# TD T3 : Cinétique homogène en réacteur fermé

**Données :**

— $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

# Application du cours

### Exercice 1: Unité de la constante de réaction ■□□□

Pour chacun des cas suivants, déterminer l'unité de la constante de vitesse k :

1) Pour un ordre global 0.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = kC^0 = k$$

L'unité de k est donc la même que celle de la vitesse, soit $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

2) Pour un ordre global 1.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = kC^1 = kC$$

Donc :

$$k = \frac{v}{C}$$

k a donc pour unité $s^{-1}$.

3) Pour un ordre global 2.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = kC^2$$

Donc :

$$k = \frac{v}{C^2}$$

k a donc pour unité $L^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

### Exercice 2: Oxydation du fer par les ions chromates ■□□□

On étudie la réaction d'oxydation du fer par les ions chromates :

$$CrO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + 3\,Fe^{2+}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} = Cr^{3+}_{(aq)} + 3\,Fe^{3+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

1) On considère un moment où il apparait une quantité de 0,1 mol de $Cr^{3+}$ par seconde dans une solution de 0,5 L. Déterminer la vitesse volumique de la réaction, la vitesse volumique d'apparition des produits et de disparition des réactifs.

On peut dire :

$$v = v_{Cr^{3+}} = \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = \frac{1}{V} \times \frac{dn_{Cr^{3+}}}{dt} = \frac{0,1}{0,5} = 0,2\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Par ailleurs, en utilisant les coefficients stœchiométriques , on peut écrire :

$$v = \frac{v_{Cr^{3+}}}{\nu_{Cr^{3+}}} = \frac{v_{Fe^{3+}}}{\nu_{Fe^{3+}}} = \frac{v_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} = \frac{v_{CrO_4{}^{2-}}}{\nu_{CrO_4{}^{2-}}} = \frac{v_{Fe^{2+}}}{\nu_{Fe^{2+}}} = \frac{v_{H^+}}{\nu_{H^+}}$$

Il ne reste alors qu'à calculer :

$$v_{Fe^{3+}} = 3 \times v_{Cr^{3+}} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H_2O} = 4 \times v_{Cr^{3+}} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{CrO_4{}^{2-}} = v_{Cr^{3+}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{Fe^{2+}} = 3 \times v_{Cr^{3+}} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H^+} = 8 v_{Cr^{3+}} = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On vérifie bien qu'il y a conservation de la matière ! Il ne peut pas se produire plus d'élément fer ou chrome que ce qu'il disparait !

2) Proposer deux méthodes de suivi de cette réaction.

On peut suivre cette réaction avec des titrages à des moments différents. On peut facilement titrer le fer ou le chrome sans doute. Une autre possibilité est de faire un suivi avec une méthode instantanée du type conductimétrie ou pH-métrie.

## Exercice 3: Oxydation du zinc par les ions nitrates ■□□□

On étudie la réaction d'oxydation du zinc par les ions nitrates :

$$5\,Zn_{(s)} + 2\,NO_3{}^-{}_{(aq)} + 12\,H^+_{(aq)} = 5\,Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,NO_{(g)} + 6\,H_2O_{(l)}$$

1) On considère un moment où il apparait une quantité de 0,3 mol de $Zn^{2+}$ par seconde dans une solution de 0,6 L. Déterminer la vitesse volumique de la réaction, la vitesse volumique d'apparition des produits et de disparition des réactifs.

On peut dire :

$$v = \frac{v_{Zn^{2+}}}{\nu_{Zn^{2+}}} = \frac{1}{\nu_{Zn^{2+}}} \frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = \frac{1}{V \times \nu_{Zn^{2+}}} \times \frac{dn_{Zn^{2+}}}{dt} = \frac{0,3}{0,6 \times 5} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Par ailleurs, en utilisant les coefficients stœchiométriques , on peut écrire :

$$v = \frac{v_{Zn^{2+}}}{\nu_{Zn^{2+}}} = \frac{v_{NO}}{\nu_{NO}} = \frac{v_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} = \frac{v_{Zn}}{\nu_{Zn}} = \frac{v_{NO_3{}^-}}{\nu_{NO_3{}^-}} = \frac{v_{H^+}}{\nu_{H^+}}$$

Il ne reste alors qu'à calculer :

$$v_{NO} = 3 \times v = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H_2O} = 6 \times v = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{Zn} = 5 \times v = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{NO_3{}^-} = 2 \times v = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{H^+} = 12 \times v = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2) Proposer deux méthodes de suivi de cette réaction.

On peut suivre cette réaction avec des titrages à des moments différents. On peut facilement titrer le fer ou le chrome sans doute. Une autre possibilité est de faire un suivi avec une méthode instantanée du type conductimétrie ou pH-métrie.

### Exercice 4: Réduction du pentaoxyde de diazote ■□□□

On étudie la réaction suivante :

$$2\,N_2O_{5(g)} = 4\,NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

1) On considère un moment où il apparait une quantité de 5,0 mol de dioxygène par seconde dans un réacteur de 10 L. Déterminer la vitesse de la réaction, la vitesse d'apparition de $NO_2$ et de disparition de $N_2O_5$.

On a par définition pour les réactifs :

$$v = -\frac{1}{\nu_{O_2}} v_{O_2}^{app} = v_{O_2}^{app}$$

Or d'après l'énoncé :

$$v_{O_2}^{app} = \frac{1}{V} \times \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{5}{10} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

D'où :

$$v = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On a donc :

$$v_{NO_2}^{app} = \nu_{NO_2} \times v = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{N_2O_5}^{disp} = \nu_{N_2O_5} \times v = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2) On étudie cette réaction aux températures $T_1 = 150^oC$ et $T_2 = 100^oC$. On obtient les constantes de vitesse suivantes :

$$k_1 = 9,20 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \qquad \text{et} \qquad k_2 = 1,70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

On peut énoncer la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

On peut l'appliquer pour les deux températures :

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \qquad \text{et} \qquad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

On a donc :

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)}$$

On en déduit alors :

$$E_a = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

# Pour réfléchir un peu plus

### Exercice 5: Décomposition de l'eau oxygénée ■■□□

On étudie la décomposition de $H_2O_2$ en solution aqueuse catalysée par un halogénure $X^-$, selon le bilan :

$$H_2O_2(aq) = H_2O\,(l) + \frac{1}{2}O_2\,(g)$$

La vitesse a pour expression $v = k[H_2O_2][X^-]$. Les concentrations initiales valent $[X^-]_i = 0,833$ mol $\cdot$ L$^{-1}$et $[H_2O_2]_i = 1$ mol $\cdot$ L$^{-1}$.

1) Un litre de solution maintenue à 50°C libère au bout de 200 minutes un volume de dioxygène de 672 mL à T = 0 °C et sous P = 1 bar. En déduire k à 50°C.

Notons $t_1 = 200$ min. D'après la loi de vitesse proposée, on peut écrire :

$$v(t_1) = k_{50}[H_2O_2]_{t_1}[X^-]_{t_1}$$

Les ions halogénures n'interviennent pas dans le bilan donc leur concentration reste constante. On a donc :

$$[X^-]_{t_1} = [X^-]_i = 0,833 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut calculer la quantité de $H_2O_2$ restante grâce à la quantité de dioxygène dégagée. En effet, on a :

$$n_{O_2,t_1} = \frac{PV_{t_1}}{RT} = 29,6 \text{ mmol}$$

On a donc (avec un tableau d'avancement au besoin) :

$$[H_2O_2]_{t_1} = [H_2O_2]_i - 2\frac{n_{O_2,t_1}}{V} = 0,941 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Enfin, on peut montrer grâce à la méthode intégrale que :

$$ln\left(\frac{[H_2O_2]_{t_1}}{[H_2O_2]_i}\right) = k_{50}[X^-]_i t$$

On peut donc calculer :

$$k_{50} = \frac{ln\left(\frac{[H_2O_2]_{t_1}}{[H_2O_2]_i}\right)}{[X^-]_i t_1} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

2) On donne Ea = 65,7 kJ $\cdot$ mol$^{-1}$. Déterminer k à 25°C .

On peut appliquer la loi d'Arrhénius :

$$k_T = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Posons $T_1 = 50$°C et $T_2 = 25$ °C. On a donc :

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

On en déduit :

$$k_2 = k_1 e^{\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

## Exercice 6: Hydrolyse d'un dérivé halogéné ■■□□

Lors de l'étude cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane, le mélange initial est constitué de $(CH_3)_3CCl$ à la concentration $C_o = 0{,}100$ mol $\cdot$ L$^{-1}$ en milieu eau-propanone. L'équation de la réaction est :

$$(CH_3)_3CCl\,(aq) + H_2O\,(l) = (CH_3)_3COH\,(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

On détermine, au cours du temps, les concentrations C en 2-chloro-2-méthyl-propane :

| t (h) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C (mol $\cdot$ L$^{-1}$) | 0,100 | 0,085 | 0,075 | 0,066 | 0,057 | 0,048 | 0,042 | 0,036 |

En notant p l'ordre partiel associé au chlorométhylpropane, on peut exprimer la loi de vitesse :

$$v = kC^p$$

1) Justifier que l'eau n'intervienne pas dans la loi de vitesse.

L'eau étant le solvant, sa concentration est en large excès. Il y a donc dégénérescence de l'ordre vis-à-vis de ce réactif et il n'apparait pas dans la loi de vitesse.

2) Démontrer que ces mesures sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport au 2-chloro-2-méthyl-propane.

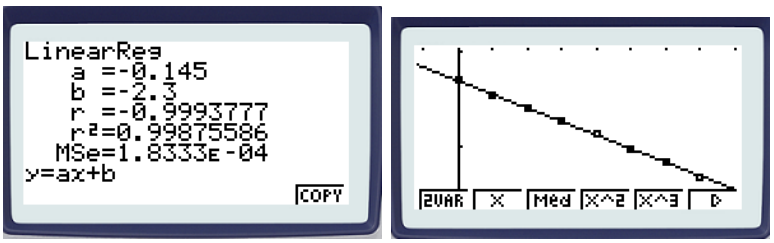
L'énoncé propose des données de type C = f(t) donc on va appliquer la méthode intégrale. On peut démontrer que, dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 :

$$lnC = lnC_o - kt$$

On calcule donc une ligne supplémentaire dans le tableau :

| t (h) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C ($mol \cdot L^{-1}$) | 0,100 | 0,085 | 0,075 | 0,066 | 0,057 | 0,048 | 0,042 | 0,036 |
| ln(C) | -2,30 | -2,46 | -2,59 | -2,72 | -2,86 | -3,04 | -3,17 | -3,32 |

On peut donc tracer la régression linéaire ln(C) = f(t) et on obtient les résultats :




(a) La régression (b) Le tracé

L'accord entre les points expérimentaux et le modèle est satisfaisant. On note de plus un $R^2$ également satisfaisant. On peut donc valider le modèle et donc l'ordre 1.

3) Calculer la constante de vitesse k et le temps de demi-vie $t_{1/2}$.

On obtient alors par identification avec le coefficient directeur :

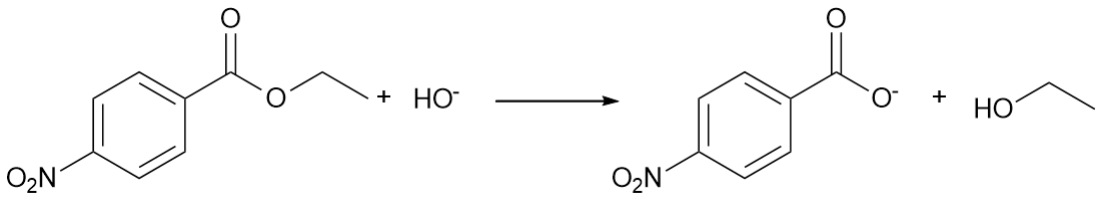
$$k = 0,145 \text{ h}^{-1}$$

On peut montrer que :

$$t_{1/2} = \frac{ln(2)}{k} = 4,78 \text{ h}$$

## Exercice 7: Saponification du nitrobenzoate d'éthyle ■■□□

On étudie la réaction d'hydrolyse basique du nitrobenzoate d'éthyle, noté A, dont le bilan est :




La concentration en ions hydroxydes est maintenue constante grâce à une solution tampon. On mesure le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales en A.

| $[A]_o$ en $10^{-2}$ mol · L$^{-1}$ | 5,0 | 4,5 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 2,75 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_{1/2}$ en s | 240 | 270 | 300 | 345 | 400 | 450 |

1) Ecrire la loi de vitesse et montrer que la vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration en nitrobenzoate d'éthyle.

La loi de vitesse est :

$$v = k[\text{A}][\text{HO}^-]$$

Or la concentration en ions hydroxydes est annoncée constante donc on a :

$$v = k'[\text{A}]$$

2) Proposer une hypothèse pour l'ordre partiel associé au nitrobenzoate d'éthyle sans calcul.

On sait que :

- Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est croissant avec la concentration initiale.
- Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale.
- Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est décroissant avec la concentration initiale.

En étudiant les valeurs du tableau, on s'attend à ce que l'ordre associé au nitrobenzoate d'éthyle soit un ordre 2.

3) Montrer alors la réponse à la question précédente avec la méthode de votre choix. Déterminer la valeur de la constante apparente de vitesse.

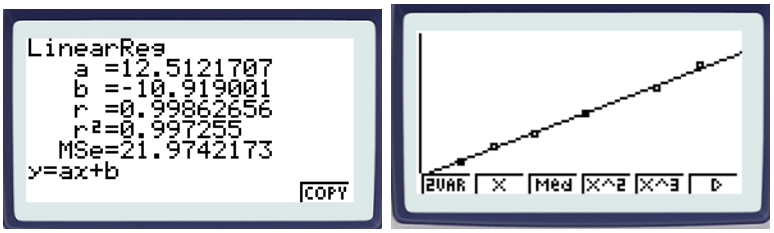
Pour un ordre 2, on attend :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'[A]_o}$$

On veut tracer la régression linéaire $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[A]_o}\right)$. Pour cela on commence par calculer l'inverse de la concentration initiale :

| $[A]_o$ en $10^{-2}$ mol · L$^{-1}$ | 5,0 | 4,5 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 2,75 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{[A]_o}$ en L.mol$^{-1}$ | 20 | 22,22 | 25,00 | 28,57 | 33,33 | 36,36 |
| $t_{1/2}$ en s | 240 | 270 | 300 | 345 | 400 | 450 |

On effectue la régression linéaire à la calculatrice et on obtient :




(a) La régression (b) Le tracé

On valide cette régression linéaire car :

- L'accord entre la régression et les points expérimentaux est très bon.
- Le coefficient de détermination $R^2$ est très proche de 1.

On en déduit donc que l'ordre partiel 2 supposé est le bon. On a donc la relation :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o}$$

On identifie alors :

$$k = \frac{1}{a} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## Exercice 8: Décomposition de l'urée ■■□□

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :

$$(NH_2)_2CO_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = 2\,NH^{4+}_{(aq)} + {CO_3}^{2-}{}_{(aq)}$$

1) Exprimer la loi de vitesse de la réaction. Justifier en particulier qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte l'eau.

En solution aqueuse, l'eau est très majoritaire. Ainsi sa concentration n'évolue pas. On peut donc écrire :

$$v = k[(NH_2)_2CO]^p$$

2) En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction à $T_1 = 300$ K est $k_1 = 2,9 \cdot 10^{-9}$ s$^{-1}$. Justifier l'ordre 1 de la réaction.

On voit que l'unité de cette constante de réaction correspond à une réaction du 1er ordre. Ainsi p=1.

3) Déterminer la relation entre la concentration C de l'urée et le temps.

On sait d'une part que :

$$v = k[(NH_2)_2CO]$$

Par définition de la vitesse, on a :

$$v = -\frac{d[(NH_2)_2CO]}{dt}$$

On peut donc écrire finalement :

$$-\frac{d[(NH_2)_2CO]}{dt} = k[(NH_2)_2CO]$$

On procède à la séparation des variables :

$$-\frac{d[(NH_2)_2CO]}{[(NH_2)_2CO]} = kdt$$

On peut donc intégrer entre l'état initial et un état quelconque :

$$\int_{[(NH_2)_2CO]_o}^{[(NH_2)_2CO]} -\frac{d[(NH_2)_2CO]'}{[(NH_2)_2CO]'} = \int_0^t k dt'$$

On en déduit après intégration :

$$-ln\left(\frac{[(NH_2)_2CO]}{[(NH_2)_2CO]_o}\right) = kt$$

On en déduit :

$$[(NH_2)_2CO] = [(NH_2)_2CO]_o e^{-k\times t}$$

4) Calculer la durée nécessaire $t_1$ pour décomposer 80% de l'urée à $T_1$.

On sait que :

$$[(NH_2)_2CO]_{t_1} = 0,2[(NH_2)_2CO]_o$$

On a donc :

$$[(NH_2)_2CO]_o e^{-k_1\times t} = 0,2[(NH_2)_2CO]_o$$

Ainsi :

$$t_1 = -\frac{ln(0,2)}{k_1}$$

On fait l'application numérique :

$$t_1 = 5,55 \cdot 10^8 \text{ s}$$

5) Exprimer $k_1$ en fonction de l'énergie d'activation $E_a$ et du facteur de fréquence A.

On peut appliquer la loi d'Arrhenius :

$$k_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

6) L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer $k_2$ la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 350$ K et $t_2$ la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.

Pour appliquer la loi d'Arrhénius, il faut trouver A ou bien s'en débarrasser. On peut donc calculer par exemple :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}}}{Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{R}\times\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

On a donc :

$$k_2 = k_1 e^{-\frac{E_a}{R}\times\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

On peut faire l'application numérique :

$$k_2 = 2,9 \times 10^{-9} e^{-\frac{166\times10^3}{8,314}\times\left(\frac{1}{350}-\frac{1}{300}\right)} = 4,0 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

On peut donc calculer comme précédemment :

$$t_2 = -\frac{ln(0,2)}{k_2}$$

L'application numérique donne :

$$t_2 = 4,02 \cdot 10^4 \text{ s}$$

7) En présence d'une enzyme, l'uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à $T_1$ devient $k_1' = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Déterminer le temps $t_1'$ de décomposition de 80% de l'urée. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?

On calcule de même :

$$t_1' = -\frac{ln(0,2)}{k_1'} = 5,36 \cdot 10^{-5}$$

L'uréase joue le rôle d'un catalyseur. Il s'agit d'une enzyme.

8) Donner l'expression de l'énergie d'activation $E_a'$ en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de $E_a'$.

On a à nouveau :

$$k_2' = Ae^{\frac{-E_a'}{RT}}$$

On peut donc calculer le rapport :

$$\frac{k_2'}{k_2} = \frac{e^{\frac{-E_a'}{RT_2}}}{e^{\frac{-E_a}{RT_2}}}$$

Donc :

$$\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a'}{RT_2} = ln\left(\frac{k_2'}{k_2}\right)$$

Finalement :

$$E'_a = E_a - RT_2 ln\left(\frac{k'_2}{k_2}\right)$$

On fait l'application numérique :

$$E'_a = 91,4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On observe bien que l'énergie d'activation est plus faible, c'est attendu pour un catalyseur.

9) Déterminer la température à laquelle la réaction devrait se dérouler sans uréase pour être aussi rapide qu'avec uréase à $T_1$.

On cherche donc T tel que :

$$k_{sans}(T) = k_{avec}(T_1)$$

On a donc :

$$Ae^{\frac{-Ea'}{RT}} = Ae^{\frac{-Ea'}{RT_1}}$$

Donc :

$$\frac{-Ea}{RT} = \frac{Ea'}{RT_1}$$

Donc :

$$T = \frac{Ea}{Ea'}T_1 = 545 \text{ K}$$

## Exercice 9: Action de radicaux hydroxyle sur l'éthanal ■■□□

On étudie la réaction suivante à 298K :

$$CH_3CHO_{(aq)} + HO^{\bullet}_{(aq)} = CH_3CO^{\bullet}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Dans une première expérience, l'éthanal est introduit à la concentration de $3,3 \times 10^{-7}$ mol $\cdot$ L$^{-1}$. Cette concentration, bien que faible, reste très supérieure à la concentration en radical hydroxyle. On mesure les données suivantes :

| t (ms) | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{[HO^{\bullet}]}{[HO^{\bullet}]_o}$ | 1 | 0,55 | 0,31 | 0,16 | 0,09 | 0,05 | 0,03 | 0,01 |

Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec des valeurs de concentration en éthanal différentes. La mesure d'une grandeur $k_{app}$ est alors reportée dans le tableau suivant :

| $[CH_3CHO]_o$ ($10^{-7}$ mol $\cdot$ L$^{-1}$) | 1,2 | 2,4 | 4,0 | 5,1 |
|---|---|---|---|---|
| $k_{app}$ ($10^3$ $s^{-1}$) | 1,12 | 2,10 | 3,65 | 4,50 |

1) Exprimer la loi de vitesse de cette réaction. Justifier que la dépendance vis-à-vis d'un réactif peut être négligée et définir alors la grandeur $k_{app}$.

D'après la formule du cours, on a :

$$v = k \times [CH3CHO]^{m_1} \times [HO^{\bullet}]^{m_2}$$

Or il est indiqué que la concentration en éthanal est très grande devant la concentration en hydroxyle. On a donc :

$$[CH_3CHO]_t = [CH_3CHO]_o$$

On peut alors finalement écrire :

$$v = k_{app} \times [HO^{\bullet}]^{m_2}$$

avec : $k_{app} = k \times [CH3CHO]_o^{m_1}$

2) Montrer que l'ordre partiel par rapport aux radicaux hydroxyle vaut 1 et déterminer $k_{app}$ pour la première expérience.

Le tableau de donné exprime [HO•] = f(t) donc on applique la méthode intégrale. On suppose un ordre 1 d'après la question. On obtient donc :

$$v = k_{app} \times [\text{HO}^\bullet]$$

Par définition on a :

$$v = -\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt}$$

Finalement :

$$-\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = k_{app} \times [\text{HO}^\bullet]$$

On sépare les variables :

$$-\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{[\text{HO}^\bullet]} = k_{app} dt$$

On intègre entre état initial et état quelconque :

$$-\int_{[\text{HO}^\bullet]_o}^{[\text{HO}^\bullet]_t} \frac{d[\text{HO}^\bullet]}{[\text{HO}^\bullet]} = \int_{t=0}^{t} k_{app} dt'$$

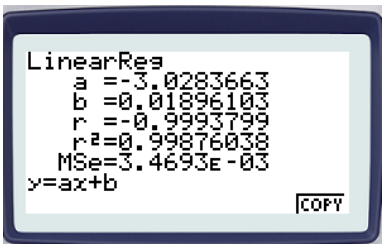
On obtient finalement :

$$ln\left(\frac{[\text{HO}^\bullet]_t}{[\text{HO}^\bullet]_o}\right) = -k_{app} t$$

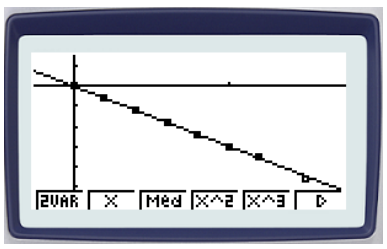
On calcule alors la nouvelle ligne dans le tableau :

| t (ms) | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{[\text{HO}^\bullet]}{[\text{HO}^\bullet]_o}$ | 1 | 0,55 | 0,31 | 0,16 | 0,09 | 0,05 | 0,03 | 0,01 |
| $ln\left(\frac{[\text{HO}^\bullet]_t}{[\text{HO}^\bullet]_o}\right)$ | 0 | -0,59 | -1,17 | -1,83 | -2,41 | -2,99 | -3,51 | -4,61 |

On effectue donc la régression linéaire $ln\left(\frac{[\text{HO}^\bullet]_t}{[\text{HO}^\bullet]_o}\right) = f(t)$ et on obtient :




(a) La régression




(b) Le tracé

On peut alors valider la régression linéaire. On valide alors l'ordre 1 de la réaction. On en déduit de plus :

$$k_{app} = -a = 3,03 \text{ ms}^{-1}$$

3) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'éthanal ainsi que la constante cinétique k de la réaction.

On a par définition :

$$k_{app} = k \times [CH3CHO]_o^{m_1}$$

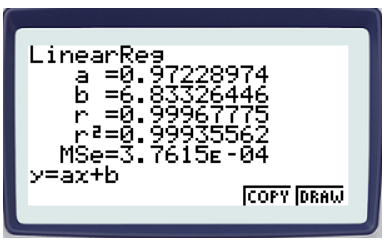
On en déduit par application du logarithme :

$$ln(k_{app}) = ln(k) + m_1 \times ln([CH3CHO]_o)$$

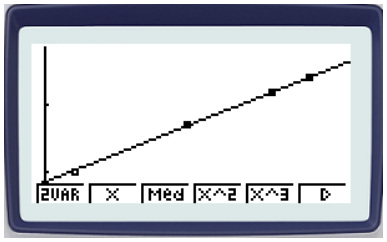
On calcule alors les deux nouvelles lignes dans le tableau :

| $[CH_3CHO]_o$ $(10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | 1,2 | 2,4 | 4,0 | 5,1 |
|---|---|---|---|---|
| $k_{app}$ $(10^3\ \text{s}^{-1})$ | 1,12 | 2,10 | 3,65 | 4,50 |
| $ln([CH3CHO]_o)$ | -15,94 | -15,24 | -14,73 | 14,49 |
| $ln(k_{app})$ | 7,0 | 7,7 | 8,2 | 8,4 |

On effectue ensuite la régression linéaire $ln(k_{app}) = f(ln[CH3CHO]_o)$ et on obtient :




(c) La régression




(d) Le tracé

On valide donc la régression linéaire et on en déduit :

$$k = e^b = 6,2 \times 10^9\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m_1 = a \simeq 1$$

## Exercice 10: Cinétique de la réaction entre les ions bromure et bromate ■■■□

En solution aqueuse acide, la réaction entre les ions bromure et les ions bromate produit du dibrome selon l'équation :

$$5\,\text{Br}^-_{(\text{aq})} + \text{BrO}_3{}^-{}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} = 3\,\text{Br}_{2(\text{aq})} + 3\,\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$

On suppose alors la loi de vitesse suivante :

$$v = k[\text{BrO}_3{}^-]^p[\text{Br}^-]^q[\text{H}^+]^r$$

On se propose de déterminer les ordres partiels p,q et r à partir des différentes expériences suivantes.

### Première étude

On réalise des expériences à 0°C avec les concentrations initiales suivantes :

$[\text{BrO}_3{}^-]_o = 1,00\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Br}^-]_o = 0,143\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{H}^+]_o = 0,100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On obtient les résultats dans le tableau suivant :

| Temps (s) | 0 | 150 | 300 | 450 | 900 | 1800 | 3600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[\text{BrO}_3{}^-]$ $(\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | 10,0 | 9,42 | 8,87 | 8,36 | 6,99 | 4,89 | 2,39 |

1) Comparer la concentration en ions bromates aux deux autres concentrations. Indiquer l'approximation que l'on peut déduire.

On observe que :

$$[BrO_3^-]_o <<< [Br^-]_o \text{ et } [BrO_3^-]_o <<< [H^+]_o$$

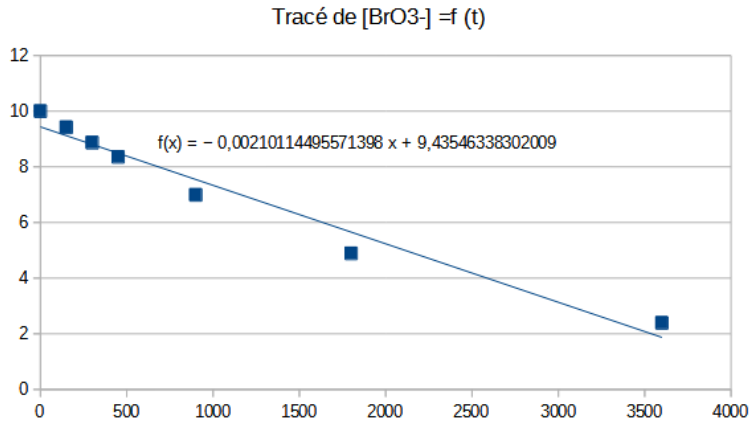
On peut alors considérer que :

$$[Br^-]_t \approx [Br^-]_o$$

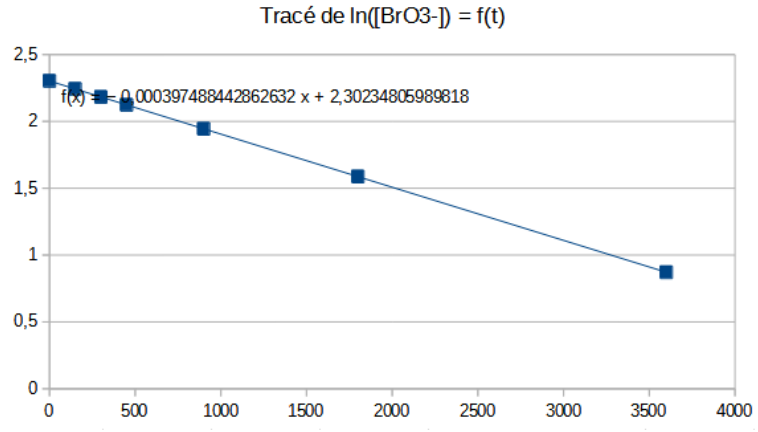
$$[H^+]_t \approx [H^+]_o$$

2) Tracer les trois courbes $[BrO_3^-] = f(t)$, $ln\left([BrO_3^-]\right) = f(t)$ et $\frac{1}{[BrO_3^-]} = f(t)$. En déduire que l'ordre de la réaction par rapport aux ions bromate est égal à 1.

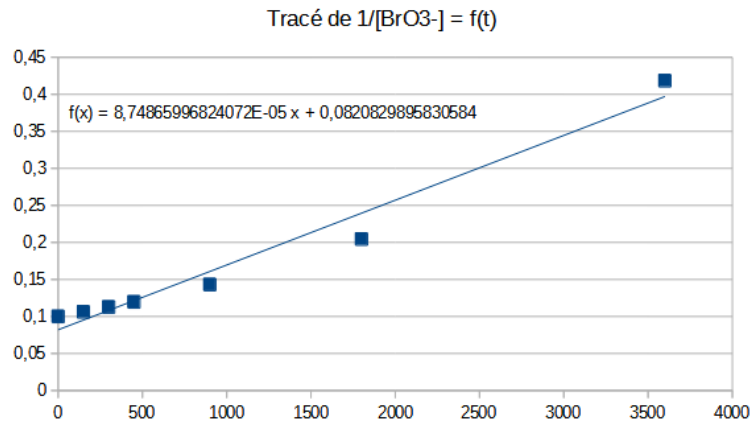
Les tracés sont donnés dans la figure suivante :




(a) $[BrO_3^-] = f(t)$




(b) $ln\left([BrO_3^-]\right) = f(t)$




(c) $\frac{1}{[BrO_3^-]} = f(t)$

On constate que c'est la courbe $ln\left([BrO_3^-]\right) = f(t)$ qui est une droite. Cela valide alors l'ordre 1.

**Deuxième étude**

Trois autres expériences, réalisées à la même températures 0°C, ont donné les résultats suivants :

| | $[BrO_3^-]_o$ $(mol \cdot L^{-1})$ | $[Br^-]_o$ $(mol \cdot L^{-1})$ | $[H^+]_o$ $(mol \cdot L^{-1})$ | Vitesse initiale $v_o$ $(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,136 | 0,108 | 0,100 | $4{,}08 \times 10^{-5}$ |
| 2 | 0,136 | 0,143 | 0,100 | $5{,}41 \times 10^{-5}$ |
| 3 | 0,136 | 0,108 | 0,120 | $5{,}88 \times 10^{-5}$ |

3) En déduire que l'ordre initial par rapport aux ions bromure est égal à 1.

Supposons un ordre 1 pour les bromures. Alors on peut écrire :

$$v_o = k[BrO_3^-]_o^1 \times [Br^-]_o^1 \times [H^+]_o^p$$

Comparons l'expérience 1 et 2. On remarque que l'on a seulement la concentration initiale en bromure qui est modifiée. On a donc si l'ordre 1 est vérifié :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{[Br^-]_{o,1}}{[Br^-]_{o,2}}$$

On vérifie alors. D'un côté :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{4,08 \times 10^{-5}}{5,41 \times 10^{-5}} = 0,75$$

D'un autre côté :

$$\frac{[Br^-]_{o,1}}{[Br^-]_{o,2}} = \frac{0,108}{0,143} = 0,75$$

On vérifie donc bien l'ordre 1.

4) En déduire que l'ordre initial par rapport aux ions $H^+$ est égal à 2.

De même, si on suppose un ordre 2, on doit vérifier :

$$v_o = k[BrO_3^-]_o^1 \times [Br^-]_o^1 \times [H^+]_o^2$$

Comparons l'expérience 1 et 3. On remarque que l'on a seulement la concentration initiale en $H^+$ qui est modifiée. On a donc si l'ordre 2 est vérifié :

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{[H^+]_{o,1}^2}{[H^+]_{o,3}^2}$$

On vérifie alors. D'un côté :

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{4,08 \times 10^{-5}}{5,88 \times 10^{-5}} = 0,69$$

D'un autre côté :

$$\frac{[H^+]_{o,1}^2}{[H^+]_{o,3}^2} = \frac{0,100^2}{0,120^2} = 0,69$$

On vérifie donc bien l'ordre 2.

5) Calculer la constante de vitesse à 0°C.

On a donc montré que :

$$v_o = k[BrO_3^-]_o^1 \times [Br^-]_o^1 \times [H^+]_o^2$$

Donc :

$$k = \frac{v_o}{[BrO_3^-]_o^1 \times [Br^-]_o^1 \times [H^+]_o^2}$$

Si on fait le calcul pour chaque expérience :

$$k_1 = 0,278 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

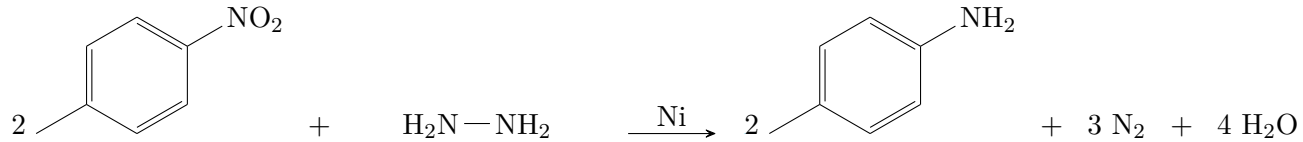
$$k_2 = 0,278 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 0,278 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ouf !

## Exercice 11: Synthèse de la 4-méthylaniline ■■□□

En solution hydroalcoolique, le 4-nitrotoluène (ou para-nitrotoluène) réagit avec l'hydrazine et se transforme en 4-méthylaniline (ou paratoluidine). L'équation de la réaction est :




B: 4-nitrotoluène — Hy: Hydrazine — 4-methylaniline

1) En notant p l'ordre partiel de la réaction par rapport au 4 nitro-toluène B et q l'ordre partiel par rapport à l'hydrazine Hy, exprimer la loi de vitesse volumique de la réaction à la date t en fonction de la constante de vitesse k et des concentrations molaires $[B]_t$ et $[Hy]_t$ à la date t.

On a alors :

$$v = k[B]_t^p[Hy]_t^q$$

2) Citer les paramètres qui peuvent influer sur la valeur de la constante k.

Il y a la température et l'énergie d'activation de la réaction.

Cette réaction a été étudiée par M. Goswani et M. Rahman à 298 K en solution hydro-alcoolique et en présence de 5,0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$de nickel de Raney, en choisissant les concentrations initiales suivantes :

$$[B]_o = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \qquad [Hy]_o = 11,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3) Expliquer comment se simplifie, dans ces conditions, l'expression de v. On notera k' la constante apparente de vitesse.

On constate que :

$$[B]_o <<< [Hy]_o$$

Ainsi on peut supposer que $[Hy]_t = [Hy]_o$ et si on note $k' = \times[Hy]_o^q$ alors on a :

$$v = k'[B]_t^p$$

4) Préciser le nom de la méthode qui a été choisie afin de déterminer un ordre partiel.

Il s'agit de la méthode de dégénérescence de l'ordre.

5) En faisant l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport au 4 nitro-toluène, montrer que la relation liant k', $[B]_t$ et $[B]_o$ est :

$$ln\left(\frac{[B]_t}{[B]_o}\right) = -2k't$$

En supposant un ordre 1, on peut écrire :

$$v = k'[\mathrm{B}]_t^1$$

Or :

$$v = \frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{B}]_t}{dt}$$

On peut donc égaliser :

$$k'[\mathrm{B}]_t = \frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{B}]_t}{dt}$$

On réalise ensuite la *séparation des variables* :

$$\frac{d[B]_t}{[B]_t} = -2k'dt$$

On intègre ainsi entre t=0 et t quelconques correspondants aux concentrations respectives $[A]_o$ et $[A]_t$ :

$$\int_{[B]_o}^{[B]_t} \frac{dC}{C} = -2k' \int_o^t dt$$

On obtient finalement l'expression demandée après intégration :

$$ln\left(\frac{[\mathrm{B}]_t}{[\mathrm{B}]_o}\right) = -2k't$$

Le suivi cinétique de la réaction a été fait par spectrophotométrie. A la longueur d'onde de 275 nm, seule l'espèce B absorbe et son absorbance vérifie la loi de Beer-Lambert. On note $A_t$ l'absorbance à la date t et $A_o$ l'absorbance initiale.

6) Ecrire la relation issue de la loi de Beer-Lambert qui unit la concentration $[\mathrm{B}]_t$ et l'absorbance $A_t$. En déduire une relation entre $A_t$, $A_0$, k' et t.

On a :

$$A_t = \epsilon l[\mathrm{B}]_t$$

On peut donc écrire en particulier :

$$A_o = \epsilon l[\mathrm{B}]_o$$

Ainsi :

$$\frac{[\mathrm{B}]_t}{[\mathrm{B}]_o} = \frac{A_t}{A_o}$$

Finalement à l'aide de la réponse à la question précédente :

$$ln\left(\frac{[\mathrm{B}]_t}{[\mathrm{B}]_o}\right) = ln\left(\frac{A_t}{A_o}\right) = -2k't$$

7) Montrer que la courbe représentée en annexe 1 permet de confirmer l'ordre 1 par rapport à B. Déterminer la valeur de la constante apparente de vitesse k' pour les conditions expérimentales choisies.

On observe bien que la courbe $ln(A_t) = f(t)$ est une droite ce qui valide l'expression précédente. Si on écrit l'expression précédente sous la forme :

$$ln\,(A_t) = ln(A_o) - 2k't$$

On peut identifier :

$$-2k' = -0,0180$$

On en déduit :

$$k' = 0,090 \text{ min}^{-1}$$

D'autres expériences ont permis de déterminer des valeurs de la constante apparente de vitesse k' à différentes température, en solution alcoolique et en présence de 5,0 g $\cdot$ L$^{-1}$de nickel de Raney, avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\text{B}]_o = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \qquad [\text{Hy}]_o = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En annexe 2 figure la courbe $ln(k') = f\left(\frac{1}{T}\right)$ où T est la température absolue en Kelvin.

8) Rappeler la relation liant la constante de vitesse k' et la température T (on notera $E_a$ l'énergie d'activation).

Il s'agit de la moi d'arrhénius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

9) Déduire de la courbe en annexe 2 la valeur de l'énergie d'activation.

On peut réécrire la loi d'arrhénius selon :

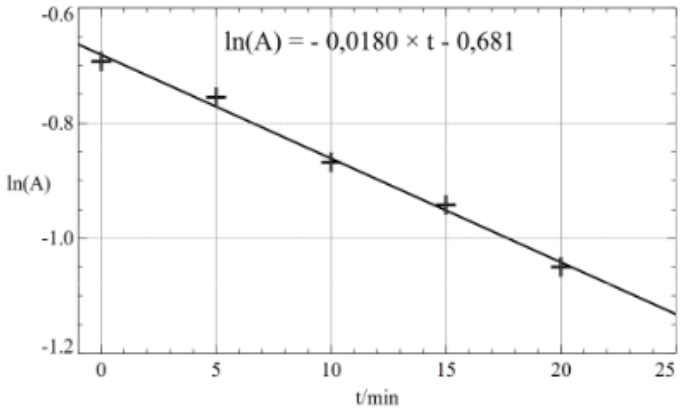
$$ln(k) = ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

On identifie donc :

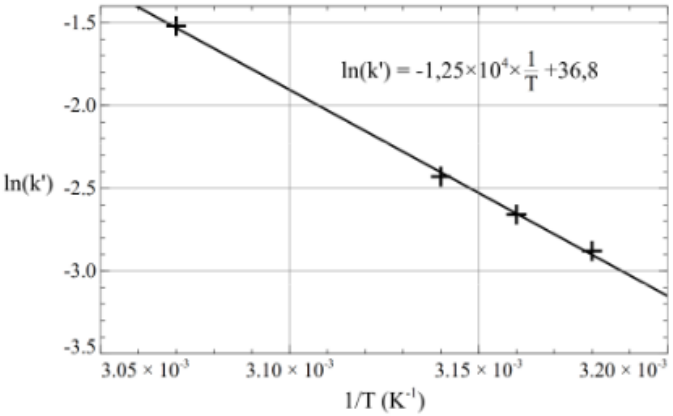
$$\frac{E_a}{R} = 1,25 \times 10^4$$

Donc :

$$E_a = 10,4 \times 10^4 \text{ J}$$




(a) Annexe 1




(b) Annexe 2

## Exercice 12: L'âge du vin ■■■□

L'âge de l'eau ou du vin est généralement déterminé par la mesure de la quantité d'isotope radioactif (tritium $^3_1$H noté T) qu'ils contiennent. Dans la nature, la quantité de tritium dans l'eau est à peu près constante car la décroissance radioactive, qui se produit avec un temps de demi-vie égal à 12,32 ans, est compensée par la formation de tritium dans la vapeur d'eau dans la haute atmosphère, sous l'effet du rayonnement cosmique. La réaction de formation n'a cependant pas lieu dans un récipient fermé et seule la réaction de désintégration du tritium (d'ordre 1) a lieu. Déterminer l'age d'un vin qui ne contient plus que 20 % du tritium normalement présent dans l'eau.

La loi de vitesse de la réaction est :

$$v = k[T]$$

On peut donc montrer :

$$ln\left(\frac{[T]}{[T]_o}\right) = -kt$$

On a de plus :

$$k = \frac{ln(2)}{t_{1/2}} = 0,056 \text{ ans}$$

Au moment où $\frac{[T]}{[T]_o} = 0,2$ on a :

$$t = -\frac{ln\left(\frac{[T]}{[T]_o}\right)}{k} = 28,7 \text{ ans}$$

**Exercice 13: Cinétique en phase gazeuse** ■■■□

On étudie par mesure de la pression totale à T et V constants la réaction, supposée quantitative, en phase gazeuse à T = 280 °C. L'équation de la réaction et les mesures sont données ci-dessous.

$$SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$$

| t (min) | 60 | 120 | 180 | 240 | $+\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|
| P (mmHg) | 356 | 404 | 442 | 472 | 594 |

1) Préciser ce qu'est le $t = +\infty$ et comment on peut le mesurer.

Il s'agit du temps à partir duquel l'équilibre est atteint : il n'y a plus d'évolution. Il suffit donc d'attendre que la pression n'évolue plus.

2) Exprimer $P_o$ en fonction de $P_\infty$ et $P_{SO_2Cl_2,t}$ en fonction de $P$ et de $P_\infty$.

On dresse le tableau d'avancement de la réaction :

| | $SO_2Cl_{2(g)}$ | = | $SO_{2(g)}$ | + $Cl_{2(g)}$ | $n_{tot,gaz}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| EI | $n_o$ | | 0 | 0 | $n_o$ |
| En cours : $\xi$ | $n_o - \xi$ | | $\xi$ | $\xi$ | $n_o + \xi$ |
| EF : $\xi_{max}$ | $n_o - \xi_{max}$ | | $\xi_{max}$ | $\xi_{max}$ | $n_o + \xi_{max}$ |

Comme la réaction est supposée quantitative, on a :

$$\xi_{max} = n_o$$

Or on a avec la loi des gaz parfaits :

$$P_\infty = \frac{2n_oRT}{V}$$

Et donc :

$$P_o = \frac{n_oRT}{V} = \frac{P_\infty}{2}$$

De plus :

$$P_{SO_2Cl_2,t} = \frac{(n_o - \xi)RT}{V}$$

Et :

$$P = \frac{(n_o + \xi)RT}{V}$$

On remarque donc :

$$P_{SO_2Cl_2,t} + P = P_\infty$$

On a donc :

$$P_{SO_2Cl_2,t} = P_\infty - P$$

3) Montrer alors que, sous l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 :

$$ln\left(\frac{P_\infty}{2(P_\infty - P)}\right) = kt$$

On a par définition de la vitesse molaire, en notant n la quantité de matière de chlorure de sulfuryle $SO_2Cl_2$ :

$$v = \frac{dn}{dt}$$

On a de plus par hypothèse et en cas d'ordre 1 :

$$v = kn$$

On peut donc en déduire :

$$\frac{dn}{dt} = kn$$

Comme le volume est constant, on peut résoudre simplement et trouver :

$$ln\left(\frac{n}{n_o}\right) = -kt$$

On peut ensuite appliquer la loi des GP :

$$ln\left(\frac{P_{SO_2Cl_2,t}}{P_o}\right) = -kt$$

Finalement on a avec les relations précédentes :

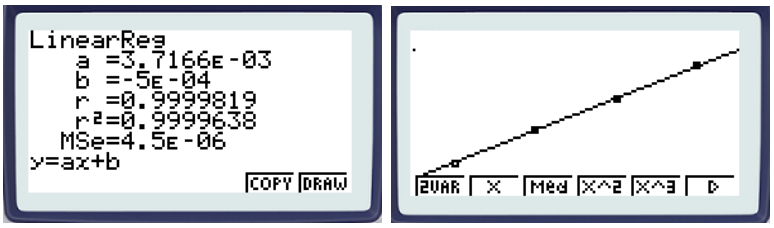
$$ln\left(\frac{P_\infty}{2(P_\infty - P)}\right) = kt$$

4) En déduire que la réaction est d'ordre 1 et calculer sa constante de vitesse.

On veut tracer la régression linéaire $ln\left(\frac{P_\infty}{2(P_\infty - P)}\right) = f(t)$ et on calcule donc les valeurs de $ln\left(\frac{P_\infty}{2(P_\infty - P)}\right)$ :

| t (min) | 60 | 120 | 180 | 240 | $+\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|
| P (mmHg) | 356 | 404 | 442 | 472 | 594 |
| $ln\left(\frac{P_\infty}{2(P_\infty - P)}\right)$ | 0,221 | 0,447 | 0,670 | 0,890 | x |

La régression linéaire donne :




(a) La régression (b) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle d'une part, associé au bon coefficient

$R^2$, on peut valider le modèle. On en déduit alors que la cinétique est bien d'ordre 1 avec :

$$k = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

## Exercice 14: Décomposition du pentaoxyde d'azote ■■■□

On réalise l'étude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote $N_2O_5$ en solution dans $CCl_4$ à 45°C. On a pu déterminer la vitesse volumique $v_i$ à l'instant initial de la réaction en fonction de la concentration C en $N_2O_5$.

| $v_o$ (mol · L$^{-1}$ · s$^{-1}$) | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,96 \cdot 10^{-3}$ | $0,67 \cdot 10^{-3}$ | $0,38 \cdot 10^{-3}$ | $0,23 \cdot 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C (mol · L$^{-1}$) | 2,33 | 1,50 | 1,11 | 0,64 | 0,37 |

1) Proposer une méthode pour déterminer la vitesse initiale $v_o$.

On a par définition :

$$v = -\frac{dC}{dt}$$

La vitesse initiale est donc l'opposé de la pente de la tangente à l'origine pour la courbe C = f(t).

2) Déterminer graphiquement l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

Au vu des données, on va proposer une méthode différentielle. La loi de vitesse s'écrit :

$$v = kC^p$$

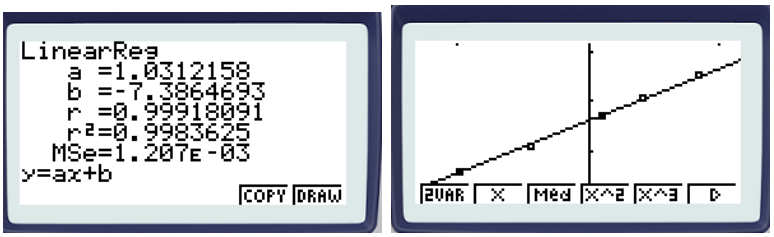
On a donc :

$$ln(v) = ln(k) + p \cdot ln(C)$$

On calcule donc les valeurs de $ln(v)$ et de $ln(C)$ :

| ln(v) | $-6,50$ | $-6,95$ | $-7,31$ | $-7,88$ | $-8,38$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ln(C) | $0,846$ | $0,405$ | $0,104$ | $-0,446$ | $-0,994$ |

La régression linéaire $ln(v) = f(ln(C))$ donne :




(a) La régression (b) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle d'une part, associé au bon coefficient $R^2$, on peut valider le modèle. On en déduit alors que la cinétique est bien d'ordre 1 avec :

$$k = e^b = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

## Exercice 15: Décomposition de l'éthanal ■■■□

On considère la réaction : $CH_3CHO = CH_4 + CO$, en phase gazeuse à 520°.

1) Relier la cinétique d'une réaction avec la température. Si possible, proposez une interprétation microscopique.

C'est la loi d'Arrhenius : $k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}}$. La température est une grandeur macroscopique. Elle correspond à l'agitation microscopique des molécules. Or une réaction, c'est une collision entre deux molécules. Ainsi, RT représente l'agitation thermique et donc le facteur exponentiel représente la compétition entre la difficulté d'avoir une collision, utile qui plus est (toutes les collisions ne mènent pas forcément à la réaction) et l'agitation des molécules qui les fait s'entrechoquer.

2) Montrer que dans un réacteur isochore isotherme, la pression varie au cours de la réaction.

Les termes isochores et isothermes signifient que T et V sont fixés. On dresse un tableau d'avancement :

| | $CH_3CHO_{(g)}$ | = | $CH_{4(g)}$ | + $CO_{(g)}$ | $n_{tot}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| EI | $n_o$ | ‖ | 0 | 0 | $n_o$ |
| En cours : $\xi$ | $n_o - \xi$ | ‖ | $\xi$ | $\xi$ | $n_o + \xi$ |
| EF : $\xi_f$ | $n_o - \xi_f$ | ‖ | $n_o - \xi_f$ | $\xi_f$ | $n_o + \xi_f$ |

On voit donc que la quantité de matière totale de gaz varie au cours de la réaction. D'après la loi des gaz parfaits, T et V étant constants, la pression varie également.

3) Donner l'expression de la pression partielle en ethanal en fonction de l'avancement et en déduire l'expression de la pression totale en fonction de la pression partielle en éthanal et de la pression initiale dans le réacteur.

On applique la loi des gaz parfaits :

$$P_{ethanal} = \frac{n_{ethanal} \times RT}{V}$$

On a donc

$$P_{ethanal} = \frac{(n_o - \xi) \times RT}{V}$$

On a de plus :

$$P = \frac{(n_o + \xi) \times RT}{V}$$

On remarque donc :

$$P + P_{ethanal} = \frac{2n_o \times RT}{V} = 2P_o$$

Finalement :

$$P = 2P_o - P_{ethanal}$$

4) On donne l'évolution de la pression totale en fonction du temps pour un système dont l'état initial est composé d'éthanal pur à 520 °C sous 0,477 bar.

| Temps (s) | 42 | 105 | 242 | 480 | 840 | 1440 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pression totale (bar) | 0,522 | 0,575 | 0,654 | 0,733 | 0,799 | 0,851 |

Montrer que la réaction est d'ordre 2.

On suppose la réaction d'ordre 2. On a donc :

$$v = k[Ethanal]^2$$

Avec la loi des gaz parfaits :

$$v = k \times \left(\frac{n_{Ethanal}}{V}\right)^2 = k \times \left(\frac{P_{Ethanal}}{RT}\right)^2$$

On a donc :

$$k \times \left(\frac{P_{Ethanal}}{RT}\right)^2 = \frac{-1}{RT}\frac{dP_{ethanal}}{dt}$$

On peut donc résoudre cette équation différentielle pour trouver :

$$\frac{RT}{P_{ethanal}} = \frac{RT}{P_o} + k \times t$$

Donc :

$$\frac{1}{2P_o - P} = \frac{1}{P_o} + \frac{k \times t}{RT}$$

On trace donc la régression linéaire $\frac{1}{2P_o-P} = f(t)$ pour obtenir :

$$a = 5,28 \cdot 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1} \qquad b = 2,055 \text{ Pa} \qquad R^2 = 0,999$$

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et la modèle d'une part et au vu du coefficient d'autre part, on peut valider le modèle. On en déduit $k = 3,4 \cdot 10^{-3}$ L $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s$^{-1}$.

### Exercice 16: Utilisation du tiers-temps de réaction ■■■□

On étudie, à 560 K, la réaction en phase gazeuse dans une enceinte isochore :

$$\text{CH}_3\text{I(g)} + \text{HI(g)} = \text{CH}_4\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$$

On réalise des expériences à partir de différents mélanges équimolaires en iodométhane et en iodure d'hydrogène et on détermine le temps pour lequel il reste un tiers de HI, noté $t_{1/3}$. On donne dans le tableau suivant la mesure de $t_{1/3}$ en fonction de la pression initiale, notée $P_i$.

| $P_i$ (bar) | 0,24 | 0,51 | 1,00 | 2,04 |
|---|---|---|---|---|
| $t_{1/3}$ (s) | 803 | 402 | 196 | 100 |

Déterminer l'ordre global et la constante de vitesse de la réaction.

La loi de vitesse est du type :

$$v = k[\text{CH}_3\text{I}]^\alpha[\text{HI}]^\beta$$

Comme les proportions sont stœchiométriques , on a à tout instant :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{I}]_t}{1} = \frac{[\text{HI}]_t}{1} = C(t)$$

Donc :

$$v = kC(t)^{\alpha+\beta}$$

On note la concentration initiale en $\text{CH}_3\text{I}$ et en HI :

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

On a donc d'après la loi des gaz parfaits :

$$C_i = \frac{P_i}{RT}$$

Déterminons par ailleurs l'expression du tiers-temps pour les ordres globaux 0, 1 et 2.

— Pour l'ordre global 0, on peut montrer :

$$C(t) = C_i - kt$$

Donc quand on évalue cette expression pour $t = t_{1/3}$ :

$$\frac{C_i}{3} = C_i - kt_{1/3}$$

On en déduit :

$$t_{1/3} = \frac{2C_i}{3k} = \frac{2P_i}{3kRT}$$

— Pour l'ordre global 1, on peut montrer :

$$ln\left(\frac{C(t)}{C_i}\right) = -kt$$

Donc quand on évalue cette expression pour $t = t_{1/3}$ :

$$ln3 = kt_{1/3}$$

Donc :

$$t_{1/3} = \frac{ln3}{k}$$

— Pour l'ordre global 2, on peut montrer :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_i} + kt$$

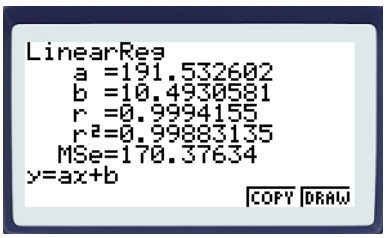
Donc quand on évalue cette expression pour $t = t_{1/3}$ :

$$\frac{3}{C_i} = \frac{1}{C_i} + kt_{1/3}$$

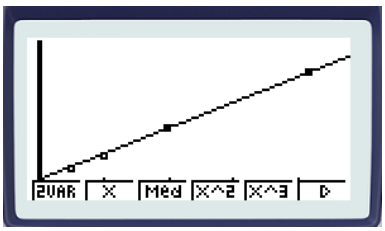
Donc :

$$t_{1/3} = \frac{2}{kC_i} = \frac{2RT}{kP_i}$$

On retrouve bien les évolutions connues pour le temps de demi-réaction en fonction des conditions initiales. On observe que $t_1/3$ est décroissant avec $P_i$. On suppose donc plutôt l'ordre 2 et on trace la régression linéaire $t_{1/3} = f(\frac{1}{P_i})$ et on obtient :




(a) La régression




(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle d'une part, associé au bon coefficient $R^2$, on peut valider le modèle. On en déduit alors que la cinétique est bien d'ordre global 2 avec :

$$a = \frac{2RT}{k} = 192 \text{ s bar} = 192 \cdot 10^5 \text{ s Pa}$$

On en déduit (attention aux conversions) :

$$k = \frac{2RT}{a} = 4,85 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Exercice 17: Réaction de la chlorhydrine ■■■□

On considère la réaction de la chlorhydrine, notée C, avec l'ion hydroxyde qui conduit à un époxyde, noté E :

$$C + HO^- = E + Cl^- + H_2O$$

Cette réaction se déroule dans un milieu tamponné, c'est-à-dire à pH constant. Ainsi les concentrations en ion hydroxyde et hydroxoniums sont constants. Pour l'étudier, on mesure la concentration en chlore en fonction du temps. L'expérience est menée à partir d'une concentration initiale en chlorhydrine de $6,86 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

| Temps (min) | 0 | 180 | 380 | 480 | 1140 | 1260 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Cl^-]$ ( $mmol \cdot L^{-1}$) | 0 | 1,15 | 2,10 | 2,70 | 4,88 | 5,21 |

1) Déterminer l'ordre partiel en chlorhydrine.

On remarque que le tableau donne la concentration d'un produit et non d'un réactif. Aussi doit-on calculer la concentration en chlorhydrine. On sait (on pourra tracer un tableau d'avancement pour s'aider) que d'après l'équation de la réaction :

$$[C]_t = [C]_o - x_t = [C]_o - [Cl]_t$$

On peut donc alors compléter le tableau précédent :

| Temps (min) | 0 | 180 | 380 | 480 | 1140 | 1260 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Cl^-]$ ($mmol \cdot L^{-1}$) | 0 | 1,15 | 2,10 | 2,70 | 4,88 | 5,21 |
| [C] ($mmol \cdot L^{-1}$) | 6,86 | 5,71 | 4,76 | 4,16 | 1,98 | 1,65 |

on sait que le milieu est tamponné, ce qui signifie que la concentration en ion $HO^-$ est fixée. On peut donc écrire :

$$v = k'[C]^m \text{ avec } k' = k[HO^-]^p$$

On peut ensuite appliquer la méthode intégrale. Il est évident que la série de donnée n'est pas linéaire, aussi, il est facile d'écarter l'ordre 0. On suppose donc l'ordre 1. On a donc :

$$ln([C]) = ln([C]_o) - k't$$

On effectue la régression linéaire et on obtient (avec t en s et C en $mol \cdot L^{-1}$) :

$$ln[C] = -1,88 \cdot 10^{-8} \times t + 1,95 \cdot 10^{-3}$$

avec $R^2 = 0,997$. On peut donc valider l'ordre partiel 1 en C.

2) Déterminer la constante cinétique apparente de la réaction.

Puis on trouve $k' = 1,88 \times 10^{-5}$ $s^{-1}$ à partir de la pente de la régression linéaire.

3) Proposer une façon d'obtenir les résultats expérimentaux du tableau proposé.

Il s'agit de doser les ions $Cl^-$. Pour cela on peut faire un dosage conductimétrique avec l'argent sous forme $AgNO_3$ par exemple.

### Exercice 18: Hydrochloration ■■■□

On considère la réaction suivante :

$$C_6H_{10} + HCl = C_6H_{11}Cl$$

On donne le résultats d'un certain nombre d'expériences dans le tableau ci-dessous.

| Expérience | Concentration initiale en $C_6H_{10}$ ($mol \cdot L^{-1}$) | Concentration initiale en HCl ($mol \cdot L^{-1}$) | Vitesse initiale ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,587 | 0,285 | 30,8 |
| 2 | 0,587 | 0,336 | 40,2 |
| 3 | 0,587 | 0,410 | 59,8 |
| 4 | 0,587 | 0,560 | 111,6 |
| 5 | 0,391 | 0,560 | 74,3 |
| 6 | 0,196 | 0,560 | 37,2 |

A partir de ces expériences, déterminer les ordres partiels en chacun des réactifs, l'ordre global puis la constante de réaction.

On note p l'ordre partiel du cyclohexène, noté A dans la suite, et q l'ordre partiel de l'acide chlorhydrique, noté B dans la suite. Alors en notant k la constante de vitesse de la réaction, on a :

$$v = k[A]^p[B]^q$$

Cette relation est en particulier vraie pour les instants initiaux. On linéarise en utilisant la fonction ln et on obtient :

$$ln(v) = ln(k) + pln([A]) + qln([B])$$

A partir d'ici il faut commencer à analyser le tableau. Il faut garder à l'esprit qu'en science on ne modifie qu'une donnée après l'autre. Ainsi, il faut utiliser le tableau de telle sorte à ce que une des deux concentrations soit constante. On remarque que les 4 premières lignes présentent une concentration en A constante, lorsque les trois dernières présentent une concentration en B constante. On effectue ainsi deux régressions linéaires différentes, l'une avec les quatre premières lignes seulement, la seconde avec les trois dernières.

- Pour la première régression linéaire, on garde [A] constante. On obtient : $ln(v) = 1,92ln([B]) + 5,81$, avec $R^2 = 0,998$. On en déduit q=2.
- Pour la deuxième régression linéaire, on garde [B] constante. On obtient : $ln(v) = 1,00ln([A]) + 5,24$, avec $R^2 = 0,999$. On en déduit p=1.

On en déduit que l'ordre global est 3. Ensuite on utilise l'ordonnée à l'origine pour déterminer k. On a par exemple $5,24 = ln(k) + 2ln([B])$. On a finalement $k = 601\ L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$.

### Exercice 19: Formation de cyanhydrine ■■■□

On étudie la cinétique de formation de la cyanhydrine à partir de l'acide cyanhydrique selon la réaction suivante :

$$HCN_{(aq)} + CH_3CHO_{(aq)} = CH_3CH(OH)CN_{(aq)}$$

Le milieu est tamponné à pH = 4,2 et la température fixée à 298 K. On note $C_o$ la concentration initiale en acide cyanhydrique et $C'_o$ la concentration initiale en éthanal. On mesure les résultats suivants :

| Expérience | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_o$ ($mol \cdot L^{-1}$) | 0,20 | 0,10 | 0,05 | 0,10 | 0,10 |
| $C'_o$ ($mol \cdot L^{-1}$) | 0,01 | 0,10 | 0,05 | 0,005 | 0,001 |
| $t_{1/2}$ (s) | 660 | 1900 | 3800 | 1320 | 1320 |

Déterminer l'ordre partiel selon chaque réactif ainsi que la constante de réaction.

Remarquons déjà que le temps de demi-réaction est le même pour les expériences 4 et 5. Ainsi, il ne dépend pas de la concentration initiale en éthanal. Donc l'ordre partiel associé à l'éthanal est 1. Ensuite, on considère les réaction où les réactifs sont en quantité stœchiométrique (exp 3 et 4). Le temps de demi-réaction augmente lorsque la concentration diminue. Donc l'ordre global est 2. Donc l'ordre partiel en acide

cyanhydrique est 1. On peut enfin calculer la constante de vitesse avec la réaction 2 ou 3 par exemple :

$$k = \frac{1}{C_o \times t_{1/2}} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Exercice 20: Cinétique de formation d'un complexe ■■■□

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de complexation suivante :

$$Cr^{3+}(aq) + H_2Y^{2-}(aq) = [CrHY](aq) + H^+(aq)$$

On admet que la vitesse de la réaction est du type :

$$v = k[Cr^{3+}]^\alpha [H_2Y^{2-}]^\beta [H^+]^\gamma$$

La réaction étudiée est supposée quantitative. On veut déterminer les trois ordres partiels ainsi que la constante cinétique de la réaction. Pour cela, on procède par spectrophotométrie avec une étude à la longueur d'onde de 540 nm. On précise qu'à cette longueur d'onde, seules les espèces $Cr^{3+}$ et HCrY absorbent avec les coefficients d'absorption molaires respectifs notés $\epsilon_1$ et $\epsilon_2$.

1) On réalise une première expérience à un pH fixé à 5 avec des concentrations initiales $[Cr^{3+}]_o = 0,0030$ mol $\cdot$ L$^{-1}$et $[H_2Y^{2-}]_o = 0,300$ mol $\cdot$ L$^{-1}$. On obtient les mesures suivantes :

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 25 | 40 | 60 | $+\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0,056 | 0,220 | 0,360 | 0,660 | 0,830 | 0,960 | 1,080 |

a) Exprimer l'absorbance initiale $A_o$, l'absorbance finale $A_\infty$ et l'absorbance à tout instant $A(t)$ en fonction éventuellement de l'avancement volumique x, des concentrations initiales et des coefficients d'absorptions molaires.

Appliquons la loi de Beer-Lambert. On a donc :

$$A = \epsilon_1 l[Cr^{3+}] + \epsilon_2 l[HCrY]$$

On peut donc appliquer pour t=0 :

$$A_o = \epsilon_1 l[Cr^{3+}]_o$$

Comme la réaction est quantitative, on peut facilement montrer :

$$\xi_{max} = [Cr^{3+}]_o$$

On a donc :

$$A_\infty = \epsilon_2 l[Cr^{3+}]_o$$

Et on peut établir avec un tableau d'avancement au besoin :

$$A(t) = \epsilon_1 l([Cr^{3+}]_o - x) + \epsilon_2 lx$$

b) Montrer que, dans l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport aux ions chrome, on a :

$$ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty - A_o}\right) = -k_{app}t$$

Préciser l'expression de $k_{app}$.

La loi de vitesse est donnée par l'énoncé :

$$v = k[Cr^{3+}]^\alpha [H_2Y^{2-}]^\beta [H^+]^\gamma$$

Or il est précisé que le pH est fixé donc pour tout instant :

$$[H^+]_t = [H^+]_o$$

De plus on voit que les ions $[H_2Y^{2-}]$ sont introduits en large excès. On a donc pour tout instant t :

$$[H_2Y^{2-}]_t = [H_2Y^{2-}]_o$$

Finalement la loi de vitesse se simplifie en :

$$v = k_{app}[Cr^{3+}]^\alpha \text{ avec } k_{app} = k[H_2Y^{2-}]_o^\beta [H^+]_o^\gamma$$

On peut alors facilement montrer en supposant $\alpha = 1$ :

$$ln\left(\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}]_o}\right) = -k_{app}t$$

Par ailleurs, on peut calculer :

$$\begin{aligned} A_\infty - A(t) &= \epsilon_2 l[Cr^{3+}]_o - (\epsilon_1 l([Cr^{3+}]_o - x) + \epsilon_2 lx) \\ &= l([Cr^{3+}]_o - x)(\epsilon_2 - \epsilon_1) \end{aligned}$$

Et on a également :

$$\begin{aligned} A_\infty - A_o &= \epsilon_2 l[Cr^{3+}]_o - \epsilon_1 l([Cr^{3+}]_o \\ &= l[Cr^{3+}]_o(\epsilon_2 - \epsilon_1) \end{aligned}$$

On en déduit donc :

$$\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty - A_o} = \frac{[Cr^{3+}]_o - x}{[Cr^{3+}]_o} = \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}]_o}$$

On peut donc conclure :

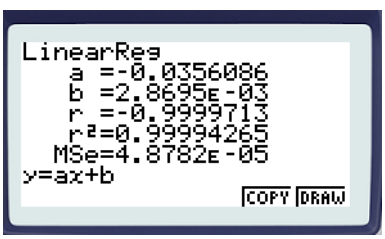
$$ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty - A_o}\right) = ln\left(\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}]_o}\right) = -k_{app}t$$

c) Montrer que $\alpha = 1$ et déterminer la constante cinétique apparente pour cette expérience.

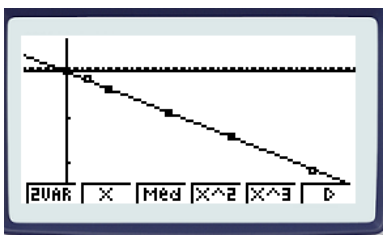
Au vu de la question précédente, on va tracer la régression linéaire $ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty - A_o}\right) = f(t)$. Pour cela, on trace le nouveau tableau :

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 25 | 40 | 60 | $+\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0,056 | 0,220 | 0,360 | 0,660 | 0,830 | 0,960 | 1,080 |
| $ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty - A_o}\right)$ | 0 | - 0,175 | -0,352 | -0,891 | -1,41 | -2,14 | x |

La regression linéaire donne :




(a) La régression




(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle d'une part, associé au bon coefficient $R^2$, on peut valider le modèle. On en déduit alors que la cinétique est bien d'ordre global 2 avec :

$$k_{app} = 3,56 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

2) D'autres expériences suivant le même déroulé et la même exploitation ont donné les résultats suivants :

| Expérience | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| pH | 4,6 | 5,2 | 5,2 | 4,8 |
| $[H_2Y^{2-}]_o$ | 0,300 | 0,300 | 0,150 | 0,150 |
| $k_{app}$ ($min^{-1}$) | 0,014 | 0,057 | 0,028 | 0,011 |

Déduire de ces expériences les valeurs de $\beta$, de $\gamma$ et la valeur de la constante de vitesse de la réaction. Commenter en particulier la valeur de $\gamma$.

Comparons les expériences 2 et 3. En particulier, on peut calculer :

$$\frac{k_{app,2}}{k_{app,3}} = \left(\frac{[H^+]_2}{[H^+]_3}\right)^{\gamma} = 10^{\gamma(pH_3 - pH_2)}$$

On en déduit :

$$\gamma = \frac{1}{pH_3 - pH_2} log\left(\frac{k_{app,2}}{k_{app,3}}\right) \simeq -1$$

Eh oui ! C'est étonnant mais les ions $H^+$ ont bien un effet d'inhibition. On procède de même avec les expériences 3 et 4 :

$$\frac{k_{app,3}}{k_{app,4}} = \left(\frac{[H_2Y^{2-}]_3}{[H_2Y^{2-}]_4}\right)^{\beta}$$

On en déduit :

$$\beta = \frac{ln\left(\frac{k_{app,3}}{k_{app,4}}\right)}{ln\left(\frac{[H_2Y^{2-}]_3}{[H_2Y^{2-}]_4}\right)} \simeq 1$$

On peut finalement déterminer la constante de la réaction à partir de n'importe laquelle des expériences, maintenant que l'on connait les trois ordres. Par exemple à partir de l'expérience 5 :

$$k = \frac{k_{app,5}[H^+]_5}{[H_2Y^{2-}]_5} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$$

### Exercice 21: Datation au strontium ■■■■

Dans la nature, le rubidium $^{87}_{37}Rb$ se désintègre spontanément pour former du strontium $^{87}_{38}Sr$. Il s'agit d'une désintégration radioactive et dans ce cadre, le temps de demi-réaction est nommé temps de demi-vie ou période radioactive, notée T, et vaut 50 gigaannées pour le rubidium étudié. Cette réaction peut être utilisée pour dater des roches à l'échelle géologique. Parmi les isotopes du strontium, on en considère deux : $^{86}_{38}Sr$ et $^{87}_{38}Sr$. On notera respectivement $N_1(t)$, $N_2(t)$ et $N_3(t)$ le nombre des atomes de $^{87}_{37}Rb$, $^{87}_{38}Sr$ et $^{86}_{38}Sr$. La date t = 0 correspond à la formation de la roche. La réaction étudiée est d'ordre 1.

1) Donner la composition des trois noyaux étudiés.

| Noyau | $^{87}_{37}Rb$ | $^{87}_{38}Sr$ | $^{86}_{38}Sr$ |
|---|---|---|---|
| Protons | 37 | 38 | 38 |
| Neutrons | 50 | 49 | 48 |

2) En déduire l'équation de la réaction qui se produit dans les roches en précisant les isotopes mis en jeu. En particulier, identifier la particule émise et préciser le type de réaction.

La réaction est :

$$^{87}_{37}\mathrm{Rb} = ^{87}_{38}\mathrm{Sr} + \mathrm{e}^-$$

Il s'agit d'une transformation nucléaire.

3) Montrer que :

$$A = \frac{N_2(0)}{N_3(0)} + B\left(e^{\frac{tln2}{T}} - 1\right)$$

où $A = \frac{N_2(t)}{N_3(0)}$ et $B = \frac{N_1(t)}{N_3(0)}$.

La réaction est d'ordre 1 donc on peut écrire pour la vitesse molaire :

$$v = kN_1(t)$$

On peut donc montrer :

$$ln\left(\frac{N_1(t)}{N_1(0)}\right) = -kt$$

On a de plus la relation :

$$k = \frac{ln2}{T}$$

Donc on en déduit :

$$ln\left(\frac{N_1(t)}{N_1(0)}\right) = -\frac{tln2}{T}$$

On en déduit :

$$N_1(t) = N_1(0)e^{-\frac{tln2}{T}}$$

De plus on a par conservation de la matière :

$$N_1(t) + N_2(t) = N_1(0) + N_2(0)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} N_2(t) &= N_1(0) + N_2(0) - N_1(t) \\ &= N_2(0) + N_1(0)(1 - e^{-\frac{tln2}{T}}) \\ &= N_2(0) + N_1(0)e^{-\frac{tln2}{T}}(e^{\frac{tln2}{T}} - 1) \\ &= N_2(0) + N_1(t)(e^{\frac{tln2}{T}} - 1) \end{aligned}$$

Il suffit alors de tout diviser par $N_3(0)$ pour obtenir la relation demandée :

$$A = \frac{N_2(0)}{N_3(0)} + B\left(e^{\frac{tln2}{T}} - 1\right)$$

4) A et B peuvent être déterminés en laboratoire par spectroscopie de masse. Plus précisément, les roches étudiées ne se sont pas formées de manière homogène. Ainsi, lors de la formation il n'y avait pas les fractions de rubidium et de strontium. Des milliers d'années plus tard, à la date t, les fractions entre rubidium et strontium reflètent les fractions initiales, qui étaient différentes. Donc le couple de valeur (A,B) varie d'un échantillon à l'autre de la même roche. Proposer une méthode de datation de la roche étudiée.

A l'aide des valeurs des couples (A,B) on peut tracer la régression linéaire $A = f(B)$. La pente vaut $e^{\frac{tln2}{T}} - 1$ et permet donc de remonter à la date t.

### Exercice 22: Equilibre céto-énolique ■■■■

Comme ce sera vu par la suite, la fonction cétone, notée C, est en équilibre avec la fonction dite *énol*, notée E. On étudie cet équilibre à température fixée et sous catalyse acide selon le bilan :

$$\mathrm{E} \underset{\mathrm{k_{-1}}}{\overset{\mathrm{k_1}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C}$$

Les cinétiques des réactions en sens direct et indirect sont toutes les deux supposées d'ordre 1. On appelle $\tau$ le taux d'avancement de la réaction dans le sens indirect. On notera respectivement $\tau_o$ et $\tau_f$ les taux d'avancement de l'état initial et final. Les mesures donnent les résultats suivants :

| t (min) | 0 | 10 | 15 | 26 | 50 | 300 | 600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\tau$ | 1 | 0,85 | 0,67 | 0,51 | 0,28 | 0,070 | 0,070 |

1) Préciser la nature (équilibre ou non) de l'état initial et final du système et déterminer leur composition.

— L'état initial est caractérisé par $\tau = 1$ donc il ne contient que la forme énol E. Il ne s'agit donc pas d'un état d'équilibre.
— L'état final est caractérisé par $\tau = 0{,}070$. Il y a donc 7% de la molécule sous forme E et 93% sous forme C. Vu que la réaction n'a pas évolué entre les états t = 300 min et t= 600 min, et qu'il y a présence de tous les réactifs et produits, alors c'est un état d'équilibre.

2) Établir la relation :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1-\tau_f}{\tau_f}$$

Notons $v_1$ la vitesse en sens direct et $v_{-1}$ la vitesse en sens indirect. En notant $C_o$ la concentration initiale en cétone, on a donc :

$$v_1 = k_1[E] = k_1 C_o \tau$$

$$v_{-1} = k_{-1}[C] = k_{-1} C_o (1-\tau)$$

L'état d'équilibre est caractérisé par l'égalité entre les vitesse de réaction dans les deux sens. On a donc :

$$v_{1,f} = v_{-1,f}$$

Donc :

$$k_1 C_o \tau_f = k_{-1} C_o (1-\tau_f)$$

On en déduit :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1-\tau_f}{\tau_f}$$

3) Justifier que :

$$\frac{d[C]}{dt} = v_1 - v_{-1}$$

C subit deux phénomènes, caractérisés par une variation pendant dt :

— Création dans la réaction directe avec :

$$dC_1 = v_1 dt$$

— Disparition dans la réaction indirecte.

$$dC_2 = -v_{-1} dt$$

La variation totale de C est donc par conservation de la matière :

$$dC = dC_1 + dC_2 = (v_1 - v_{-1})dt$$

On obtient bien la relation demandée.

4) En déduire que :

$$ln\left(\frac{\tau - \tau_f}{\tau_o - \tau_f}\right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

On peut écrire d'après la question précédente :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 C_o \tau - k_{-1} C_o (1 - \tau)$$

Donc :

$$\frac{d(1-\tau)}{dt} = -k_{-1} + \tau(k_1 + k_{-1})$$

Donc :

$$\frac{d\tau}{dt} + \tau(k_1 + k_{-1}) = k_{-1}$$

La solution homogène de cette équation est :

$$\tau_H = Ae^{-(k_1+k_{-1})t}$$

La solution particulière est :

$$\tau_P = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

On a donc :

$$\tau = Ae^{-(k_1+k_{-1})t} + \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

On sait par définition :

$$\lim_{t\to+\infty} \tau = \tau_f$$

Par unicité de la limite, on identifie :

$$\tau_f = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

On en déduit donc :

$$\tau = Ae^{-(k_1+k_{-1})t} + \tau_f$$

On trouve A en évaluant en t= 0 :

$$\tau_o = A + \tau_f$$

Finalement :

$$\tau = (\tau_o - \tau_f)e^{-(k_1+k_{-1})t} + \tau_f$$

On en déduit donc finalement :

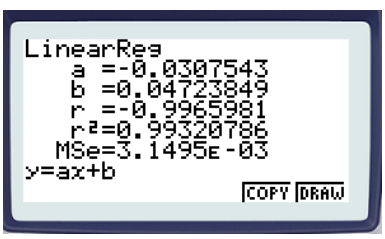
$$ln\left(\frac{\tau - \tau_f}{\tau_o - \tau_f}\right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

5) En déduire finalement que les ordres supposés pour les deux sens de la réaction sont les bons et les valeurs de $k_1$ et $k_{-1}$.

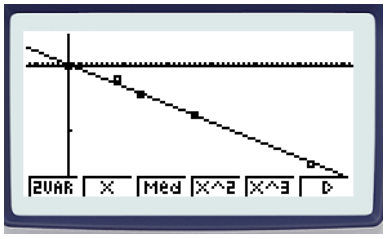
On trace la régression linéaire $ln\left(\frac{\tau-\tau_f}{\tau_o-\tau_f}\right) = f(t)$. Pour cela on calcule les valeurs :

| t (min) | 0 | 10 | 15 | 26 | 50 | 300 | 600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\tau$ | 1 | 0,85 | 0,67 | 0,51 | 0,28 | 0,070 | 0,070 |
| $ln\left(\frac{\tau-\tau_f}{\tau_o-\tau_f}\right)$ | 0 | -0,18 | -0,44 | -0.75 | -1,5 | x | x |

On obtient alors :




(a) La régression




(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle d'une part, associé au bon coefficient $R^2$, on peut valider le modèle. On en déduit alors que les ordres partiels supposés sont cohérents avec :

$$a = k_1 + k_{-1} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

On a de plus montré que :

$$x_f = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

Donc :

$$k_{-1} = a\tau_f = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Et finalement :

$$k_1 = a - k_{-1} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$