

Ex 0 :

- a) Vrai : 3 bosses : 3 étapes
  - b) Faux : les minima (exceptés les réactifs et les produits) sont des intermédiaires réactionnels, ici on a un maximum (donc un ET)
  - c) Vrai : cf. b)
  - d) Vrai : les maxima sont des états de transitions ou complexe activés
  - e) Vrai : elle possède la plus grande Ea
  - f) Faux : l'AEQS n'est applicable aux IR qui sont difficilement formés et rapidement détruits :
    - Pas d'AEQS à A qui n'est pas un IR !!!
    - Pas d'AEQS à B qui est rapidement formé et rapidement détruit
- Rmq : l'AEQS est applicable à D
- g) Vrai : Ea1 et Ea-1 sont assez faibles, on peut donc considérer ses 2 étapes comme rapides : l'équilibre 1 sera donc vite atteint
  - h) Vrai Ea-2 est très grande, on peut donc considérer que l'étape 2 n'est pas réversible
  - i) Faux : puisque R→P se décompose en 3 étapes élémentaires

Ex 1 : inspiré de Pt 2024

Q1.	4 PH <sub>3</sub> (g)	=	P <sub>4</sub>	+	6 H <sub>2</sub> (g)	n <sub>totgaz</sub>
EI	n <sub>0</sub>		0		0	n <sub>0</sub>
EF	n <sub>0</sub> - 4ξ		ξ		6 ξ	n <sub>0</sub> + 2ξ

$n(\text{PH}_3) = n_0 - 4\xi = 3n_0 - 2x(n_0 - 2\xi) = 3n_0 - 2xn_{\text{totgaz}}$

grâce à la loi des GP  $\Rightarrow P_{\text{PH}_3} = 3P_0 - 2P$

autre dém : on isole ξ dans n<sub>totgaz</sub> que l'on réinjecte dans n(PH<sub>3</sub>)

$\xi = (n_{\text{totgaz}} - n_0)/2$  et  $n(\text{PH}_3) = n_0 - 4\xi = n_0 - 4(n_{\text{totgaz}} - n_0)/2 = 3n_0 - 2xn_{\text{totgaz}}$

Q2.  $C_{\text{PH}_3} = \frac{n_{\text{PH}_3}}{V} = \frac{P_{\text{PH}_3}}{RT} = \frac{3P_0 - 2P}{RT}$

Q3. Si on admet un ordre 1 p/r à PH<sub>3</sub>, alors :

$v = -\frac{1}{4} \frac{dC_{\text{PH}_3}}{dt} = kC_{\text{PH}_3}$  et en intégrant entre t=0 et t :  $\ln C_{\text{PH}_3} = \ln C_0 - 4kt$

Or d'après la figure 2 :  $\ln C_{\text{PH}_3} = f(t)$  est une droite, l'ordre 1 est confirmé

Q4.  $k = \text{pente}/4 = -5.05 \cdot 10^{-4}/4 = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = k$  aux unités

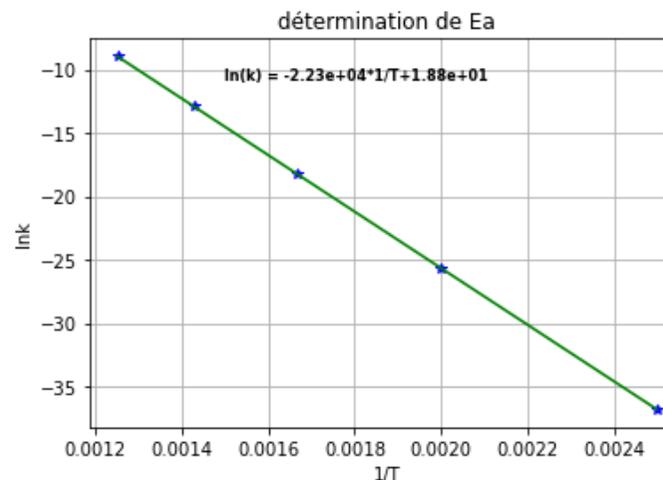
Q5. On cherche τ<sub>90%</sub>, cad le temps où il ne reste plus que 10% du réactif cad 0.1 × C<sub>0</sub> :  $\ln(0.1 \times C_0) = \ln C_0 - 4k\tau_{90\%}$

$\Rightarrow \tau_{90\%} = -\frac{\ln(0.1)}{4k} = 4.56 \cdot 10^3 \text{ s}$

Q6. On fait une régression linéaire en ajoutant le point (T=800K ; k=1.26 · 10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>)

D'après la loi d'Arrhénius :  $k = A \times \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$ , on trace donc  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Car  $\ln k = \ln A + \frac{1}{T} \times -\frac{Ea}{R} \Rightarrow$  la pente de la droite vaudra  $-\frac{Ea}{R}$



Donc Ea = - -2.23 · 10<sup>4</sup> × 8.314 = 1.85 · 10<sup>5</sup> J/mol = 185 kJ/mol

Ex 2 :

1/ Ah les maths...

$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$ , on sépare les variables puis on intègre entre t=0 et t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^p} = -akt$$

On sépare le cas p=1 et les autres :

- Si p=1 alors  $\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$

Et t<sub>1/2</sub> est défini par  $\ln[A]_0/2 = \ln[A]_0 - akt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / ak = \text{constante}$

- Si p≠1, alors  $\left[ -\frac{1}{p-1} \frac{1}{[A]^{p-1}} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -\frac{1}{p-1} \left( \frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = -akt$

Et t<sub>1/2</sub> est défini par  $-\frac{1}{p-1} \left( \frac{2^{p-1}}{[A]_0^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = -akt_{1/2}$

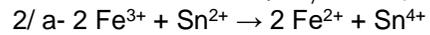
Soit  $\left( \frac{2^{p-1}-1}{[A]_0^{p-1}} \right) = (p-1)akt_{1/2}$

Alors  $t_{1/2} \times [A]_0^{p-1} = \frac{(p-1)}{2^{p-1}-1} ak = \text{constante}$

Ce que vous avez appris en SUP :

ordre	0	1	2
t <sub>1/2</sub>	$\frac{C_0}{2ak}$	$\frac{\ln 2}{ak}$	$\frac{ak}{C_0}$

- Conclusion  $\forall p \ t_{1/2} \times [A]_0^{p-1} = \text{constante}$



b- exp 1 : on est dans le cas d'une dégénérescence de l'ordre p/r à  $\text{Fe}^{3+}$  :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^q[\text{Sn}^{2+}]^p \approx k[\text{Fe}^{3+}]_0^q[\text{Sn}^{2+}]^p$$

$$\Rightarrow v = k_{app}[\text{Sn}^{2+}]^p \text{ avec } k_{app} = k[\text{Fe}^{3+}]_0^q$$

Or  $t_{1/2}$ , ne varie pas lorsque  $[\text{Sn}^{2+}]_0$  varie, d'après la question 1/ **p=1**.

c- exp 2 : on est dans le cas de proportions stœchiométriques :  $\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2}$

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^q[\text{Sn}^{2+}]^p = k \times 2^q \times [\text{Sn}^{2+}]^{p+q} = v'$$

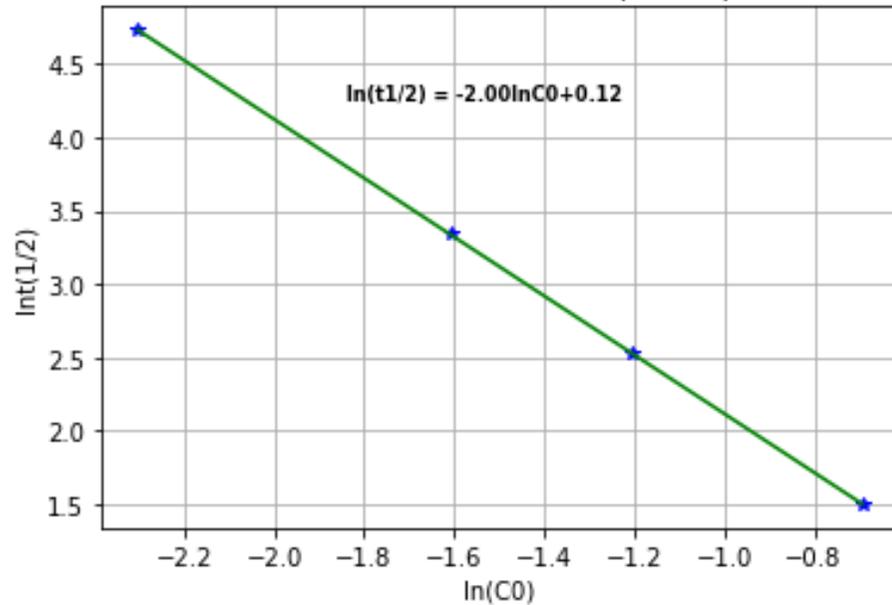
$$\Rightarrow v = k_{app}'[\text{Sn}^{2+}]^{p+q} \text{ avec } k_{app}' = k \times 2^q$$

On utilise la question 1 :  $t_{1/2} \times [A]_0^{p+q-1} = \text{constante}$

$$\text{Donc } \ln(t_{1/2}) = (1 - (p + q)) \ln[A]_0 + \ln(\text{constante})$$

$$\text{On trace donc } \ln(t_{1/2}) = f(\ln[A]_0)$$

détermination de l'ordre partiel p

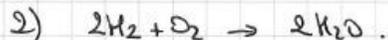


$$\text{Alors } 1 - (p + q) = -2 \Rightarrow p + q = 3$$

$$\text{Alors } p = 1 \text{ et } q = 2 \Rightarrow v = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}]^1$$

Ex 3

1) Une réaction est dite bimoléculaire, qd sa molécularité  $m = 2$  ( $m = \sum$  coeff stoechi des REACTIFS), C'est qd le processus fait intervenir le choc entre 2 molécules au pt de vue microscopique



- 3) (1)  $Hg \rightarrow Hg^*$   
 (2)  $Hg^* + H_2 \rightarrow Hg + 2H^*$   $v_2 = k_2 I_0$   
 (3)  $H^* + O_2 \rightarrow HO_2^*$   
 (4)  $HO_2^* + H_2 \rightarrow 2HO^* + H^*$   
 (5)  $HO^* + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$   
 (6)  $H^* + N \rightarrow H + N^*$   $v_6 = k_6 [H^*]$

$v = v_p(H_2O) = v_5 = k_5 [HO^*] [H_2]$

On applique l'A.E.Q.S. à tous les IR :

$\frac{d[H^*]}{dt} = 0 = 2v_2 + v_4 + v_5 - v_3 - v_6$   
 $\frac{d[HO_2^*]}{dt} = 0 = v_3 - v_4$   
 $\frac{d[HO^*]}{dt} = 0 = 2v_4 - v_5$

$\Leftrightarrow \begin{cases} v_5 = 2v_4 = 2v_3 \\ 2v_2 + v_5 - v_6 = 0 \text{ ou encore } 2v_2 + 2v_3 - v_6 = 0 \end{cases}$

$\Leftrightarrow \begin{cases} v_5 = 2v_4 = 2v_3 \\ 2k_2 I_0 + 2k_3 [H^*] [O_2] - k_6 [H^*] = 0 \end{cases}$

$\Rightarrow [H^*] = \frac{2k_2 I_0}{k_6 - 2k_3 [O_2]}$

d'où  $v = v_5 = 2v_3 = 2k_3 [H^*] [O_2]$

d'où  $v = \frac{4k_2 k_3 I_0 [O_2]}{k_6 - 2k_3 [O_2]}$

4) la loi de vitesse ne peut s'écrire  $v = k \prod [A_i]^{n_i}$   
 Donc cette réact' n'admet pas d'ordre.

5) Si  $P_{O_2}$  faible c'est  $[O_2]$  faible. soit  $2k_3 [O_2] \ll k_6$   
 alors  $v \approx \frac{4k_2 k_3 I_0 [O_2]}{k_6}$

Donc ordre global = 1 ; ordre partiel p/r à  $O_2 = 1$  p/r à  $H_2 = 0$ .

6) En considérant que  $k_i = A_i \exp(-E_{ai}/RT)$  d'après la loi d'Arrhenius.

Alors  $k = \frac{A \exp(-E_a)}{RT} = \frac{4k_2 k_3 I_0}{k_6}$   
 $= \frac{4A_2 A_3 I_0}{A_6} \exp\left(-\frac{E_{a2} + E_{a3} - E_{a6}}{RT}\right)$

Pour identifier  $A = \frac{4A_2 A_3 I_0}{A_6}$   
 et  $E_a = E_{a2} + E_{a3} - E_{a6}$

Ex IV: E3a NP 2004.

1a - Pour s'affranchir de l'absorbance due solvant pur, on l'introduit dans la cuve et on fait le "zero" ou faire "le blanc".  
 On donne alors à  $\alpha_s(\lambda)$  la valeur de 0. (ou  $A_s = 0$ )  
 Ainsi  $A$  (mesurée) =  $(C_a E_a(\lambda) + C_b E_b(\lambda)) \times L$   
 $= A_{\text{solvant}} - A_{\text{solvant}}$

$\lambda$ (nm)	Hg DZ 2b	Hg DZ 2a	(R-1) $\Delta A$ l'eq est inversé
EI	$C_b(0)$	$C_a(0)$	
EF	$C_b(0) - 3$	$C_a(0) + 5$	
CF	E	$C_a(0) + C_b(0) = C_T$	

Où  $A_{\lambda}(t) = L[(C_b(0) - 3)E_a(\lambda) + (C_a(0) + 5)E_b(\lambda)]$   
 $A_{\lambda 0} = [C_b(0) + C_a(0)] E_b(\lambda) L$

Soit  $A_{\lambda}(t) - A_{\lambda 0} = L[E_b(\lambda)(C_b(0) - 3) + E_a(\lambda)(C_a(0) + 5) - (C_b(0) + C_a(0))E_b(\lambda)]$   
 $= L[(C_b(0) - 3)[E_b(\lambda) - E_a(\lambda)] + (C_a(0) + 5)E_a(\lambda) - C_a(0)E_b(\lambda)]$   
 $A_{\lambda}(t) - A_{\lambda 0} = L[E_b(\lambda) - E_a(\lambda)] C_b(t)$

Req: on étudie l'équivalence car qd on irradie on génère l'isomère b qui est instable et se décompose en isomère a

1c - On ne doit pas se fier aux pts isobestiques: pts d'intersect des courbes:  $\lambda = 395$  et  $530$  nm. Car l'absorbance était la même pour les 2 espèces elle reste constante au cours des tps.

Pour augmenter la sensibilité et la précision des mesures on se place au maximum d'absorption d'une des espèces:

- 600 nm pour l'espèce b.
- ou • 484 nm pour l'espèce a.

1d - En présence d'irradiant  $K_{-1} = \frac{[HgDZ2b]}{[HgDZ2a]} = \frac{1}{K_{-1}}$   
 $= \frac{C_b(0)}{C_a(0)} = \frac{C_T - C_a(0)}{C_a(0)}$

Or  $C_a(0) = A_{484nm,0} / E_a(480)l$   
 $C_T = A_{484nm,0} / E_a(480)l$

d'où  $K_{-1} = \frac{C_T}{C_a(0)} - 1 = \frac{A_{484nm,0}}{A_{484nm,0}} - 1 = 2,68 = K_{-1}$

2a - On suppose que la réaction n'est que de la forme -1 et  $v = -\frac{d[HgDZ2b]}{dt} = k_{-1}[HgDZ2b]$   
 $\Rightarrow$  eqa diff à var separable dont la solut° est

$C_b(t) = C_b(0) \exp(-k_{-1}t)$

à l'après sb)  $C_b(t) = (A_{\lambda}(t) - A_{\lambda 0}) / L(E_b(\lambda) - E_a(\lambda))$   
 $C_b(0) = (A_{\lambda}(0) - A_{\lambda 0}) / L(E_b(\lambda) - E_a(\lambda))$   
 on a alors  $(A_{\lambda}(t) - A_{\lambda 0}) = (A_{\lambda}(0) - A_{\lambda 0}) \exp(-k_{-1}t)$

2b - On fait la reg linéaire suivante:  
 on trouve  $\ln(A_{\lambda 0} - A_{\lambda}(t)) = -2,0 \times 10^2 t - 0,60$

avec  $R^2 = 0,9997 \Rightarrow$  l'adue 1 est bien confirmée

et  $k_{-1} = -\text{pente} = 0,020 \text{ s}^{-1} = k_{-1}$