot [CS]$ avec $K_1 = [CS^*] \cdot C^\circ / [S] \cdot [C]_0$; de plus la conservation de S implique $x = [CS] = [S]_0 - [S] - [CS^*]$; les deux dernières relations sont considérées comme deux équations dont les inconnues sont $[S]$ et $[CS^*]$. On calcule $[S] = ([S]_0 - x)/(1 + K_1 \cdot [C]_0 / C^\circ)$ puis $[CS^*]$ par K_1 . On remplace ensuite dans l'expression de dx/dt . On en déduit les expressions de k_{obs} et de A par identification à l'expression proposée :

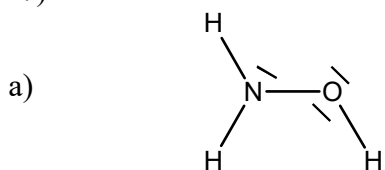
$$k_{\text{obs}} = k_2 + \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot [C]_0}{C^\circ + K_1 \cdot [C]_0} \quad A = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot [C]_0 \cdot [S]_0}{C^\circ + K_1 \cdot [C]_0}$$

$K = K_1 \cdot K_2 = K_1 \cdot k_2 / k_{-2} = 2,5 \cdot 10^3$.

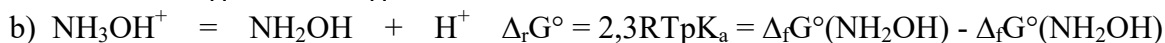
45) a) La réaction est d'ordre 2 par rapport à A. On a $1/(a - 2x) - 1/a = 2.k.t$. Avec $P_0 = aRT$ et $P = (a - x).RT$, on la transforme en $1/(2P - P_0) - 1/P_0 = 2kt/RT$.
 b) Attention aux unités : $k = 3,3.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et les pressions sont à exprimer en pascal.
 Pour $t = 510 \text{ s}$, on calcule $P = 0,712 \text{ bar}$. c) $t_{1/2} = 1/2ak = RT/2kP_0 = 375 \text{ s}$.

46) a) On exprime $d[B]/dt$ pour un instant quelconque et à l'équilibre et on retranche membre à membre. On obtient $\text{Ln}\{x_e/(x_e-x)\} = (k_1 + k_{-1}).t$. On exprime ensuite la loi de Biot pour $t = 0$, pour un temps quelconque et à l'équilibre. On exprime alors $(\theta - \theta_e)/(\theta_i - \theta_e)$ et on trouve que cela vaut $(x_e - x)/x_e$. On a donc bien la relation demandée. On trace $\text{Ln}(\theta - \theta_e)$ en fonction du temps. On obtient bien une droite, ce qui confirme les lois de vitesse des réactions directe et indirecte. La pente de cette droite, déterminée par régression linéaire, permet d'obtenir $(k_1 + k_{-1}) = 2,58.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
 b) En reprenant l'expression de θ_e , on trouve $x_e = 0,643$, puis $K^\circ = x_e/(1-x_e) = 1,80 = k_1/k_{-1}$. On en déduit $k_1 = 1,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k_{-1} = 0,92.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ces deux dernières valeurs dépendent de T et du pH alors que les valeurs de x_e et de K° ne dépendent que de la température.

47)



Le caractère basique est du à la présence de doublets non liants, en particulier celui de l'atome d'azote.



Car $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+) = 0$, comme son enthalpie standard de formation d'ailleurs.

À $T_1 = 298 \text{ K}$, $\text{p}K_a = 5,97$ soit $K_{a(T_1)} = 1,07.10^{-6}$.

$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_2\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en appliquant la loi de Van't Hoff, il vient avec $T_2 = 363 \text{ K}$, $\text{p}K_a(T_2) = 4,91$

c) $\text{pH} = 9,5$.

d) $A(t) = l.(\epsilon_B [B] + \epsilon_C [C])$; si on admet un ordre partiel de la propanone égal à 1,

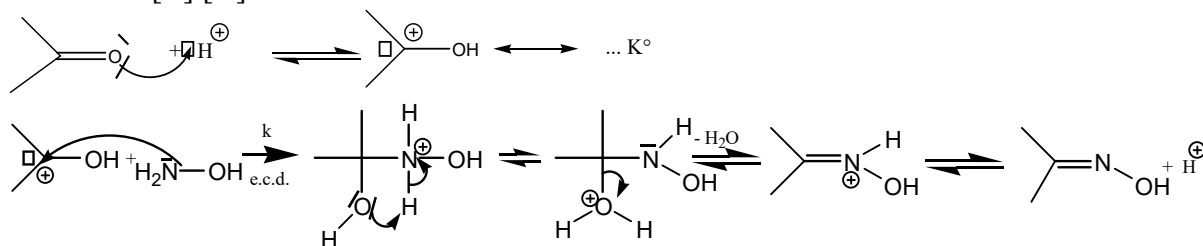
$v = -d[B]/dt = k_{\text{app}}[B]$ soit $[B] = b. \exp(-k_{\text{app}}.t)$ et $[C] = b(1 - \exp(-k_{\text{app}}.t))$

À $t = 2 \text{ h}$ $A = A_\infty = l.\epsilon_C.b$ soit $A(t) = A_\infty + l.b.\exp(-k_{\text{app}}.t)$.

On fait une régression linéaire sur $\text{Ln}(A - A_\infty) = f(t)$, on obtient effectivement un segment ce qui vérifie que l'ordre partiel est bien de 1 et $k_{\text{app}} = 1,16.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

b) Dans les deux cas, Y est en fort excès et sa concentration peut être considérée comme constante soit $k_{\text{app}} = k'.[Y]^n$, n étant l'ordre partiel de Y. Or $t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{app}}$ d'où $n = 1$.

soit $v = k'. [B].[Y]$



$v = k.K^\circ.h.[B].[Y]$.

48)

a) $C = C_0 \exp(-kt)$. b) $k = (\ln 3)/3 = 0,366 \text{ s}^{-1}$. c) $t_{1/2} = (\ln 2)/k = 1,89 \text{ s}$.

d) Si a est la concentration initiale en N_2O_5 et x l'avancement volumique, $P_0 = aRT$ et $P = (a - 1,5x)RT$.

On en déduit $k.t = \text{Ln}\{a/(a-x)\} = \text{Ln}\{3P_0/(5P_0 - 2P)\}$ soit $p = 1/2 p_0[5 - 3 \exp(-kt)]$.

e) $1/T' - 1/T = R \ln(k'/k)/Ea$ soit $T' = 434,5 \text{ K}$.

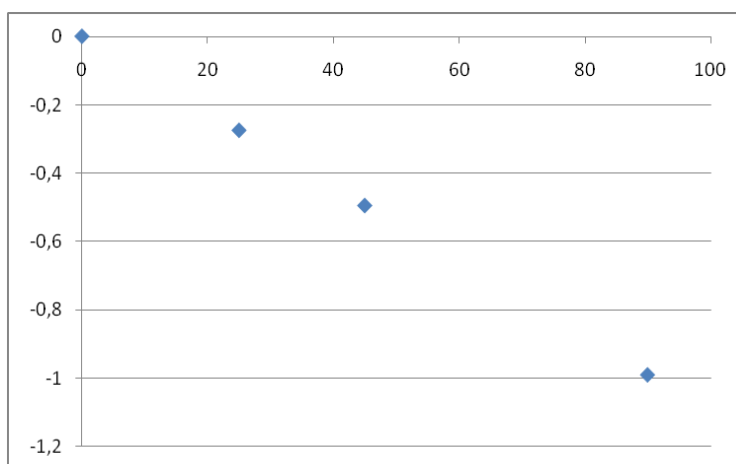
49)

a) Un bilan de matière donne : $\text{N}_2\text{O} : n_1 - n$, $\text{N}_2 : n$ et $\text{O}_2 : n/2$ donc $p_1 = n_1RT/V$ et $p = (n_1 + n/2)RT/V$;

d'où $p/p_1 = 1 + n/2n_1$ soit $n/n_1 = 2p/p_1 - 2$; or, $\text{Ln} [\text{N}_2\text{O}]/[\text{N}_2\text{O}]_1 = \text{Ln} (1 - n/n_1) = -kt$;

d'où $\text{Ln} (3 - 2p/p_1) = -kt$.

On trace $\text{Ln} (3 - 2p/p_1)$ en fonction de t :



On obtient bien une droite ce qui confirme l'ordre 1 par rapport à N_2O .

On obtient $k = 0,011 \text{ min}^{-1}$. b) $t_{1/2} = (\ln 2)/k = 6,30 \text{ min}$.

50)

a) L'élément brome est au nombre d'oxydation V dans l'ion bromate, -I dans l'ion bromure et zéro dans le dibrome. C'est une réaction au cours de laquelle des nombres d'oxydation varient, c'est donc une réaction d'oxydo-réduction et plus particulièrement une réaction d'amphotérisation.

b) a , b et c sont les ordres partiels respectifs de la réaction par rapport aux ions bromate, bromure et oxonium.

c) Les ions bromure et oxonium sont introduits en large excès par rapport aux ions bromate et leurs concentrations restent pratiquement constantes au cours de la réaction. On est en situation de dégénérescence de l'ordre et on a approximativement $v = k \cdot [\text{BrO}_3^-]^a \cdot [\text{Br}^-]^b \cdot h_i^c = k_{app} \cdot [\text{BrO}_3^-]^a$.

d) L'hypothèse $a = 1$ conduit à la relation $\text{Ln}(C_i/C) = k_{app} \cdot t$, relation vérifiée expérimentalement puisque que la courbe $\text{Ln } C$ en fonction du temps est une droite de pente négative (et valant $-k_{app}$).

e) On a $v_2/v_1 = (0,15/0,10)^b = 6,2/4,1$ d'où $b = 1$ et $v_3/v_1 = (0,20/0,10)^c = 16,4/4,1$ d'où $c = 2$.

La vitesse a pour expression $v = k \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Br}^-] \cdot h^2$.

f) On calcule la valeur moyenne de $v/\{[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Br}^-] \cdot h^2\}$ et on trouve $k = (41,1 \pm 0,2) \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

51)

a) Les concentrations sont uniformes car le réacteur est supposé parfaitement agité.

Pour la contribution de la réaction, on a $(1/v_i) \cdot dC_i/dt = w$ soit $(dC_i/dt)_{\text{réaction}} = v_i \cdot w$.

L'alimentation et l'évacuation contribuent à faire varier n_i dans le réacteur de $dn_i = F \cdot (C_{i,E} - C_{i,S}) \cdot dt$ soit une contribution $(dC_i/dt)_{\text{apport et évacuation}} = (C_{i,E} - C_{i,S}) \cdot F/V$.

$dC_i/dt = (dC_i/dt)_{\text{réaction}} + (dC_i/dt)_{\text{apport et évacuation}} = v_i \cdot w + (C_{i,E} - C_{i,S}) \cdot F/V$.

b) On a alors $dC_i/dt = 0$ et $C_{i,S} - C_{i,E} = v_i \cdot w \cdot \tau = v_i \cdot w \cdot V/F$.

c) On a évidemment $C_i = C_{i,S}$. On a donc $w = k \cdot [A_1] = k \cdot C_{1,S}$ et $v_1 = -1$. La relation précédente appliquée au constituant A_1 devient donc : $-k \cdot C_{1,S} + (C_{1,E} - C_{1,S}) \cdot F/V = 0$. On trouve des valeurs de k sensiblement constantes ce qui valide le modèle proposé : loi cinétique, état stationnaire atteint et réacteur parfaitement agité. $k = 1,40 \text{ min}^{-1}$.

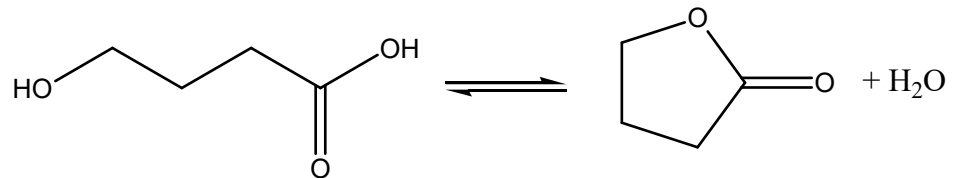
d.1) On a $C_{1,E}/C_{1,S} = 1 + k \cdot V/F = 1 + 1,40 \cdot 100/50 = 3,8$ soit $C_{1,S}/C_{1,E} = 0,26$ et un taux de transformation de 0,74 ou 74%.

d.2) Soit C_1' la concentration en sortie du premier réacteur et à l'entrée du deuxième réacteur, On a $C_{1,E}/C_1' = 1 + 1,40 \cdot 50/50 = 2,40$ puis $C_{1,S}/C_1' = 2,40$ où $C_{1,S}$ est la concentration en A_1 à la sortie du deuxième réacteur. On a donc $C_{1,E}/C_{1,S} = 2,40^2 = 5,76$ soit $C_{1,S}/C_{1,E} = 0,174$ et un taux de transformation de 0,826 ou 83%. Le taux de transformation est plus élevé avec deux réacteurs en série de même volume total qu'un seul réacteur.

52)

1) Bilan :

2a) $A = \varepsilon_B l [B]$.



2b) $-d[B]/dt = k_1[B] - k_{-1}[L] = k_1[B] - k_{-1}([B]_0 - [B]) = (k_1 + k_{-1})[B] - k_{-1}[B]_0$ ce qui s'intègre en :
 $[B] = k_{-1}[B]_0 / (k_1 + k_{-1}) + C \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$.

On a $[B]_\infty = k_{-1}[B]_0 / (k_1 + k_{-1})$ d'où $[B] = [B]_\infty + C \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$; on détermine la constante par les conditions initiales : $C = [B]_0 - [B]_\infty$ d'où $[B] = [B]_\infty + ([B]_0 - [B]_\infty) \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$.

2c) $K = [L]_\infty / [B]_\infty = ([B]_0 - [B]_\infty) / [B]_\infty = \varepsilon_B l ([B]_0 - [B]_\infty) / \varepsilon_B l [B]_\infty = (A_0 - A_\infty) / A_\infty = (0,178 - 0,048) / 0,048 = 2,71$. Par ailleurs, $K = k_1 / k_{-1}$.

2d) $[B]$ étant proportionnelle à l'absorbance A , la relation $[B] = [B]_\infty + ([B]_0 - [B]_\infty) \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$ conduit à $A = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$ soit $\ln[(A - A_\infty) / (A_0 - A_\infty)] = -(k_1 + k_{-1})t$.

2e) On trace $\ln[(A - A_\infty) / (A_0 - A_\infty)]$ en fonction du temps ; on trouve bien une droite ; la pente donne :
 $-(k_1 + k_{-1}) = -9,35 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ d'où $k_{-1} = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $k_1 = 6,81 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

53)

On a à tout instant $[\text{ester}] = [\text{HO}^-]$. Si l'ordre global vaut 2, on a $-d[\text{ester}]/dt = k \cdot [\text{ester}]^2$ qui s'intègre en $1/[\text{ester}] - 1/[\text{ester}]_i = k \cdot t$ avec $[\text{alcool}] + [\text{ester}] = [\text{ester}]_i$ soit $[\text{ester}] = 0,01 - [\text{alcool}]$.

On trace $1/(0,01 - [\text{alcool}])$ en fonction du temps. On obtient effectivement une droite (le point à 300s s'alignant mal par rapport aux autres), la réaction est bien d'ordre global 2. Dans l'hypothèse la plus simple, et la plus probable, l'ordre vaut 1 pour l'ester et 1 pour l'ion hydroxyde. La pente de la droite vaut $k = 0,194 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Temps de demi-réaction $t_{1/2} = 1/([\text{ester}]_i \cdot k) = 100/k = 515 \text{ s}$.

54)

On obtient la vitesse en dérivant la courbe donnant la concentration en fonction du temps ou en traçant la tangente à différents instants.

Si la réaction admet un ordre, on a $v = k \cdot C^\alpha$. On trace $\ln v$ en fonction de $\ln C$ et on obtient effectivement une droite dont la pente est $\alpha = 1$. L'ordonnée à l'origine est $\ln k = -7,386$. On en déduit $k = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

55)

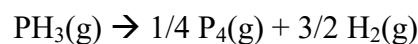
1) L'ordre initial par rapport à O_2 vaut 0 (ce qui n'implique pas que la réaction admet un ordre courant par rapport à O_2).

2) On a $v_0 = k \cdot [I]_0^\alpha \times [\text{alcool}]_0^\beta$. Si $[\text{alcool}]_0 = \text{constante}$, on a $\ln v_0 = \alpha \cdot \ln [I]_0 + \text{constante}$. Avec le tableau, on obtient $\ln v_0 = 0,500 \cdot \ln [I]_0 - 8,016$. On en déduit $\alpha = 1/2$.

3) On obtient cette fois $\ln v_0 = 0,996 \cdot \ln [\text{alcool}]_0 - 12,065$. On en déduit $\beta = 1$.

4) On calcule la valeur moyenne de k ou on trace v_0 en fonction de $[I]_0^{1/2} \times [\text{alcool}]$ pour obtenir une droite de pente k . On obtient $k = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$.

56)



Concentrations initiales	a	0	0
Concentrations courantes	a - x	x/4	1,5.x
Concentrations finales	0	a/4	1,5.a

1) $P_\infty = 7aRT/4 = 7P_0/4 \rightarrow P_0 = 4 P_\infty/7 = 500 \text{ mm Hg}$.

2) Si la réaction est du premier ordre, on a $\ln(a/(a-x)) = kt$. On remplace a et a - x en fonction de P et P_0 avec $P_0 = aRT$ et $P = (a + 0,75x) \cdot RT$. On obtient $a = P_0/RT$ et $a - x = (7P_0 - 4P)/RT = 4(P_\infty - P)/3RT$.

La relation $a = P_0/RT$ peut se transformer en $a = 4(P_\infty - P_0)/3RT$.

Si la réaction est d'ordre 1, on a donc bien $\ln\{(P_\infty - P_0)/(P_\infty - P)\} = kt$.

3) Le tracé de $\ln(P_\infty - P)$ en fonction du temps donne bien une droite de pente négative valant $-k$. On obtient $k = 0,020 \text{ s}^{-1}$.

57)

Si la réaction obéit à la loi d'Arrhénius, on a $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ et $\ln k = \ln A - E_a/RT$. On trace $\ln k$ en fonction de $1/T$, si on obtient une droite, c'est que la réaction vérifie la loi d'Arrhénius. On obtient effectivement une droite qui permet d'obtenir $E_a = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $A = 2,6 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

58)

La décroissance radioactive est d'ordre 1. On a donc $n = n_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$; $n = 0,2 \cdot n_0$ pour $t = (-\ln 0,2)/\lambda$ avec le temps de demi-vie $T = \ln 2/\lambda$. Donc $n = 0,2 \cdot n_0$ pour $t = -(T \cdot \ln 0,2)/\ln 2 = 28,6$ ans.

59)

1) L'unité de λ indique bien que la désintégration est d'ordre 1. $dn/dt = -\lambda \cdot n$ s'intègre en $n = n_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$ ou $P(t) = P_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$.

2) Activité $a = \lambda \cdot n$ où n est le nombre d'atomes de radium dans un gramme de radium soit $n = 6,02 \cdot 10^{23}/226$. On calcule $a = 3,61 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde, soit 0,975 Ci.

Ce dernier calcul est formel car il suppose que l'échantillon ne contient que du radium alors qu'une partie s'est désintégrée. $T = \ln 2/\lambda = 5,11 \cdot 10^{10} \text{ s} = 1621$ ans.

60)

On pose $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$. On exprime v_2/v_1 pour déterminer α et v_1/v_4 pour déterminer $\alpha + \beta$. On obtient $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^1$. La moyenne de k sur les 4 expériences donne $k = 4,0 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

61)

La réaction n'a en fait rien d'élémentaire et n'est pas équilibrée. On peut quand même travailler. La vitesse dépend *a priori* du pH et des concentrations de l'acène et du permanganate. Ici, pH est fixé et on utilise un large excès d'alcène, donc la vitesse ne dépend que de $[\text{MnO}_4^-]$. On suppose un ordre 1 pour le permanganate dans cette réaction. Avec les notations habituelles, on a alors $\ln(a/(a-x)) = kt$ expression dans laquelle k est une constante apparente de vitesse.

D'après la loi de Beer-Lambert, $A_0 = \epsilon_1 l a$; $A = \epsilon_1 l (a-x) + \epsilon_2 l x$; $A_\infty = \epsilon_2 l a$.

Pour avoir une grandeur proportionnelle à a , il faut exprimer $A_\infty - A_0$.

Pour avoir une grandeur proportionnelle à $a-x$, il faut exprimer $A_\infty - A$.

$\ln(a/(a-x)) = kt = \ln\{(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A)\}$. Il faut donc tracer $\ln\{(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A)\}$ ou $\ln(A_\infty - A)$ en fonction du temps pour vérifier l'ordre partiel 1 par rapport au permanganate.

62)

1) On a un large excès d'eau donc seul l'ordre partiel par rapport à l'acétone peut être déterminé.

2) Soit a la concentration initiale en RCl et x l'avancement volumique de la réaction au temps t .

On a $\gamma(t) = x \cdot (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$ et $\gamma_\infty = a \cdot (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$.

3) Si la réaction est d'ordre 1 par rapport à RCl, on a $\ln\{a/(a-x)\} = k \cdot t = \ln\{\gamma_\infty/(\gamma_\infty - \gamma(t))\}$. On trace donc $\ln\{\gamma_\infty/(\gamma_\infty - \gamma(t))\}$ en fonction de t , on obtient bien une droite d'équation $Y = 0,389X - 0,038$. La réaction est bien d'ordre 1 par rapport à RCl et $k = 0,389 \text{ min}^{-1}$.

63)

1) Si $n = 0$, $t_{1/2} = a/2k$; Si $n = 1$, $t_{1/2} = \ln 2/k$ et si $n = 2$, $t_{1/2} = 1/ak$.

2) $\text{RBr} + \text{HO}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$.

3) a) On travaille en situation de dégénérescence de l'ordre de sorte que seule $[\text{RBr}]$ varie notablement. Alors $v = -d[\text{RBr}]/dt = k \cdot [\text{RBr}]^p \cdot [\text{HO}^-]^q = k_{\text{app}} \cdot [\text{RBr}]^p$ avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{HO}^-]^q$.

b) Si on part de $t = 0$, $t_{1/2} = 10 \text{ min}$; Si on part de $t = 10 \text{ min}$, $t_{1/2} = 20 - 10 = 10 \text{ min}$; Si on part de $t = 30 \text{ min}$, $t_{1/2} = 40 - 30 = 10 \text{ min}$. On constate que $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale, ce qui implique $p = 1$. On a $t_{1/2} = \ln 2/k_{\text{app}} \rightarrow k_{\text{app}1} = \ln 2/t_{1/2} = 0,069 \text{ min}^{-1}$.

4) a) HO^- est toujours en large excès. On passe de 1,00 à 0,50 en 20 min, on passe de 0,71 à 0,35 en 20 min et de 0,50 à 0,25 en 20 min. Donc $t_{1/2} = 20 \text{ min} = \ln 2/k_{\text{app}2} \rightarrow k_{\text{app}2} = 0,693/20 = 0,035 \text{ min}^{-1}$.

b) $k_{\text{app}2}/k_{\text{app}1} = \{[\text{HO}^-]_2/[\text{HO}^-]_1\}^q$ soit $1/2 = 1/2^q \rightarrow q = 1$.

c) On a $v = -d[\text{RBr}]/dt = k \cdot [\text{RBr}] \cdot [\text{HO}^-]$. La réaction est élémentaire, ce qu'on ne peut pas deviner. Elle est donc bimoléculaire, d'où l'appellation « substitution nucléophile bimoléculaire ».

64)

1) L'équilibre céto-énolique ou l'isomérisation photochimique d'un alcène mais ces exemples sont inconnus en début de PCSI.

2) On pose $[B] = x$ et $[B]_{eq} = x_e$. Alors $dx/dt = k_1.(a - x) - k_2.x$; pour l'équilibre atteint, cette relation devient $0 = k_1.(a - x_e) - k_2.x_e$.

La différence membre à membre entre ces relations donne $d(x - x_e)/dt = - (k_1 + k_2).(x - x_e)$ qui s'intègre en $\ln\{x_e/(x_e - x)\} = (k_1 + k_2).t$. Le temps $t_{1/2}$ correspond à $x = x_e/2$; on obtient $t_{1/2} = \ln 2/(k_1 + k_2)$.

3) Si $k_1 \gg k_2$, on retrouve $t_{1/2} = \ln 2/k_1$, c'est normale car seule la réaction dans le sens direct est à prendre en compte.

65)

1) On désigne l'acide acétique par AH. On a $[AH] = [AH]_0.e^{-(k_1 + k_2).t}$. 90% décomposé correspond à 10% de AH restant soit $[AH] = 0,1.[AH]_0$. On calcule $t = t_{0,9} = 0,29$ s.

2) On a $v_2/v_1 = k_2.[AH]/k_1.[AH] = k_2/k_1 = n(B)/n(A) = 4,5/3,5$.

Une masse de 100 g d'acide décomposé correspond à 1,667 mol = $n(A) + n(B)$. On en déduit $n(B) = 0,94$ mol et $n(A) = 0,73$ mol. On calcule $M_A = 16$ g.mol⁻¹ et $M_B = 42$ g.mol⁻¹ puis $m_A = 11,7$ g et $m_B = 39,4$ g.

66)

1) $d[A]/dt = - (k_1 + k_2).[A] + k_{-1}.[C] + k_{-2}.[T]$; $d[C]/dt = k_1.[A] - k_{-1}.[C]$ et $d[T]/dt = k_2.[A] - k_{-2}.[T]$.

2) a) On néglige alors les réactions inverses.

On a approximativement : $d[A]/dt = - (k_1 + k_2).[A]$; $d[C]/dt = k_1.[A]$ et $d[T]/dt = k_2.[A]$.

b) On a alors $[A] = a.exp\{-(k_1 + k_2).t\}$; alors $d[C]/dt = k_1.a.exp\{-(k_1 + k_2).t\}$ s'intègre en $[C] = (a.k_1/(k_1 + k_2)) \times \{1 - e^{-(k_1 + k_2).t}\}$ et de même, $[T] = (a.k_2/(k_1 + k_2)) \times \{1 - e^{-(k_1 + k_2).t}\}$.

c) On a, tant que les réactions inverses sont négligeables, $[C]/[T] = k_1/k_2 = 10$.

d) Pour $t = 1$ min, $[A] = 0,33a$; $[C] = 0,61a$ et $[T] = 0,06a$.

e) Pour $t = 1$ min, $k_{-1}[C] = 0,61.10^{-2}a \ll k_1[A] = 0,33a$ et $k_{-2}[T] = 3.10^{-5}a \ll k_2[A] = 0,033a$: les vitesses dans le sens indirect sont bien négligeables par rapport aux vitesses dans le sens direct.

3) a) Les équilibres correspondent à $v_1 = v_{-1}$ et $v_2 = v_{-2}$.

→ $[C]_e/[A]_e = k_1/k_{-1} = K_1 = 100$ et $[T]_e/[A]_e = k_2/k_{-2} = K_2 = 200$.

b) $[C]_e/[T]_e = 100/200 = 0,5$. $[A]_e + [C]_e + [T]_e = a$ → $[A]_e.(1 + K_1 + K_2) = a$ soit $[A]_e = 3,32.10^{-3}a$.

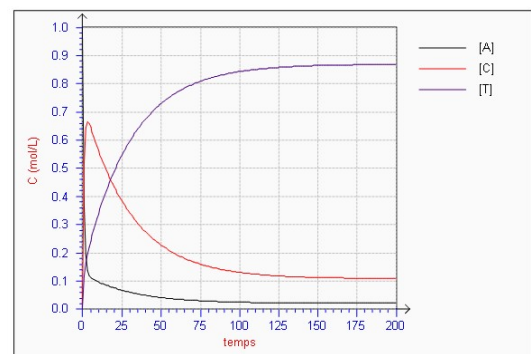
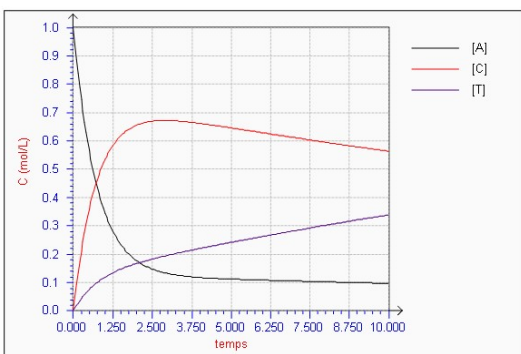
On en déduit $[C]_e = 0,332a$ et $[T]_e = 0,664a$.

4) La réponse est donnée avec des valeurs différentes pour les constantes de vitesse, mais les allures restent les mêmes.

$A = C$, $k_1 = 1$ min⁻¹, $k_{-1} = 0,2$ min⁻¹ et $A = T$, $k_1 = 0,2$ min⁻¹, $k_{-1} = 0,005$ min⁻¹. $K_1^\circ = 5$ et $K_2^\circ = 40$.

Au bout de 2,5 minutes, C est formé majoritairement avec un rendement de 70% environ.

Au bout de 200 minutes, T est obtenu majoritairement avec un rendement de 90% environ.



Au début, C est majoritaire par rapport à T et éventuellement par rapport à A car il est formé plus vite que T. On arrive ensuite à un équilibre $A = C$ qui est progressivement déplacé par la formation de T qui est plus stable que C. Pour des temps longs, T devient majoritaire.

Si on travaille dans des conditions où C est obtenu majoritairement, on dit que la réaction est sous contrôle cinétique. Pour ce faire, on a stoppé la réaction et isolé les composés suffisamment tôt.

Si on a laissé la réaction se dérouler pendant longtemps, on obtient T majoritairement parce que T est le composé le plus stable. La réaction est alors sous contrôle thermodynamique.

C est appelé produit cinétique car il est formé plus vite. T est appelé produit thermodynamique car il est plus stable.

5) Supposons les réactions élémentaires, on a alors passage par un seul maximum énergétique. L'énergie potentielle d'activation est plus faible pour la formation de C car il est formé plus vite. On place par contre T plus bas que C car T est plus stable.

67)

Partie 2: oeuf mollet = 3 minutes dans l'eau bouillante

On suppose que k vérifie la loi d'Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{k(373)}{k(368,4)} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{368,4} \right)} = \frac{k(\text{mer})}{k(\text{Blanc})}$$

On suppose une réaction d'ordre 1 pour la cuisson:

$$t_{\text{cuisin}} = \frac{\ln \alpha}{k} \Rightarrow t_{\text{cuisin}}(\text{Blanc}) = t_{\text{cuisin}}(\text{mer}) \times \frac{k(\text{mer})}{k(\text{Blanc})}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

$$[A]_0 = \frac{[A]}{\alpha}$$

$$t_{\text{cuisin}}(\text{Blanc}) = 3 \times e^{-\frac{45310^3}{8,314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{368,4} \right)} = \underline{\underline{19,35 \text{ minutes}}}$$

68)

a) A dépasserait 2.

$$b) v = k[I^-]^x [S_2O_8^{2-}]^y$$

$[I^-]_0 \gg [S_2O_8^{2-}]_0$: dégénérescence

$$c) = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^y$$

de l'ordre

Hyp $\beta = 1$: $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 e^{-k_{app} t} = C_0 - x$

$$[I_2] = x = [S_2O_8^{2-}]_0 (1 - e^{-k_{app} t})$$

$$A = \epsilon l [I_2] = \epsilon l [S_2O_8^{2-}]_0 (1 - e^{-k_{app} t})$$

La suite ...

On relève $A_\infty = \varepsilon l (S_2 O_2^{2-})_0$ graphiquement
 On a $A = A_\infty (1 - e^{-k_{app} t}) \Rightarrow e^{-k_{app} t} = 1 - \frac{A}{A_\infty}$

On trace $\ln\left(\frac{A_\infty - A}{A_\infty}\right) = \beta |t|$: droite de pente $-k_{app}$

Deux expériences : $\begin{cases} k_{app1} = k ([I^-]_{01})^\alpha \\ k_{app2} = k ([I^-]_{02})^\alpha \end{cases}$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{k_{app1}}{k_{app2}}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[I^-]_{01}}{[I^-]_{02}}\right) \Rightarrow \alpha$$

c) Si l'ordre est bien 1 par rapport à $S_2 O_8^{2-}$: $t_{1/2}$ ne doit pas dépendre de $(S_2 O_8^{2-})_0$ (quand $[I^-]_0$ identiques).

On vérifie avec les exp 1 et 3 :

$$S_1 : A_{\infty 1} = 1,9 \quad t_{1/2} = t_{A=0,95} = 0,1 \text{ ks} \approx 100 \text{ s}$$

$$t_{1/2}(S_3) = t_{1/2}(S_1) = 0,1 \text{ ks} \Rightarrow \text{ordre } \beta = 1 \text{ valide}$$

Si $\beta = 1$: $k_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$

$A_{\infty 2} = 1,9 = A_{\infty 1}$ car $(S_2 O_8^{2-})_0$ identiques

$$k_{1/2} = 0,3 \text{ ks} = 300 \text{ s}$$

$$\text{donc } \frac{k_{app1}}{k_{app2}} = \frac{k_{1/2}(2)}{k_{1/2}(1)} = 3$$

$$= \left(\frac{[I^-]_{01}}{[I^-]_{02}}\right)^\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{\ln 3}{\ln\left(\frac{2}{1}\right)} = 1,6$$

accord expérimental très moyen

69)

Pour déterminer la concentration C de la solution (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), on utilise le pouvoir rotatoire initial : $\ln(\theta_0 - \theta_\infty) = 3,07$ d'où $\theta_0 = 40,5^\circ$; puis, la loi de Biot s'écrit :

$$C = \theta_0 / [\alpha]L = 40,5 / (112 \times 2) = 0,181 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

La loi de Biot est additive d'où :

$$\theta_\infty = [\alpha]LC_\alpha + [\beta]LC_\beta = LC([\alpha]x_\alpha + [\beta]x_\beta) = LC([\alpha] - [\beta])x_\alpha + [\beta]LC$$

d'où $x_\alpha = 0,36$ et $x_\beta = 0,64$ à l'équilibre.

En appelant k la constante de vitesse de la réaction $\alpha \rightarrow \beta$ et k' celle de la réaction inverse $\beta \rightarrow \alpha$, la loi de disparition de α s'écrit :

$$-dC_\alpha/dt = kC_\alpha - k'C_\beta \text{ or } C_\beta = C - C_\alpha \text{ d'où } -dC_\alpha/dt = (k + k')C_\alpha - k'C$$

qui s'intègre en :

$$C_\alpha = k'C / (k + k') + kC \exp[-(k + k')t] / (k + k') ;$$

on voit que :

$$(C_\alpha)_{\text{eq}} = k'C / (k + k') \text{ soit } k' / (k + k') = 0,36.$$

Comme $\theta = [\alpha]LC_\alpha + [\beta]LC_\beta = [\alpha]LC_\alpha + [\beta]L(C - C_\alpha) = ([\alpha] - [\beta])LC_\alpha + [\beta]LC$
 donc θ est de la forme :

$$\theta = aC_\alpha + b \text{ avec } a = ([\alpha] - [\beta])L \text{ et } b = [\beta]LC$$

Finalement :

$$\theta = a \{ k'C + kC \exp[-(k + k')t] \} / (k + k') + b \text{ d'où } \theta_\infty = ak'C / (k + k') + b$$

et :

$$\theta = akC \exp[-(k + k')t] + \theta_\infty$$

ou encore :

$$\ln (\theta - \theta_{\infty}) = \ln (akC) - (k + k')t$$

d'où :

$$k + k' = 0,00258 \text{ min}^{-1} \text{ soit } k = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ et } k' = 9,29 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

70)