

2024/2025
Correction sur
Cahier de
Prépa.

DH 3

Problème 1 (Agro 2009)

1) $v = k [Fe^{2+}]^{\alpha} [OH^{-}]^{\beta}$

Expériences réalisées à pH est donc $[OH^{-}] = \text{cte}$
donc $v = k_{app} [Fe^{2+}]^{\alpha}$ avec $k_{app} = k [OH^{-}]^{\beta}$

Où $v = - \frac{d[Fe^{2+}]}{dt}$

Si hypothèse $\alpha=1$, le tracé de
 $\ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0}$ est une droite
 \Rightarrow hypothèse validée

$\alpha=1$

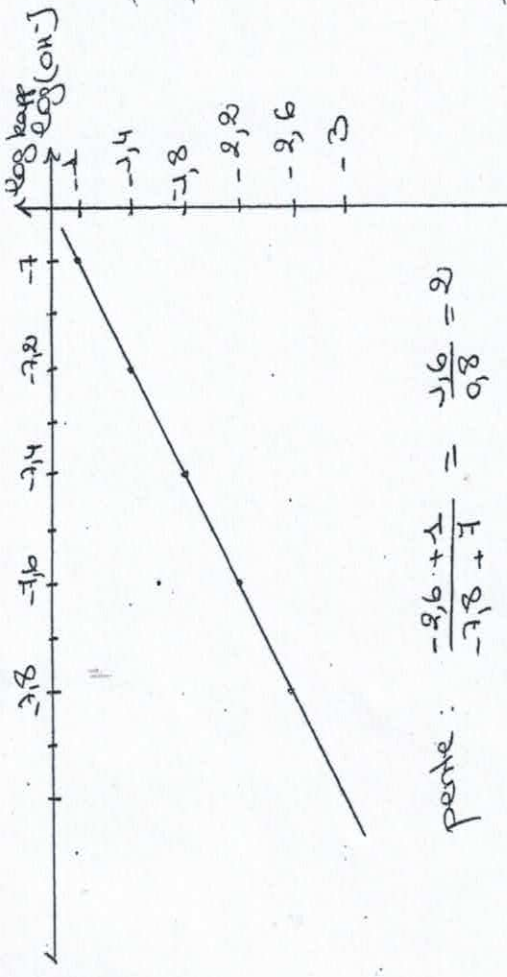
2) $k_{app} =$ pente de la droite.

où $k_{app} = k [OH^{-}]^{\beta}$

$\ln k_{app} = \ln k + \beta \ln [OH^{-}]$

en traçant $\ln k_{app} = f(\ln [OH^{-}])$, on devrait
avoir une droite de pente β et d'ordonnée
à l'origine $\ln k$. Il est plus judicieux de
travailler avec \log .

pH	6,2	6,4	6,6	6,8	7
$[OH^{-}]$	$10^{-7,8}$	$10^{-7,6}$	$10^{-7,4}$	$10^{-7,2}$	10^{-7}
$\log [OH^{-}]$	-7,8	-7,6	-7,4	-7,2	-7
k_{app}	$10^{-2,6}$	$10^{-2,2}$	$10^{-1,8}$	$10^{-1,4}$	10^{-1}
$\log k_{app}$	-2,6	-2,2	-1,8	-1,4	-1



pente: $\frac{-2,6 + 1}{-7,8 + 7} = \frac{1,6}{0,8} = 2$

$\beta=2$

3) $\log k_{app} = \log k + 2 \log [OH^{-}]$

$-\log k = \log k_{app} - 2 \log [OH^{-}]$
 $= -1 + 2 \times 7 = 13$

$k = 10^{13} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{+2} \text{ min}^{-1}$

4) $t_{1/2} = \ln 2 / k_{app} = \frac{\ln 2}{k [OH^{-}]^2}$

à pH=6 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{10^{13} \times (10^{-8})^2} = 693 \text{ min}$

à pH=4 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{10^{13} \times (10^{-10})^2} = 6,9 \times 10^6 \text{ min}$

$t_{1/2} (\text{pH}=4) \gg t_{1/2} (\text{pH}=6)$
la réaction de dégradation de Fe^{2+} est
plus lente à pH=4 qu'à pH=6.
 \rightarrow conservation de Fe^{2+} en milieu acide

Problème 2 (Centrale PC 2018)

Les 2 composés sont diastéréoisomères. Ils n'ont donc pas les m^{êmes} valeurs de pouvoir rotatoire spécifique - Seuls 2 énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

à l'état initial, il n'y a que la (-) menthone (100%)

$$\frac{-10,3}{\text{degré}} = C_0 \ell \underbrace{(-29,6)}_{\substack{\uparrow \\ \text{adm}} \text{ degré dm}^{-1} \text{ ml g}^{-1}}$$

$$C_0 = \frac{10,3}{29,6} = 0,348 \text{ g mL}^{-1}$$

à l'état final d_{max} = 4,4° (t = 140s) équilibre atteint

(-) menthone → (+) isomenthone

$$\frac{C_0}{C_0 - S} \quad S$$

Soit x_{eq} le % de (-) menthone à l'équilibre

$$x_{eq} = \frac{C_0 - S}{C_0}$$

donc $S = C_0(1 - x_{eq}) = [\text{isomenthone}]$

$$4,4 = (C_0 - S) \times (-29,6) + S(91,7)$$

$$= C_0 x_{eq} (-29,6) + C_0(1 - x_{eq})(91,7)$$

Il faudrait recommencer la même expérience avec une autre pression partielle en O₂, tout en gardant les autres paramètres constants.

Si la réaction admet un ordre partiel γ par rapport à O₂ dissous alors $r = k' [O_2]^\gamma$

On détermine k pour 2 concentrations en O₂ (donc pour 2 pressions partielles cibles au cours de la réaction)

$$r_1 = k' [O_2]_1^\gamma \quad \text{et} \quad r_2 = k' [O_2]_2^\gamma$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{[O_2]_1^\gamma}{[O_2]_2^\gamma}$$

$$\gamma = \frac{\ln \frac{r_1}{r_2}}{\ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}}$$

6) Etape 2 = ECL

$$\text{donc } v = v_2 = k_2 [Fe(OH)_2] [O_2]$$

$$\text{or } k^0 = \frac{[Fe(OH)_2]}{[Fe^{2+}] [H_3O^{+}]^2}$$

$$\text{donc } v = k_2 k^0 [Fe^{2+}] [H_3O^{+}]^2 [O_2]$$

Accord avec les questions précédentes et ordre 2 pour O₂

$$4,4 - C_0 \times 91,7 = x_{eq} (C_0(-29,6) - C_0(91,7))$$

$$x_{eq} = \frac{C_0 \times 91,7 - 4,4}{C_0 \times 29,6 + C_0 \times 91,7} = \frac{0,348 \times 91,7 - 4,4}{0,348(29,6 + 91,7)}$$

$$= 0,65$$

65% de (-) menthone

35% de (+) isomenthone

(-) menthone = (+) isomenthone

$$v = -d \left[\frac{\text{Menthone}}{C_0 - x} \right] = \frac{dx}{dt}$$

$$\text{et } d \left[\frac{\text{Menthone}}{C_0 - x} \right] = -k_1 (C_0 - x) + k_2 x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (C_0 - x) - k_2 x$$

$$\text{ou } \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_2) x = k_1 C_0$$

4) Etat d'équilibre $\frac{dx}{dt} = 0$

$$k_1 (C_0 - x_{eq}) = k_2 x_{eq}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}}{C_0 - x_{eq}} = \frac{[\text{isomenthone}]_{eq}}{[\text{menthone}]_{eq}}$$

$$= \frac{0,35 C_0}{0,65 C_0} = \frac{0,35}{0,65} = 0,54$$

2) $\bar{\alpha} = 338 \text{ K } (= 65^\circ \text{C})$

$$k^0 = \frac{k_1}{k_2} = 0,54$$

$\bar{\alpha} = 384 \text{ K } (= 111^\circ \text{C}) \quad k^0 = 1,38$

$$\ln k(T_2) - \ln k(T_1) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta H^0 = 22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3)

2)