

PC

DM3

Vacances toussoit 2025

Probleme 1 (cap PC1 2006)

1) vitesse initiale = $\ominus$ la pente de la tangente à la courbe $[DMSO_5] = f(t)$ à l'origine ($t=0$)

2) $v_0 = k [DMSO_5]^2$

En $v_0 = k + \alpha [DMSO_5]$

On trace En $v_0 = f([DMSO_5])$

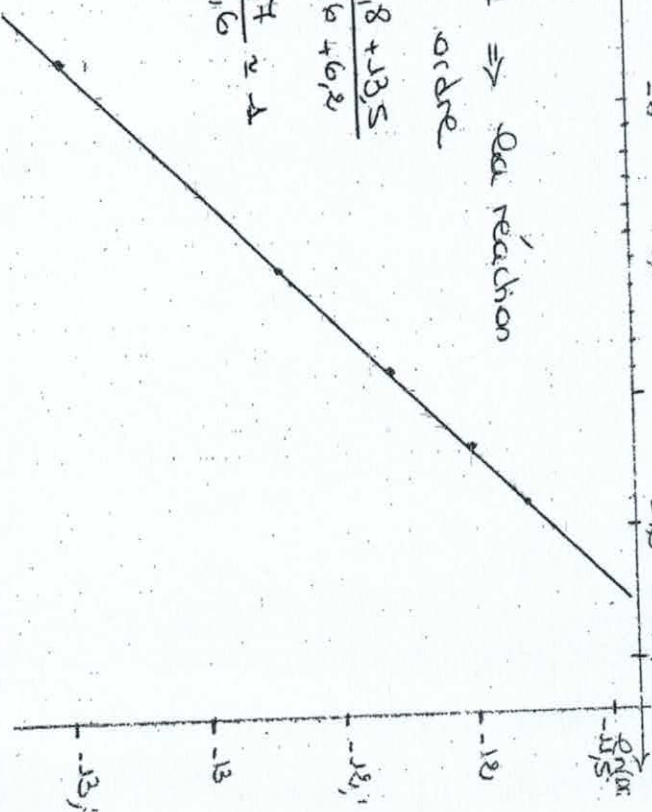
Si on obtient une droite, alors la réaction a un ordre = pente de la droite (ordonnée à l'origine = $\ln k$)

32	En $[DMSO_5]$	En v_0
	-6,2	-5,5
	-5,1	-5,1
	-4,8	-4,1
	-4,1	-3,5
	-3,5	-3,5
	-2,7	-2,7
	-2,3	-2,2
	-1,8	-1,1

droite $\Rightarrow$ la réaction a un ordre

$$\alpha = \frac{-1,8 + 3,5}{-4,6 + 6,2}$$

$$\alpha = \frac{1,7}{1,6} \approx 1$$



ordonnée à l'origine

$$\ln k = -4,3$$

$$k = 6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ à } 340^\circ\text{C}$$

(6,3k)

4) cinétique d'ordre 1

$$\ln [DMSO_5] - \ln [DMSO_5]_0 = -kt$$

95% décomposé : il reste 50%

= 905 $[DMSO_5]$ au bout de

15 minutes.

$$\ln 905 = -k \times 15 \times 60$$

$$k(T_2) = 3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln k(T_1) - \ln k(T_2) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$-\frac{R}{E_a} \ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{1}{T_2}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{8,31}{10510^3} \ln \frac{6,7 \times 10^{-4}}{3,3 \times 10^{-3}} + \frac{1}{613}$$

$$T_2 = 664 \text{ K}$$

$$\Rightarrow v = \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SOCH}_3]$$

IR : CH_3 et CH_3SOCH_3 : AREQ

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

$$\Rightarrow v_1 = 2v_4$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{SOCH}_3] = 2k_4 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SOCH}_3]$$

$$\text{donc } [\text{CH}_3\text{SOCH}_3] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4 [\text{CH}_3]}$$

$v = v_2 = v_3 + v_4 \approx v_3$ d'après l'énoncé

$$k_3 [\text{CH}_3\text{SOCH}_3] = k_3 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SOCH}_3]$$

$$k_1 \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4 [\text{CH}_3]} = k_3 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SOCH}_3]$$

$$[\text{CH}_3]^2 = \frac{k_3 k_1}{2k_2 k_4}$$

$$\text{donc } v = k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}]$$

$$= k_2 \left[\frac{k_3 k_1}{2k_2 k_4} \right] [\text{CH}_3\text{SO}]$$

ordre 1 vérifié

Problème 2 (Barpaa PT 2023)

$$v = k[A]^a [HNO_2]^{-b} [H^+]^x$$

Tableau 1 $a \gg b$ et $[H^+]_0 \gg b$
dégenérescence de l'ordre

$$v = k_1 [HNO_2]^{-b}$$

$$\text{et } k_1 = k a^x [H^+]_0^x$$

$$3^\circ v = -\frac{1}{2} \frac{d[HNO_2]}{dt} = k_1 [HNO_2]^{-b}$$

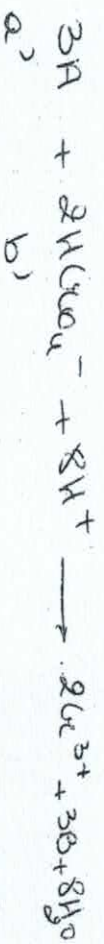
$$2^\circ p = 1 \text{ en } [HNO_2] \text{ en } [HNO_2] = -2k_1 t$$

En traçant $\ln [HNO_2] = f(t)$, on obtient une droite $\Rightarrow$ ordre 1 vérifié

$$\text{et } k_1 = \frac{2,38 \times 10^{-2}}{2} = 1,19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

4° Tableau 2 proportions stœchiométriques pour A et HNO_2

$$\frac{a'}{3} = \frac{b'}{2} \text{ et exs de } H^+$$



$$a' = 3 \quad b' = 2 \quad 25$$

$$\frac{[A]}{3} = \frac{[HCO_3^-]}{2} \quad \text{pour tout temps}$$

$$u = k' [A]^x [HCO_3^-]^y$$

$$\text{avec } k' = k [H^+]^{\gamma}$$

$$\text{et } u = k' \left(\frac{3}{2}\right)^x [HCO_3^-]^x [HCO_3^-]^y$$

$$= k_2 [HCO_3^-]^{x+y}$$

$$\text{avec } k_2 = k \times \left(\frac{3}{2}\right)^x \times [H^+]^{\gamma}_{0,2}$$

$$\Rightarrow \text{on trace } \frac{1}{[HCO_3^-]} = f(t) = \frac{1}{b' - [U^{3+}]}$$

On pense à $\alpha = 1$

$$\text{Si } \alpha = 1 \quad u = -\frac{1}{2} \frac{d[HCO_3^-]}{dt} = k_2 [HCO_3^-]^2$$

$$\frac{1}{[HCO_3^-]} - \frac{1}{[HCO_3^-]_0} = 2k_2 t$$

On a bien tracé sur la figure 2

$$\frac{1}{[HCO_3^-]} = f(t), \text{ on a obtenu}$$

une droite donc $\alpha = 1$

$$\text{et } 2k_2 = 1,005 \text{ s}$$

$$k_2 = 0,5 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

$$k_2 = k (0,08) (0,240)^{\gamma} = 1,940 \times 10^{-2}$$

$$k_2 = k \frac{3}{2} (0,405)^{\gamma} = 0,5$$

$$\frac{0,5}{1,940 \times 10^{-2}} = \frac{3}{2} \left(\frac{0,405}{0,08}\right)^{\gamma} \times \frac{1}{0,08}$$

$$\text{et } \frac{2}{3} \times \frac{0,5 \times 0,08}{1,940 \times 10^{-2}} = \gamma \text{ et } \left(\frac{0,405}{0,08}\right)$$

$$\gamma = 2$$

$$\text{donc } k = 0,5 \times \frac{2}{3} \times \frac{1}{(0,405)^2}$$

$$= 2 \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ min}^{-1}$$

(ordre global 4)