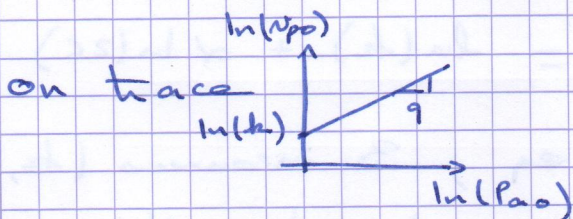


# Correction TD cinétique

(1)

Appli 1 : On cherche une relation de la forme  $v_p = k_p P_a^q$

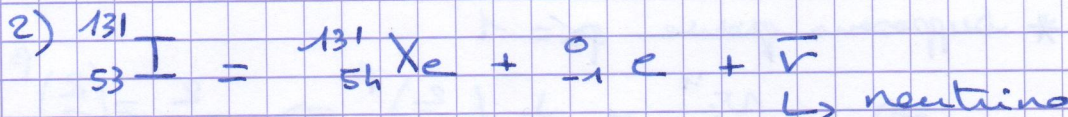
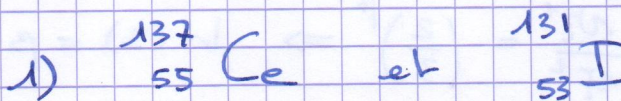
soit :  $\ln(v_p) = \ln(k_p P_a^q) = \ln(k_p) + q \ln(P_a)$



graphiquement

et  $\log(k_p) = -6,2 \rightarrow k_p = 6,24 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Appli 2 :



3) a) Période radioactive  $T$ , telle  $N(T) = \frac{N_0}{2}$

b)  $m = A m_n$  avec  $\left\{ \begin{array}{l} A = \text{nb de nucléides} \\ m_n = \text{masse nucléide} \end{array} \right. = \text{rogan}$

c)  $m(T) = \frac{m_0}{2} = m_0 e^{-\lambda T}$   
 donc  $\lambda = \frac{\ln 2}{T} \Rightarrow m(t) = m_0 e^{-\frac{\ln 2}{T} t}$

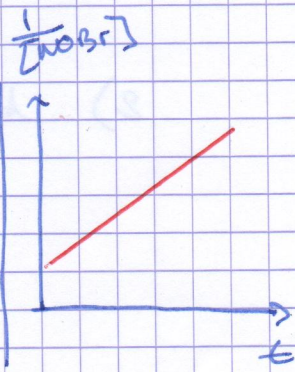
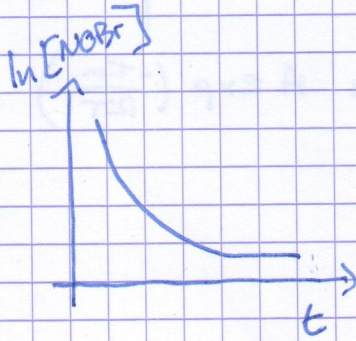
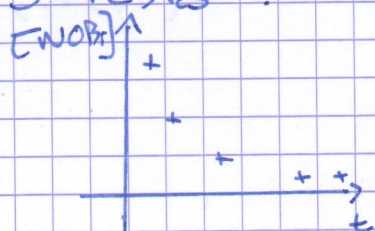
AN :

	8j	1an	30ans
$m_I$	0,5g	$1,8 \times 10^{-10}$	0g
$m_{Ce}$	0,999g	0,977	0,5g

Appli 3

$v = k [NOBr]^p$

3 tests :



Méthode intégrale

cls

Pas ordre 0

cls pas droite donc pas 1

Droite  $\Rightarrow$  ordre 2

2

Appl: h :

On note  $c = [R - Br]$  (1)

Exp 1 :  $v_i^{-1} = k c^\alpha (2c)^\beta \rightarrow \ln(v_i^{-1}) = \ln(k) + \alpha \ln(c) + \beta \ln(2c)$

Exp 2 :  $v_i^{-2} = k (2c)^\alpha (3c)^\beta$   
 $\ln(v_i^{-2}) = \ln(k) + \alpha \ln(2c) + \beta \ln(3c)$

→ Bilan : 2 eq ; 3 inconnues ( $k, \alpha, \beta$ )  
 il faut donc faire des hypothèses

\* Supposons que  $\alpha = 0$

$\Rightarrow \frac{v_i^{-1}}{v_i^{-2}} = \left(\frac{2}{3}\right)^\beta \Rightarrow \ln(3) = \beta \ln(3/2) \Rightarrow \beta = 37$

\* Supposons que  $\beta = 1$

$\Rightarrow \frac{v_i^{-1}}{v_i^{-2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3}\right)^\beta \Rightarrow \frac{2}{3} = \left(\frac{2}{3}\right)^\beta \Rightarrow \beta = 1$

$(\alpha, \beta) = (1, 1)$  est une solution plausible.

et  $k = 6,2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

---

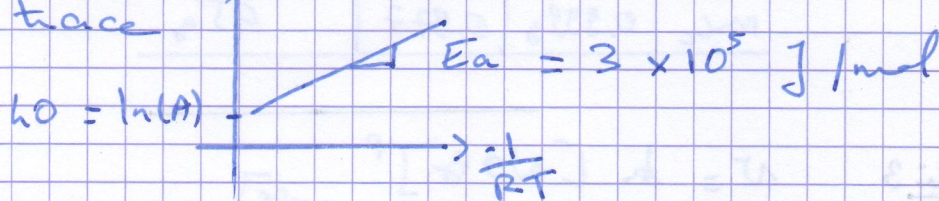
Appl: s :

1) Loi d'Arrhénius :  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

avec  $E_a$  indpt de  $T$

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

$\Rightarrow$  On trace



2)  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  donc  $k(773K) \approx 1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

## Ex1 Décomposition de l'eau Oxygénée

1) Réaction unique, rapide, totale

2) A l'équivalence  $\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5}$

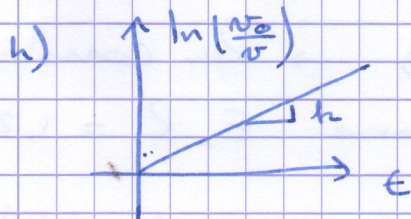
soit  $\frac{C_1 V_1}{2} = \frac{C_2 V_2}{5}$  avec  $V_2 = 10 \text{ ml}$   
donc  $C$  est prop à  $v$ .

3) se note 1 :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{par intégration}$$

$$\text{on obtient } -\ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_t}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}\right) = k_2 t$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = \ln\left(\frac{V_0}{v}\right) = k_2 t$$



$$k_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

5)  $C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2} = 346 \text{ s}$

## Ex2 Étude cinétique

1) solution jaune

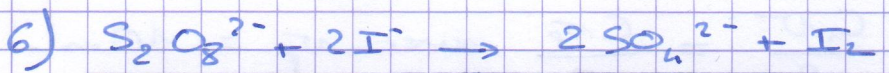
2) 1)  $\lambda$  / l'absorption est maximale  
il faut donc tracer  $A(\lambda)$  et prendre le max.

2) La couleur observée est la couleur complémentaire à  $\lambda_{\text{max}}$ . (bleu)

3) Dilution ( $\times h$ ) Il faut 5ml de  $\text{S}_0$  puis compléter avec de l'eau distillée.

4) A  $\lambda$  fixé,  $A \propto [\text{I}_2]$  la loi est vérifiée.

h) 5)  $v = k [I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^n$   
 $[I^-]_0 = 0,250 \frac{25}{25+15} = 0,156 \text{ mol/L} = C_1$   
 $[S_2O_8^{2-}]_0 = 6,25 \times 10^{-3} \frac{15}{25+15} = 2,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = C_0$   
 $C_1 \gg C_0 \Rightarrow$  détermination de l'ordre  
 $v \approx k_{app} [S_2O_8^{2-}]^n$  et  $k_{app} = k [I^-]^p$



EI	$C_0$	$C_1$		
t	$C_0 - x$	$C_1 - 2x$ $\approx C_1$		$2x$

On constate que  $[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]_t$

7) ordre apparent 1:  $\ln\left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_t}{[S_2O_8^{2-}]_0}\right) = -k_{app} t$   
 $\rightarrow$  tracer  $\ln([S_2O_8^{2-}]) = f(t)$ .

8)  $A(t) = E_x l [I_2](t) \rightarrow$  la courbe d'étalonnage nous donne  $E_x l = 1,25 \cdot 10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

9) remplir le tableau d'avancement à l'aide des mesures de  $A$  puis tracer  $\ln([S_2O_8^{2-}]) = f(t)$

10)  $k_{app} = 3,22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

### Ex3 : Isotope de l'iode

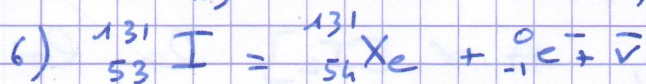
1)  $^{127}_{53}\text{I}$  7h neutrons 2) voir cours

3) l'iode 123 est le  $\oplus$  adapté  $t_{1/2}$  un peu plus court plus vite évacué.

4)  $\frac{dN}{dt} + kN = 0 \Rightarrow N(t) = N_0 e^{-kt}$

5)  $N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2} \Rightarrow \frac{1}{2} = \exp(-kt) \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{T}$

AN:  $k_{123} = 1,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{125} = 1,76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$



## Ex 5 Détermination des ordres globaux

$$1) [\text{propanone}]_0 = [\text{Br}_2]_0 = c_0$$

$$[\text{prop}](t) = [\text{Br}_2](t) = c$$

$$v = k_1 [\text{prop}]^\alpha [\text{Br}_2]^\beta [\text{OH}^-]^\gamma = k_{\text{app}} c^{\alpha+\beta}$$

→ Étude graphique pour identifier l'ordre partiel  $\alpha+\beta$ .

Méthode intégrale → si  $c = a t + b \Rightarrow \alpha+\beta=0$

$$\rightarrow \text{si } \ln c = a t + b \Rightarrow \alpha+\beta=1$$

$$\rightarrow \text{si } \frac{1}{c} = a t + b \Rightarrow \alpha+\beta=2$$

Test : ici  $\alpha+\beta=1$   $k_{\text{app}} = 0,0038 \text{ s}^{-1}$

2) entre exp 1 et 2 seule  $[\text{OH}^-]$  varie

or on a montré que  $\ln c = \ln c_0 - k_{\text{app}} t$

avec  $k_{\text{app}} = k_1 [\text{OH}^-]^\gamma$  donc

$$\ln \left( \frac{k_{\text{app}1}}{k_{\text{app}2}} \right) = \ln \left( \frac{[\text{OH}^-]_1}{[\text{OH}^-]_2} \right)^\gamma = \ln \left( \frac{1}{2} \right) = \gamma \ln \left( \frac{1}{2} \right)$$

donc  $\gamma=1$

3) L'expérience 3 est une désintégration de l'ordre en propanone  $\Rightarrow v = k_{\text{app}} [\text{Br}_2]^\alpha$

L'étude temporelle de la réaction montre que  $\beta=0 \Rightarrow \alpha=1$

$$4) k_{\text{app}1} = k_1 [\text{OH}^-]_1 \Rightarrow k_1 = 0,38 \text{ mol}^{-1} \text{ L.s}^{-1}$$