

M1)

$v = -d[M]/dt = v_a + k_p \cdot [M] \cdot \Sigma[R_j^\circ]$. Il faut exprimer $\Sigma[R_j^\circ]$.

AEQS à I° $\rightarrow v_f(R_1^\circ) = v_a = 2k_d[A]$. En sommant les A.E.Q.S. sur les radicaux et en négligeant $[R_k^\circ]$ devant $\Sigma[R_j^\circ]$, ceci pour tout k, on trouve $\Sigma[R_j^\circ] = (v_a/k_t)^{1/2}$.

$v = -d[M]/dt = v_a + k_p \cdot [M] \cdot (2k_d[A]/k_t)^{1/2} \approx k_p \cdot [M] \cdot (2k_d[A]/k_t)^{1/2}$ si les chaînes sont longues.

M2)

$v_1 - v_2 + v_3 = 0$; $v_2 - v_3 - 2v_4 = 0$ d'où $v_1 = 2v_4$ soit $[ClO_3]_t^2 = k_1[O_3][Cl_2]/2k_4$.

$v = (v_1 + v_2 + v_3)/2 = v_1 + v_3 = k_1[O_3][Cl_2] + (k_3(k_1/2k_4)^{1/2}) \cdot [O_3]^{3/2}[Cl_2]^{1/2}$.

M3)
$$v = v_3 = \frac{k_2 k_3 (k_1/k_4)^{1/2} [Br_2]^{3/2} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_2 [HBr]}$$

M4)
$$v = d[C]/dt = k[AH^+][B] = k_{exp}[A_{total}][B_{total}] \text{ avec } k_{exp} = \frac{khKa'}{(Ka+h)(Ka'+h)}$$

k_{exp} est maximal pour pH égal à la demi-somme des pKa, valeur de pH à laquelle chacune des espèces réactives est minoritaire mais où le produit de leurs concentrations est maximal.

M5)

$v = k_2[S][E]/K_M = k_2[S][E]_0/(K_M + [S])$; $k_2[E]_0$ est la vitesse maximale car quand [S] augmente trop, toutes les molécules d'enzyme sont complexées et la vitesse ne peut plus augmenter.

On trace $1/v$ en fonction de $1/[S]$ (valeurs initiales), on obtient bien une droite $Y = 99,8.X + 6700$

On en déduit $k_2[E]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_M = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

M6) a)

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_5 [Fe^{3+}]^2 [I^-]^2}{k_2 k_4 [Fe^{2+}] + k_2 k_5 [Fe^{3+}]}$$

La réaction n'admet pas d'ordre, elle admet par contre un ordre global initial 3 si $[Fe^{2+}]_i = 0$: ordre partiel 1 pour Fe^{3+} et ordre partiel 2 pour I^- . La vitesse initiale est alors de la forme

$v = k \cdot [Fe^{3+}][I^-]^2$ avec $k = k_1 \cdot k_3/k_2$.

b) Le tableau permet effectivement de calculer pour k des valeurs très proches confirmant ainsi la loi cinétique initiale. On obtient $k = 8,85 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en prenant une valeur moyenne.

M7) $v = (v_1 - v_2)/2 = v_3 = k_1 k_3 [N_2O_5]/(k_2 + 2k_3)$; avec $k_3 \ll k_2$, $E_a = E_1 + E_3 - E_2$.

M8)

a) La réaction est d'ordre 1 pour N_2O_5 . b) $k = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

c) On trouve $v = 2v_2 = 2k_1 k_2 [N_2O_5]/(k_1 + k_2)$. On retrouve bien l'ordre 1 pour N_2O_5 .

M9)

Fe^{2+} n'est pas un catalyseur car il est consommé.

$v_2 = v_3$ puis $v_1 = v_4$; $v = v_1 + 2v_2 = k_1 k_4^{-1} [H_2O_2] (k_4 [Fe^{2+}] + 2k_2 [H_2O_2])$

M10)

$d(S)/dt = k_1 \cdot (k_i/k_r)^{1/2} (\text{propène}) \cdot (Br_2)^{1/2}$

$d(A)/dt = \{k_3 k_4 (k_i/k_r)^{1/2} (\text{propène}) (Br_2)^{3/2}\} / (k_4 (Br_2) + k_3)$.

Le radical allylique est stabilisé par délocalisation électronique et le bilan enthalpique de l'addition est plus favorable.

M11)

a) (1) est l'initiation et (2) le transfert (on crée H° porteur de chaîne), (3), (4) et (5) sont les étapes de propagation d'une réaction en chaîne ouverte et (6) est un bilan correspondant à une terminaison de chaîne, elle ne peut pas être élémentaire avec un coefficient stœchiométrique demi-entier.

c) On trouve finalement $2v_2 + 2v_3 = v_6$ d'où $[H^\circ]$ puis $v = 4k_2k_3I_0[O_2]/(k'_6 - 2k_3[O_2])$; la réaction n'admet pas d'ordre sauf pour les faibles pressions de O_2 . e) On a explosion.

M12)

a) a) $v = k_1[NO_2NH_2]$ b) $v = k_3K_2[NO_2NH_2][H_3O^+]$ c) $v = k_5K_4[NO_2NH_2]/[H_3O^+]$

b) C'est c) qui convient avec $k = k_5K_4$.

c) La vitesse augmente avec $[HO^-]$ alors que cet ion n'intervient pas dans le bilan, c'est bien un catalyseur. En fait, la première étape est en concurrence avec $NO_2NH_2 + HO^- = NO_2NH^- + H_2O$, cet équilibre étant prépondérant en milieu suffisamment basique.

d) Ordre 1 apparent et $k't = \ln(a/(a-x)) = \ln(P_{inf}/(P_{inf}-P))$; la relation est bien vérifiée graphiquement; $k' = 0,037 \text{ min}^{-1}$ et $t_{1/2} = 19 \text{ min}$.

e) On trace $\log(t_{1/2})$ en fonction de pH, on attend une droite de pente -1 .

M13)

$C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_6 + CO$ d'après les propagations (3 et 4) alors que 1 est l'initiation et 2 le transfert.

$v_2 = 2v_1$ d'où $[RO^\circ]$; $v_1 = v_5$ d'où $[C_2H_5^\circ]$;

$v = v_2 + v_4 = 2v_1 + v_4 = 2k_1[ROOR] + k_4(k_1/k_5)^{1/2}[ROOR]^{1/2}[RCHO]$.

M14)

1) $v_a = (k_2KK_z/K_e)[RH][HO^-]$ et $v_b = k_z[RH][Z]$. 2) $v_b = [RH] \cdot (k_z[Z] + k_{OH}[HO^-] + k_{H_2O})$

3) $v_a = k_2K_r[RH]/h$ donc $v/[RH]$ est constant à pH fixé

$v_b/[RH] = k_zC/(1+h/K_z) + k_{OH}K_e/h + k_{H_2O}$ on obtient une droite de pente $k_z/(1+h/K_z)$

M15) a) $v = \frac{kK_1[HNO_3]^2[C_6H_6]}{[NO_3^-]}$ b) $v = \frac{kK_1[HNO_3]^2}{[NO_3^-]}$ c) $v = \frac{kK_1K_2[HNO_3]^2[C_6H_6]}{[H_2O][NO_3^-]}$

M16)

$v = kK[NO]^2[O_2]$ (expression utilisable seulement si $[NO] \gg [N_2O_2]$);

$RT^2 \cdot d \ln(kK)/dT = \Delta_r H_a^\circ + RT + \Delta_r H^\circ$; le premier terme est l'enthalpie standard d'activation de la deuxième étape et le dernier terme est l'enthalpie standard de l'équilibre; il faut que l'équilibre soit suffisamment exothermique pour que la diminution de K, quand T augmente, l'emporte sur l'augmentation de k.

M17)

a) B est le carbanion $(CH_3)_2C^-CHO$ stabilisé par les effets $-I$ et $-M$ du groupement $-CHO$; la charge est principalement portée par l'atome d'oxygène.

b) L'ordre 0 pour le diiode indique que celui-ci intervient **après** l'étape C.D. Donc 1 est l'étape C.D.; on trouve alors $v = k_1k_2[A][HO^-][I_2]/(k_{-1}+k_2[I_2])$; il faut de plus que k_{-1} soit petit devant $k_2[I_2]$ pour retrouver la loi de vitesse expérimentale. On a alors $k = k_1$.

M18)

a) $v_1 = v_4$ permet d'obtenir $[X^\circ]$; on peut alors exprimer $v = v_1 + v_3$; on obtient $v = k_{obs} \cdot [P]$ avec $k_{obs} = k_1 + k_3(k_1[P]/k_4)^{1/2}$.

b) Pour vérifier cette loi de vitesse, on trace k_{obs} en fonction de $[P]^{1/2}$, on obtient bien une droite, ce qui confirme le mécanisme, la pente de cette droite vaut $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ et son ordonnée à l'origine vaut $2,44 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. On en déduit $k_1 = 2,44 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $k_3 = 2000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

M19)

On retrouve les résultats si (1) est l'étape C.D, ce qui revient à dire que l'atome d'oxygène est un intermédiaire réactionnel auquel on peut appliquer l'AEQS (ce qui ne surprend pas pour un atome dont la couche électronique périphérique n'est pas saturée).

On a alors $v = 2v_2 = \{2k_1k_2[O_3]^2\}/\{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]\}$ et on retrouve bien les deux cas limites.

M20)

L'A.E.Q.S. est applicable à B dès lors que la première étape est C.D. ; il faut pour cela que k_1 soit petit devant k_2 ; on peut donc l'appliquer à d, e et f.

M21)

a) Les intermédiaires réactionnels sont le radical méthyle, le radical éthyle et l'atome d'hydrogène (qui est aussi radicalaire). Les étapes (3) et (4) représentent la boucle de propagation. Le bilan principal correspond à cette boucle, les radicaux éthyle et H étant consommés et régénérés : $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$.

Un bilan secondaire : $2 C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + 2 CH_4$.

b) Les AEQS aux radicaux permettent d'obtenir les relations $v_3 = v_4$ et $v_1 = v_5$ d'où $[C_2H_5^\circ]$.

On a $v = v_1 + v_2 + v_4 - v_5 = v_2 + v_4 = 2v_1 + v_3$ soit $v = 2k_1[\text{éthane}] + k_3(k_1[\text{éthane}]/k_5)^{1/2}$.

M22)

a) On a un mécanisme radicalaire en chaîne. La boucle de propagation est constituée par les étapes (3) et (4) dont la somme donne le bilan principal : $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$; le bilan secondaire consomme O_2 lors de l'initiation, produit H_2O_2 par l'étape (2) et produit C_2H_6 lors de la rupture ; on peut proposer : $2 CH_3CHO + O_2 \rightarrow C_2H_6 + 2 CO + H_2O_2$. (1) est l'initiation, (2) est un transfert et (5) est la terminaison.

b) On applique l'A.E.Q.S. aux radicaux, on déduit $v_1 = v_5$ d'où $[CH_3^\circ]$; $v = v_1 + v_2 + v_4 = 2v_1 + v_4$

On obtient $v = 2k_1[CH_3CHO][O_2] + k_4(k_1/k_5)^{1/2}[O_2]^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}$.

M23)

1) (2) et (3) constituent la boucle de propagation ce qui correspond au bilan principal $C_2H_5CHO \rightarrow CO + C_2H_6$; (1) est l'initiation, (x) et (y) sont des transferts.

2) La somme des AEQS aboutit à $v_1 = v_4$ soit $[C_2H_5^\circ] = (\phi I_a/k_4)^{1/2}$; $v_d(\text{propanal}) = v_1 + v_y + v_3$

soit $v = 2v_1 + v_3 = 2\phi I_a + k_3(\phi I_a/k_4)^{1/2}[C_2H_5CHO]$; seul le deuxième subsiste si la chaîne est longue.

3) $\lambda = k_3[C_2H_5CHO]/(4k_4\phi I_a)^{1/2}$; 4) $\Phi = 2\phi(1+\lambda) \approx 2\phi\lambda$ si la chaîne est longue.

5) $2 C_2H_5CHO \rightarrow 2 CO + C_4H_{10} + H_2$.

M24)

a) $v = k_1.k_2.[A]^2/(k_2 + k_{-1}[A])$; b) $-d[A]/dt = v_1 + v_{-1} = v_2$ (AEQS) = $d[B]/dt$

c) et d) à faible P, $v = k_1[A]^2$ et $E_a = E_1$ à forte P, $v = k_1k_2[A]/k_{-1}$ et $E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$.

e) Dans ce cas, v_1 est équivalent à v_{-1} , la différence entre les deux étant de l'ordre de v_2 .

$v = k_1k_2[A]/k_{-1}$ ou $v = k_2K_1.[A]$ avec $K_1 = k_1/k_{-1}$. Dans ce cas, l'AEQS n'est évidemment plus applicable.

M25)

1) $dx/dt = k_1(a-x) - k_{-1}x$; $dx/dt = 0$ pour $x = x_e$.

2) $d(x-x_e)/dt = -(k_1 + k_{-1})(x-x_e)$ d'où $\ln(x_e-x)/x_e = -(k_1 + k_{-1}).t = \ln\{([A]-[A]_e)/([A]_0-[A]_e)\}$

3.a) On trace $\ln\{([A]-[A]_e)/([A]_0-[A]_e)\}$ en fonction du temps ou on effectue une régression linéaire. On obtient bien une droite. La pente de la droite est $p = k_1 + k_{-1} = 9,1.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

On a de plus $k_1/k_{-1} = x_e/(a-x_e) = (178-48)/48 = 2,708$.

3.b) On en déduit $k_1 = 6,65.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $k_{-1} = 2,45.10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Ce sont des constantes apparentes car elles dépendent de la concentration de l'acide fort puisque celui-ci est catalyseur.

3.c) On dose un prélèvement par la soude (après trempe et dilution) ; pH métrie ; on dose l'acide fort puis l'acide faible restant, c'est $V_{e2} - V_{e1}$ qui compte.

Une méthode plus simple : on dose toujours un même volume d'échantillon prélevé, le dosage à

$t = 0$, donnant un volume V_0 , constituant un dosage à blanc de l'acide chlorhydrique. On dose au virage de la phénolphthaléine et on enlève V_0 aux volumes de virage des échantillons suivants.

4) $E_a = 30,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Réaction athermique, donc K° ne varie pas, avec $K^\circ = k_1/k_{-1}$ (ça marche aussi avec les constantes apparentes puisque le catalyseur intervient de la même manière dans les deux sens) ; donc k_{-1} est aussi multipliée par 1,5.

M26)

1) La vitesse de formation des ions sulfate est égale à la vitesse de formation de l'acide sulfurique.

$v = k_2.[A].[H^+] = k_1k_2[HSO_3^-][H_2O_2][H^+]/(k_{-1} + k_2[H^+])$

- 2) k_2h est de l'ordre de 10^{-11} , petit devant k_{-1} ; on a bien l'expression proposée avec $k = k_1k_2/k_{-1}$.
- 3.a) l'AEQS fait que $-d[\text{HSO}_3^-]/dt = v = k.h. [\text{HSO}_3^-]^2$ car on a les proportions stœchiométriques pour les deux principaux réactifs. On intègre en $1/X - 1/X_i = k.h.t = k'.t$ où $X = [\text{HSO}_3^-]$. Des mélanges 1 et 2, on détermine des valeurs presque identiques pour k' , ce qui confirme l'ordre apparent 2; on trouve en effet $k' = 41,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le premier mélange et $k' = 41,0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le deuxième mélange. la valeur moyenne est $k' = 41,3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
- 3.b) Seule X varie notablement; la comparaison des mélanges 3 et 4 montre qu'on a bien l'ordre 1 pour HSO_3^- . On a donc l'ordre 1 pour H_2O_2 puisque la somme de leurs ordres vaut 2.

On peut écrire $-dX/dt = k''.X$ avec $k'' = k.[\text{H}_2\text{O}_2].h$ a priori; Pour 4 et 5, le rapport des $t_{1/2}$ est l'inverse du rapport des k'' ; ce rapport conduit bien à l'ordre 1 pour H^+ . Le mécanisme proposé est donc compatibles avec les valeurs expérimentales.

3.c) On calcule k à partir de k' (3.a) ou à partir de k'' (3.b); on trouve à peu près la même valeur ce qui permet de conclure $k = 2,6 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

M27)

a) $v = v_2$; $[\text{S}] + [(\text{CS})] + [\text{P}] = [\text{S}]_i$ devient $[\text{S}]_i - [\text{P}] = [(\text{CS})] + K_d$. $[(\text{CS})]/C_i$ puis $[(\text{CS})] = C_i \cdot ([\text{S}]_i - [\text{P}]) / (K_d + C_i)$; on a donc $\lambda = k_2 \cdot C_i / (K_d + C_i)$.

b) Par intégration, $\text{Ln}([\text{S}]_i / ([\text{S}]_i - [\text{P}])) = \lambda \cdot t$. λ est donc la pente de la droite $\text{Ln}([\text{S}]_i / ([\text{S}]_i - [\text{P}])) = f(t)$.

c) La courbe λ en fonction de C_i présente une pente à l'origine de k_2/K_d et tend asymptotiquement vers k_2 . λ n'augmente pas indéfiniment quand C_i augmente: il existe une valeur de C_i au delà de laquelle l'ajout de catalyseur ne modifie pratiquement plus la vitesse. d) On aura $1/k_2$ comme valeur à l'origine K_d/k_2 comme pente. e) $\lambda = k_2 - K_d \cdot \lambda / C_i$; on aura une droite de pente $(-K_d)$ et de valeur k_2 à l'origine. La méthode e) est plus précise car elle permet une détermination indépendante de k_2 et de K_d . f) La valeur à l'origine correspond à la réaction non catalysée dont la vitesse n'est pas négligeable devant celle de la réaction catalysée; on a alors $v = \lambda \cdot ([\text{S}]_i - [\text{P}]) + k \cdot [\text{S}]$ où le deuxième terme correspond à la réaction non catalysée; en négligeant $[(\text{CS})]$, on a $[\text{S}] = [\text{S}]_i - [\text{P}]$ d'où $v = \lambda_{\text{app}} \cdot ([\text{S}]_i - [\text{P}])$ avec $\lambda_{\text{app}} = \lambda + k$ et $k = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On calcule les vrais valeurs de λ à partir des valeurs de λ_{app} du tableau et on procède par la méthode du e); on trouve $k_2 = 66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $K_d = 6,5 \cdot 10^{-3}$.

M28)

1) On intègre en $2 \cdot ([\text{O}_2]_i^{1/2} - [\text{O}_2]^{1/2}) = k_{\text{exp}} \cdot t$. On trace $2 \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$ en fonction du temps; on trouve effectivement une droite et on en déduit $k_{\text{exp}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$.

2) les AEQS conduisent à $v_1 = v_4$ et $v_2 = v_3 + v_4 \neq v_3$ soit $v_1 \cdot v_3 = v_2 \cdot v_4$ d'où $[\text{Cu}^+] = (k_1 \cdot k_3)^{1/2} \cdot (k_2 \cdot k_4)^{-1/2} \cdot [\text{HAsc}^-] \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]^{-1/2}$. $v = v_2$ prend bien la forme proposée avec $k' = (k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 / k_4)^{1/2}$. 3) $[\text{HAsc}^-] = [\text{HAsc}]_{\text{total}} \cdot K_1 / (K_1 + h)$ et $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} / (1 + K_{\text{Cu}} \cdot [\text{HAsc}^-])$; on trouve $k_{\text{exp}} = N/D$ avec $N = k' \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} \cdot [\text{HAsc}]_{\text{total}}$ et $D = 1 + h/K_1 + K_{\text{Cu}} \cdot [\text{HAsc}]_{\text{total}}$.

On vérifiera qu'à pH constant et $[\text{HAsc}]_{\text{total}}$ constante, la courbe $k_{\text{exp}} = f([\text{Cu}^{2+}])$ est une droite.

On vérifiera qu'à pH constant et $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}}$ constante, la courbe $1/k_{\text{exp}} = g(1/[\text{HAsc}]_{\text{total}})$ est une droite.

M29)

Pour le premier mécanisme, la somme des AEQS aux radicaux conduit à $v_1 = v_4$ soit $[\text{Cl}^\circ] = (k_1 \cdot [\text{Cl}_2] / k_4)^{1/2}$. L'AEQS appliquée à COCl° conduit à $v_2 - v_{-2} - v_3 + v_{-3} = 0$ ce qui permet d'exprimer $[\text{COCl}^\circ]$ en fonction de $[\text{Cl}^\circ]$ notamment puis en fonction des concentrations des espèces stables.

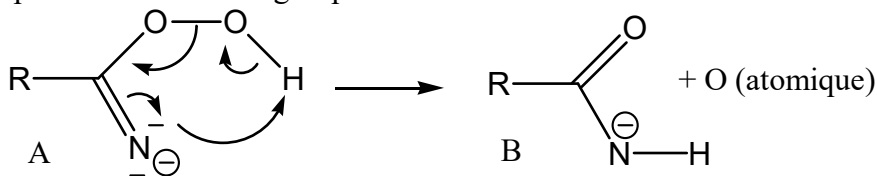
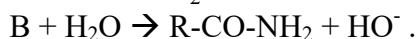
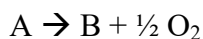
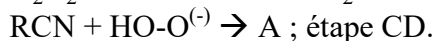
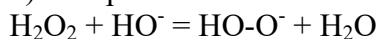
$v = d[\text{COCl}_2]/dt = v_3 - v_{-3}$; on réduit les deux termes au même dénominateur et on trouve finalement $v = \{k_2 \cdot k_3 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{CO}] - k_{-2} \cdot k_{-3} \cdot [\text{COCl}_2]\} \cdot (k_1 \cdot [\text{Cl}_2] / k_4)^{1/2} / \{k_3 \cdot [\text{Cl}_2] + k_{-2}\}$. Pour le deuxième mécanisme, il suffit de reprendre l'expression de v en remplaçant $k_2 \cdot [\text{CO}]$ par $k_2 \cdot [\text{Cl}_2]$ et $k_3 \cdot [\text{Cl}_2]$ par $k_3 \cdot [\text{CO}]$; on obtient donc effectivement la même loi de vitesse. On peut peut-être différencier les deux mécanismes par une méthode spectroscopique, la RPE notamment, les deux radicaux ne donnant pas le même signal.

M30)

1) H_2O_2 est métastable (dismutation quantitative mais lente), c'est un oxydant fort ($E^\circ = 1,77\text{V}$ dans le couple $\text{H}_2\text{O}_2/2 \text{H}_2\text{O}$) et il est faiblement acide.

2) $\text{RCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{RCONH}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

3) L'étape CD est la fixation du nucléophile HO-O⁽⁻⁾ sur le groupe nitrile.



Deux atomes d'oxygène se recombinaient pour donner O₂ .

La vitesse s'exprime par $v = k \cdot [\text{HOO}^-] \cdot [\text{RCN}]$ et prend bien l'expression indiquée si on applique la LAM à l'équilibre acido-basique.

M31)

1) a) On est en situation de dégénérescence de l'ordre car l'alcène est en large excès. Le tracé de $\ln[\text{Br}_2]$ en fonction du temps donne bien une droite ce qui confirme l'ordre 1 pour Br₂ . On calcule un temps de demi-réaction voisin de 50 min. b) On voit que $t_{1/2}$ est divisé par 2 quand [Alc]_i double, ce qui correspond à un ordre 1 pour l'alcène ($t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{app}}$ avec $k_{\text{app}} = k_1 \cdot [\text{Alc}]_i$) .

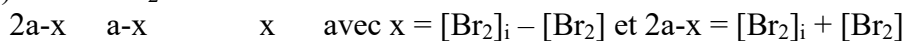
On calcule $k_1 = 0,45 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. c) On trouve $v = v_1 = K \cdot k_a \cdot [\text{Alc}] \cdot [\text{Br}_2]$, soit $k_1 = K \cdot k_a$.

2) a) On est toujours en situation de dégénérescence de l'ordre mais cette fois, c'est $1/[\text{Br}_2]$ qui est une grandeur affine du temps ce qui confirme l'ordre 2 pour Br₂ . On voit que $t_{1/2}$ est divisé par 2 (passant de 70s environ à 35s) quand [Alc]_i double, ce qui correspond à un ordre 1 pour l'alcène .

($k_{\text{app}} = k_2 \cdot [\text{Alc}]_i$ et $t_{1/2} = \{k_2 \cdot [\text{Alc}]_i \cdot [\text{Br}_2]_i\}^{-1}$) .

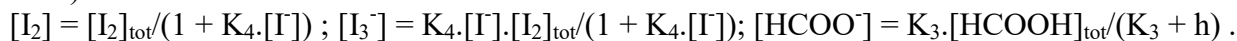
On calcule $k_2 = 11,9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. c) $v = v_2 = K \cdot k_b \cdot [\text{Alc}] \cdot [\text{Br}_2]^2$, soit $k_2 = K \cdot k_b$.

3) Alc + Br₂ → dibromoalcane



$v = v_1 + v_2 = k_1 \cdot [\text{Alc}] \cdot [\text{Br}_2] + k_2 \cdot [\text{Alc}] \cdot [\text{Br}_2]^2 \rightarrow v / \{[\text{Br}_2] \cdot ([\text{Br}_2]_i + [\text{Br}_2])\} = k_1 + k_2 \cdot [\text{Br}_2]$. On trace donc $v / \{[\text{Br}_2] \cdot ([\text{Br}_2]_i + [\text{Br}_2])\}$ en fonction de [Br₂], on obtient une droite de pente k₂ et de valeur k₁ à l'origine. On trouve $k_1 = 0,39 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ et $k_2 = 10 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. On a bien une droite mais la correspondance avec les valeurs trouvées précédemment n'est pas excellente.

M32)



1) $v = -d[\text{I}_2]_{\text{tot}}/dt = v_1 + v_2$; en utilisant les relations ci-dessus, on arrive bien à une expression de k_{obs} que l'on peut écrire sous la forme : $k_{\text{obs}} \cdot (1 + K_4 \cdot [\text{I}]) = k_1 \cdot K_3 / (K_3 + h) + [k_2 \cdot K_4 \cdot K_3 / (K_3 + h)] \cdot [\text{I}]$. On constate que k_{obs} augmente si pH augmente (si h diminue) ce qui est normal car l'espèce réactive est HCOO⁻ alors que HCOOH est inerte d'après l'énoncé.

2) A pH = 7, la relation peut être approximée par $k_{\text{obs}} \cdot (1 + K_4 \cdot [\text{I}]) = k_1 + k_2 \cdot K_4 \cdot [\text{I}]$. On trace $k_{\text{obs}} \cdot (1 + K_4 \cdot [\text{I}])$ en fonction de [I] : la valeur à l'origine donne k₁ soit $k_1 = 0,050 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; la pente correspond à k₂ · K₄ ; on en déduit $k_2 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. I₂ est beaucoup plus réactif que I₃⁻ .

M33)

1) a) M est un intermédiaire de collision apportant l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison Cl-Cl lors de l'initiation (étape (1)) et récupérant l'énergie libérée lors de la formation de la liaison Cl-Cl associée à la rupture de chaîne (étape (4)). (2) et (3) sont les propagations. b) Les AEQS conduisent à $v_2 = v_3$ puis $v_1 = v_4$. On a finalement $v = k \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{RH}]$ avec $k = k_2 \cdot (k_1/k_4)^{1/2}$.

2) P est Cl-CH₂-CH(CH₃)₂ et T est (CH₃)₃CCl . La rupture d'une seule liaison C-H conduit à T alors que 9 liaisons C-H peuvent se rompre pour former P. Si les liaisons C-H avaient toutes la même réactivité, on obtiendrait 90% de P et 10% de T.

b) Le radical tertiaire ((CH₃)₃C^o), plus stable que le radical primaire (°CH₂-CH(CH₃)₂), est plus facile à former. Cela revient à constater que les liaisons C-H n'ont pas exactement la même énergie, et à en tenir compte, pour une fois. Les quantités obtenues sont donc fonctions des réactivités relatives des liaisons et du nombre de liaisons pouvant intervenir : $n(\text{P})/n(\text{T}) = 9r_{\text{P}}/r_{\text{T}}$ d'où $r_{\text{T}}/r_{\text{P}} = 9/2,05 = 4,4$.

M34)

1) a) M est un intermédiaire de collision apportant l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison Cl-Cl lors de l'initiation (étape (1)) et récupérant l'énergie libérée lors de la formation de la liaison Cl-Cl lors de la rupture de chaîne (étape (4)). (2) et (3) sont les propagations. b) Les AEQS conduisent à $v_2 = v_3$ puis $v_1 = v_4$. On a finalement $v = k \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [RH]$ avec $k = k_2 \cdot (k_1/k_4)^{1/2}$.

2) On a $[Cl_2] = [RH]$ et la loi de vitesse s'intègre en $2/[Cl_2]^{1/2} - 2/[Cl_2]_i^{1/2} = k \cdot t$ avec $[Cl_2]_i = 0,01/9,56$ mol.L⁻¹ et $[Cl_2] = 0,1$. $[Cl_2]_i$ pour $t = t_{0,9}$. On calcule $t_{0,9} = 438$ s, soit 7 min et 18 s.

M35)

1) (2) et (3) : propagation ; (1) Initiation ; (4) et (5) : transfert ; (6) : terminaison.

2) Les différentes AEQS donnent : $v_1 = v_3 - v_2 = v_4 = v_5 = v_6$ et $k_6[CH_3 \bullet]^2 = k_1[CH_3OCH_3]$ d'où

$$v_2 = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [CH_3OCH_3].$$

La question est cependant ambiguë : Si on veut la vitesse de décomposition de CH₃OCH₃,

$-\frac{d}{dt}[CH_3OCH_3] = v_1 + v_2 + v_5 = 2v_1 + v_2 = 2k_1[CH_3OCH_3] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [CH_3OCH_3]$, si on cherche la vitesse de

formation d'un des deux produits principaux (cf. 3) par exemple celle de CH₄ : $\frac{d}{dt}[CH_4] = v_2 =$

$k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [CH_3OCH_3]$ ou encore celle de HCHO : $\frac{d}{dt}[CH_2O] = v_3 = v_1 + v_2 = k_1[CH_3OCH_3] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [CH_3OCH_3]$,

En fait toutes ces vitesses sont égales si on suppose la chaîne longue (v_2 et $v_3 \gg v_1, v_4, v_5$ et v_6) et la réaction est d'ordre 1/2.

3) Bilan principal : CH₃OCH₃ = CH₄ + CH₂O ; bilan mineur : 2 CH₃OCH₃ = H₂ + 2 CH₂O + C₂H₆.

M36)

1) Couples : Ph-CO₂H/Ph-CHO (E_1°) et Ph-CHO/Ph-CH₂-OH (E_2°).

Demi-équations : Ph-CO₂H + 2 H⁺ + 2 e⁻ → PhCHO + H₂O et Ph-CHO + 2 H⁺ + 2 e⁻ → Ph-CH₂-OH La réaction : 2 PhCHO + H₂O → PhCO₂H + Ph-CH₂OH a pour constante $\log K^\circ = (E_2^\circ - E_1^\circ)/0,03$.

La réaction : 2 PhCHO + HO⁻ → PhCO₂⁻ + PhCH₂OH a pour constante K°/K_b .

Ou bien avec les potentiels standard à pH = 14 : Ph-CO₂⁻/Ph-CHO ($E_1'^\circ$) et Ph-CHO/Ph-CH₂-OH ($E_2'^\circ$) ; Ph-CO₂H + H₂O + 2 e⁻ → PhCHO + 2 HO⁻ et Ph-CHO + 2 H₂O + 2 e⁻ → Ph-CH₂-OH + 2 HO⁻.

La réaction : 2 PhCHO + HO⁻ → PhCO₂⁻ + Ph-CH₂OH a pour constante $\log K'^\circ = (E_2'^\circ - E_1'^\circ)/0,03$.

Condition sur les potentiels standard : $E_2^\circ - E_1^\circ + 0,03 \text{ p}K_b > 0$ ou $E_2'^\circ - E_1'^\circ > 0$.

2) On a $v = v_c = v_b$ puisque l'étape b est l'étape cinétiquement déterminante soit

$v = k_b[PhCH(OH)O^-][PhCHO]$ avec $K_a = [PhCH(OH)O^-]/[HO^-] \times [PhCHO]$ d'où

$v = k_b K_a [HO^-][PhCHO]^2$ (ordre global 3).

3a) Phase aqueuse : benzoate de sodium et soude ; phase organique : alcool benzylique.

3b) et 3c) Ajout de HCl : PhCO₂⁻ + H⁺ → PhCO₂H (précipité blanc).

3d) L'orange de méthyle ou hélianthine vire vers $\text{p}K_i = 3,4$; quand il vire, on est sur d'être en dessous du $\text{p}K_a$ de l'acide benzoïque ($\text{p}K_a = 4,2$); on est donc dans le DP de l'acide benzoïque.

M37)

a) $v_i = k \cdot C_i^\alpha \rightarrow \text{Ln}v_i = \alpha \cdot \text{Ln}C_i + \text{Ln}k$. On trace $\text{Ln}v_i$ en fonction de $\text{Ln}C_i$, on obtient une droite d'équation $Y = 1,505 \cdot X - 0,655$. On en déduit $\alpha = 3/2$ et $k = 0,52 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$.

b) $\text{Ln}v_i$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-E_a/R$. On en déduit $E_a = 207 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Le mécanisme n'est que partiel car il ne rend pas compte de ce que devient le radical C°. Les étapes (2) et (3) constituent la boucle de propagation. (1) est alors l'initiation et (4) la rupture.

d) On $v_2 = v_3$ et $v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0$; on en déduit $v_1 = 2v_4$ d'où $[B^\circ] = (k_1 \cdot [A]/2k_4)^{1/2}$.

On a $-d[A]/dt = v_1 + v_2 = k_1 \cdot [A] + k_2 \cdot (k_1/2k_4)^{1/2} \cdot [A]^{3/2}$. On retrouve la loi de vitesse expérimentale si $v_1 \ll v_2$, ce qui doit être le cas car les propagations sont plus faciles que l'initiation : lors de l'initiation, on crée deux espèces de haute énergie alors que dans les propagations, un intermédiaire réactionnel disparaît au profit d'un autre.

e) Soient a et a-x les concentrations initiale et courante en A, en supposant un ordre 3/2 par rapport au néopentane, la loi de vitesse $dx/dt = k.(a-x)^{3/2}$ s'intègre en $2.(a-x)^{-1/2} - 2.a^{-1/2} = k.t$.

La pression initiale est $P_i = aRT$ et la pression courante $P = (a + x)RT$; on en déduit a et x en fonction de P_i et P et finalement on obtient :

$2.(2P_i - P)^{-1/2} - 2.P_i^{-1/2} = k.(RT)^{-1/2}.t$. Si on trace $2.(2P_i - P)^{-1/2}$ en fonction du temps et que l'on obtient une droite, on vérifie l'hypothèse de l'ordre égal à 3/2 pour le néopentane.

M38)

I. Equation-bilan : $Tl^+ + 2 Ce^{4+} \rightarrow Tl^{3+} + 2 Ce^{3+}$; Ag^+ est le catalyseur.

L'AEQS appliquée à Ag^{2+} donne $v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$ et permet d'exprimer $[Ag^+]$. L'AEQS appliquée à Tl^{2+} donne $v_2 - v_3 = 0$. $v = d[Tl^{3+}]/dt = v_3 = v_2$ donc il est inutile d'exprimer $[Tl^{3+}]$.

$$v = \frac{k_1.k_2.[Tl^+].[Ag^+].[Ce^{4+}]}{k_{-1}.[Ce^{3+}] + k_2.[Tl^{3+}]}$$

II. $Tl^+ + 2 Ce^{4+} \rightarrow Tl^{3+} + 2 Ce^{3+}$; Electrode de platine (mesure) et ECS (référence).

Courbe classique avec brutale augmentation du potentiel à l'équivalence. Théoriquement, $E^\circ(Tl^{3+}/Tl^+)$ est le potentiel à la demi-équivalence et $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+})$ est le potentiel à la double équivalence.

M39)

a) A l'équilibre, $v_{\text{adsorption}} = v_{\text{désorption}}$ soit $k_a.P_A.\theta_S = k_d.P_A.(1 - \theta_{AS}) = k_d.\theta_{AS} \rightarrow \theta_{AS} = K_A.P_A/(1 + K_A.P_A)$.

La courbe est une fonction croissante et tend vers 1 : pour les pressions suffisamment élevées, tous les sites sont occupés.

b) On a de même $k_a.P_{H_2}.(1 - \theta_{HS})^2 = k_d.\theta_{HS}^2$ qui conduit à $1/\theta_{HS} = 1 + (K_H.P_{H_2})^{-1/2}$. On remplace θ_{HS} par N_{HS}/N_{max} et on arrive bien à la relation demandée.

c) On obtient bien une droite de pente $0,1217.10^{-19}$ à 0,3% près (Graphe2D). Cette pente est l'inverse de N_{max} . On a donc $N_{\text{max}} = 8,22.10^{19}$ sites par gramme de catalyseur.

d) Remarque : La vitesse globale du processus est la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante d'où l'intérêt de définir la vitesse comme étant $d(\theta_{CS})/dt$.

$v = k.\theta_{AS}.\theta_{BS}$ avec $\theta_{AS} = K_A.P_A.\theta_S$ et $\theta_{BS} = K_B.P_B.\theta_S$.

La conservation des sites implique $1 = \theta_S + \theta_{AS} + \theta_{BS} + \theta_{CS} = \theta_S.\{1 + K_A.P_A + K_B.P_B + P_C/K_D\}$.

$$\text{On obtient } v = \frac{k.K_A.K_B.P_A.P_B}{\{1 + K_A.P_A + K_B.P_B + P_C/K_D\}^2}$$

e) En début de réaction, P_C est négligeable. Dire qu'il n'y a pas de site libre revient à négliger 1 par rapport aux deux autres termes. On a donc bien la relation demandée.

M40)

Pour que la réaction fonctionne bien, il faut que l'éthane soit faiblement adsorbé, sinon il diminue la proportion de sites libres et donc la vitesse globale. La suite se place dans la situation où θ_{AH_2} est négligeable devant θ_A et θ_{H_2} . Cela simplifie le calcul qui suit mais ne change rien à la méthode. Le lecteur intéressé peut faire le calcul complet.

$$\theta_A = b_A.P_A.(1 - \theta_A - \theta_{H_2})$$

$$\theta_{H_2} = b_{H_2}.P_{H_2}.(1 - \theta_A - \theta_{H_2})$$

$$\theta_A + \theta_{H_2} = (b_A.P_A + b_{H_2}.P_{H_2}).(1 - \theta_A - \theta_{H_2})$$

$$\text{il vient : } (1 - \theta_A - \theta_{H_2}) = (1 + b_A.P_A + b_{H_2}.P_{H_2})^{-1} = 1 - \theta^*$$

Dans ces conditions, la vitesse de l'ecd qui est $v = k.\theta_A.\theta_{H_2}$ devient $v = \frac{b_A.b_{H_2}.P_A.P_{H_2}}{(1 + b_A.P_A + b_{H_2}.P_{H_2})^2}$

On ne peut pas appliquer l'AEQS à $H_{2(\text{ads})}$ ou à $A_{(\text{eds})}$ car ces 2 espèces participent à des équilibres rapides ne peuvent donc pas être considérées comme disparaissant dès leur formation.

Le bilan global est $H_{2(g)} + C_2H_{4(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}$

L'examineur voulait aller jusque là ou plus loin ? La question reste posée.

M41)

- 1) Une molécularité de 4 est impossible. Ce n'est pas une réaction élémentaire.
- 2) $d[\text{N}_2]/dt = v_2$ avec $K_1^\circ = k_1/k_{-1} = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2$. On obtient $v = (k_2 \cdot k_1/k_{-1}) \times [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2$.

M42)

- 1) On a une réaction en chaîne. Les étapes 2 et 3 constituent la boucle de propagation, l'étape 1 est l'étape d'initiation et l'étape 4 est la terminaison.
- 2) CH_3CHO et C_2H_6 sont les produits principaux car ils sont formés lors d'une étape de propagation. Il n'y a pas de produit mineur. Le bilan donné est bien le bilan principal car il correspond aux étapes de propagation.
- 3) Non car il faudrait ajouter un partenaire de choc récupérant une partie de l'énergie libérée lors de la formation de la liaison : $\text{CH}_3^\circ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\circ + \text{M} \rightarrow \text{Et}_2\text{O} + \text{M}$. Les relations écrites ensuite sont néanmoins correctes car l'initiation étant thermique, il faut aussi faire intervenir un partenaire de choc pour l'initiation et l'écrire : $\text{Et}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\circ + \text{M}$.
- 4) AEQS à CH_3° : $v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0$. AEQS à $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\circ$: $v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = 0$.
On en déduit $v_1 = v_4$ et $v_2 = v_3$. Or $v_2 = v_3 \rightarrow [\text{CH}_3^\circ]^2 = k_1 \cdot k_3/k_2 \cdot k_4$, qui pour une fois est une constante, on a donc un état stationnaire et pas seulement quasistationnaire pour CH_3° .
 $V = d[\text{C}_2\text{H}_6]/dt = v_2 = \{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3/k_4\}^{1/2} \times [\text{EtOEt}]$.

M43)

- 1) Mécanisme A : Les AEQS aboutissent finalement à $v_1 = v_2 = v_3$. $V_A = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = v_1 + v_2 = 2v_1$ soit finalement $v_A = 2k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]$.
Mécanisme B : Les AEQS conduisent finalement à $v_2 = 2v_1 = 2v_4$. $V_B = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = v_1 + v_2 - v_4 = 2v_1 = 2k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]$.
Les deux mécanismes conduisent donc bien à la même vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène. A noter que l'équation de réaction associée à ce mécanisme est : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$.
- 2) Mécanisme A : On utilise $v_2 = v_3$ pour exprimer $[\text{HO}_2^\circ]$ soit $[\text{HO}_2^\circ] = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]/k_3 = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.
Mécanisme B : On utilise $v_1 = v_4$ pour exprimer $[\text{HO}_2^\circ]$ soit $[\text{HO}_2^\circ] = \{k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]/k_4\}^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut retenir le mécanisme B car il est le seul à correspondre à une concentration en HO_2° inférieure à la limite de détection.

M44)

Partie A

- 1) $v = d[\text{P}]/dt = v_2 = k_2 \cdot [\text{ES}]$.
- 2) v_1 étant équivalent à v_{-1} , on a (I) : $k_1 \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}] = k_{-1} \cdot [\text{ES}]$; la conservation de l'enzyme impose (II) : $[\text{ES}] + [\text{E}] = [\text{E}]_0$. On remplace $[\text{E}]$ par $[\text{E}]_0 - [\text{ES}]$ dans la relation (I) et on obtient $[\text{ES}] = k_1 \cdot [\text{S}] \cdot [\text{E}]_0 / (k_{-1} + k_1 \cdot [\text{S}]) = [\text{S}] \cdot [\text{E}]_0 / (K_M + [\text{S}])$.
On en déduit $v = d[\text{P}]/dt = v_2 = k_2 \cdot [\text{ES}] = k_2 \cdot [\text{S}] \cdot [\text{E}]_0 / (K_M + [\text{S}])$.
- 3) $v_0 = k_2 \cdot [\text{S}]_0 \cdot [\text{E}]_0 / (K_M + [\text{S}]_0)$.
- 4) La relation (I) est à remplacer par l'AEQS : $k_1 \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}] = (k_{-1} + k_2) \cdot [\text{ES}]$. Il suffit de définir une nouvelle constante de Michaelis $K'_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ et on obtient $v = k_2 \cdot [\text{ES}] = k_2 \cdot [\text{S}] \cdot [\text{E}]_0 / (K'_M + [\text{S}])$.
Remarque : Avec le premier mécanisme, on a $v_1 \neq v_{-1} \gg v_2$ et l'étape (2) est cinétiquement déterminante. Si l'AEQS est applicable à ES, c'est l'étape (1) qui est l'étape cinétiquement déterminante. On constate que deux situations "opposées" peuvent conduire à des lois de vitesse quasi-similaires.

Partie B

- 1) On a une fonction croissante plafonnant vers une limite finie $v_{0,\text{max}} = k_2 \cdot [\text{E}]_0$. En effet, si $[\text{S}]_0$ augmente, l'équilibre de formation de ES est déplacé dans le sens direct donc $[\text{ES}]$ augmente et v augmente. La vitesse plafonne car la quantité de complexe ES formée ne peut pas dépasser la quantité initiale d'enzyme.
- 2) L'enzyme s'adapte bien au substrat si $[\text{ES}]$ est élevée donc si K_M (ou K'_M) est faible.
On a $v_0 = v_{0,\text{max}}/2$ pour $[\text{S}]_0 = K_M$. K_M est donc la valeur de $[\text{S}]_0$ pour laquelle on a $v_0 = v_{0,\text{max}}/2$.

3) $1/v_0 = 1/v_{0,max} + (K_M/v_{0,max}) \times (1/[S]_0)$. Si on trace $1/v_0$ en fonction de $1/[S]_0$ (et si le modèle cinétique est bon), on obtient une droite de valeur à l'origine $1/v_{0,max}$ et de pente $K_M/v_{0,max}$. On détermine donc $v_{0,max}$ et K_M par régression linéaire sur un grand nombre de points, ce qui est plus précis que la détermination de K_M en un seul point par la méthode précédente.

M45)

a) ordre : 4, dégénéré à 2 en milieu tamponné

b) On ne peut pas appliquer l'AEQS à $H_2BrO_3^+$ car il intervient dans un équilibre rapide, la formation du cation et sa disparition sont des étapes faciles.

On peut appliquer l'AEQS à $IBrO_2$ car il s'agit d'un intermédiaire réactionnel très réactif : sa formation est difficile, sa disparition facile.

NDLR. J'ai repris les notations « réaction rapide » comme écrit dans l'énoncé malgré toutes les imprécisions de ce terme.

c) l'étape (1) étant un équilibre rapide, c'est la vitesse de disparition du brome (V) qu'il convient d'utiliser. Le brome (V) se retrouve dans BrO_3^- , dans $HBrO_3$ et dans $H_2BrO_3^+$. On a $-d[Br(V)]/dt = v_2$ car la consommation de $H_2BrO_3^+$ entraîne la consommation de $HBrO_3$ et de BrO_3^- par les équilibres de protonation. A pH = 3, BrO_3^- est la seule espèce majoritaire du Br(V).

$$v = k_2 \cdot [H_2BrO_3^+] \cdot [I] = k_2 K_1 \cdot [H_3O^+]^2 [BrO_3^-] [I].$$

$$d) K_1 = 0,128 \quad K_1^{-1} = \frac{[BrO_3^-] h^2}{[H_2BrO_3^+]} = K_{A2} \cdot K_{A1} \quad K_{A2} = 31,1 \text{ et } pK_{A2} = -1,49.$$

$H_2BrO_3^+$ est donc un acide fort en solution aqueuse.

M46)

a) L'absorbance serait trop élevée et le spectrophotomètre saturerait. C'est le diiode que l'on suit par spectrophotométrie.

b) D'après le mécanisme, on attend des ordres partiels égaux à 1 pour l'iodure et pour le peroxydisulfate. On travaille en dégénérescence de l'ordre pour I^- de sorte que l'on a $d[I_2]/dt = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}] = -d[S_2O_8^{2-}]/dt$.

c)

$$\text{Hyp } \beta = 1 : \begin{aligned} [S_2O_8^{2-}] &= [S_2O_8^{2-}]_0 e^{-k_{app} t} = C_0 - x \\ [I_2] &= x = [S_2O_8^{2-}]_0 (1 - e^{-k_{app} t}) \\ A &= \epsilon l [I_2] = \epsilon l [S_2O_8^{2-}]_0 (1 - e^{-k_{app} t}) \end{aligned}$$

On relève $A_\infty = \epsilon l [S_2O_8^{2-}]_0$ graphiquement.

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

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

$$\text{Deux expériences : } \begin{cases} k_{app1} = k [I^-]_{0,1}^\alpha \\ k_{app2} = k [I^-]_{0,2}^\alpha \end{cases}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{k_{app1}}{k_{app2}}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[I^-]_{0,1}}{[I^-]_{0,2}}\right) \Rightarrow \alpha$$

d) Si l'ordre est 1 pour $S_2O_8^{2-}$, $t_{1/2}$ ne doit pas dépendre de la concentration initiale en peroxydisulfate.

Solution S_1 : $A_{inf} = 1,9 \rightarrow t_{1/2}$ correspond à $A = 0,95 \rightarrow$ On lit $t_{1/2} = 100$ s environ.

Solution S_2 : $A_{inf} = 0,9 \rightarrow t_{1/2}$ correspond à $A = 0,45 \rightarrow$ On lit $t_{1/2} = 100$ s environ.

On a donc bien ordre partiel = 1 pour le peroxydisulfate.

On compare ensuite les $t_{1/2}$ pour S_1 et S_2 pour déterminer l'ordre partiel pour I^- :

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

$$A_{\infty 2} = 1,9 = A_{\infty 1} \text{ car } [S_2O_8^{2-}]_0 \text{ identique}$$

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

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

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

accord expérimental très moyen

M47)

1) Loi des GP : $pV_E = 4nRT$; AN : $n = 935,8 \text{ mol}$.

2) Débit massique :

$$D_{m,E} = D_{m,S} = [n \times M(N_2) + 3n \times M(H_2)] / t_0 = 34n / t_0 = 31,8 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$3) V_S = (4n - 2\xi)RT / p$$

$$4) [NH_3]_S = 2\xi / V_S$$

5) On remplace 2ξ par $[NH_3]_S V_S$ d'où : $4n / V_S = p / RT + [NH_3]_S$; AN : $V_S = 632 \text{ L}$ soit un débit de $632 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ (le débit volumique n'est conservé).

$$v = \xi / V_0 t_0 = [NH_3]_S \times V_S / 2V_0 t_0$$
 ; AN : $v = 14,7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

$$6) \text{Rendement } r \text{ de la réaction : } r = \xi / n = [NH_3]_S \times V_S / 2n$$
 ; AN : $r = 0,314 = 31,4 \%$

$$7) q = 2v \times V_0 = 588 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{ soit } 2,12 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \text{ et } q_m = 36,0 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$8) x_1 = (1 - r) / (4 - 2r) ; x_2 = 3x_1 \text{ et } x_3 = 2r / (4 - 2r) ; \text{AN : } 18,6 \% \text{ de } NH_3, 20,3 \% \text{ de } N_2 \text{ et } 61,0 \% \text{ de } H_2$$

$$9) K^\circ = 16r^2(2-r)^2 / 27(1-r)^4 p^2 ; \text{On a } 36\% \text{ en } NH_3, 16\% \text{ en } N_2 \text{ et } 48\% \text{ en } H_2, \text{ on en déduit } K^\circ = 8,1 \cdot 10^{-5}$$

$$0,36 = r / (2 - r) \rightarrow r_\infty = 0,53$$

M48)

$$1) v_0 = k [CH_3OCH_3]^\alpha = \frac{k}{(RT)^\alpha} P_0^\alpha \text{ soit } \log v_0 = \log \frac{k}{(RT)^\alpha} + \alpha \log p_0$$

On trace $\log v_0$ en fonction de $\log p_0$. La pente donne α et l'ordonnée à l'origine permet de calculer k :

$$\alpha = 1,5 \text{ et } \log \frac{k}{(RT)^\alpha} = -7,78$$

$$\text{d'où, } k = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1} = 0,27 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

2) On trace $\ln k$ en fonction de $1/T$. C'est une droite donc la réaction suit la loi d'Arrhénius. La pente donne $-E_a / R = 27 \cdot 10^3 \text{ K}$ et permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction : $E_a = 225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$3) v = v_{CH_4} = v_2 = k_2 [CH_3 \cdot][CH_3OCH_3]$$

L'AEQS appliquée aux différents intermédiaires donne :

$$\text{Pour } CH_3 \cdot : v_1 - v_2 + v_3 - 2v_6 = 0$$

$$\text{Pour } CH_3O \cdot : v_1 - v_4 = 0$$

$$\text{Pour } CH_3OCH_2 \cdot : v_2 - v_3 + v_5 = 0$$

$$\text{Pour } H \cdot : v_4 - v_5 = 0$$

Soit : $v_1 = v_4 = v_5 = v_3 - v_2 = v_6$ (ce qui est cohérent avec le fait que, vraisemblablement, les étapes de la phase de propagation sont plus rapides que les autres puisque c'est la différence des vitesses v_3 et v_2 qui est égale aux autres vitesses).

$$v_1 = v_6 \text{ permet d'exprimer } [CH_3 \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [CH_3OCH_3] \text{ et } v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [CH_3OCH_3] [CH_3OCH_3]$$

M49)

