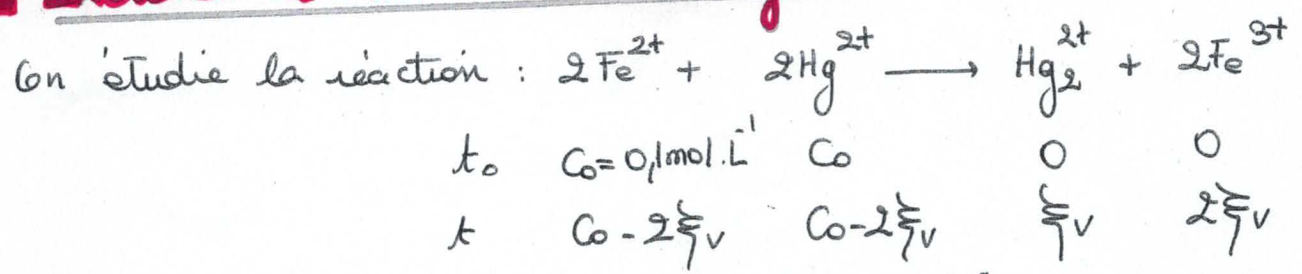


Exercice 1 : méthode intégrale



On cherche la loi de vitesse : $v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}]^\alpha [\text{Hg}^{2+}]^\beta$

Or, comme les réactifs sont introduits en quantités stoechiométriques, leurs concentrations restent égales au cours du temps.

$\forall t : [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]$

On peut donc écrire : $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}]^{\alpha+\beta}$ ordre global

Méthode intégrale : on suppose un ordre global de 2 : $\alpha + \beta = 2$

on a alors : $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}]^2$

On sépare les variables : $-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = 2k dt$

On intègre entre $\begin{cases} t=0 \\ [\text{Fe}^{2+}]_0 = C_0 \end{cases}$ et $\begin{cases} t \\ [\text{Fe}^{2+}] \end{cases}$:

$$\left[\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]_{C_0}^{[\text{Fe}^{2+}]} = 2k [t]_0^t$$

Remarque
on peut intégrer entre 2 bornes ou prendre la primitive sans oublier la constante d'intégration

$\Rightarrow \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{C_0} + 2kt$

⚠ Dans l'énoncé, on nous donne la variation de $[\text{Fe}^{3+}]$. Il faut donc introduire cette concentration dans l'expression ci-contre.

on a : $[\text{Fe}^{2+}] = C_0 - [\text{Fe}^{3+}]$

donc finalement : $\frac{1}{C_0 - [\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1}{C_0} + 2kt$

$\Rightarrow$ si on trace $\frac{1}{C_0 - [\text{Fe}^{3+}]} = f(t)$, on devrait obtenir une droite de pente $(2k)$ et d'ordonnée $\bar{a}$ à l'origine $\frac{1}{C_0}$ si l'ordre est bien de 2.

Par régression linéaire : on trouve une droite d'équation

$$\frac{1}{C_0 - [\text{Fe}^{3+}]} = \underbrace{10^6}_{2k} t + 10 \quad \text{avec} \quad \underbrace{r^2 = 1}_{\downarrow}$$

on a aussi $k = 5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ on a bien un ordre 2!

■ Exercice 5: loi d'Arrhénius

loi semi-empirique d'Arrhénius : $\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}}$

Séparation des variables : $d \ln k = \frac{E_a}{R} \frac{dT}{T^2}$

En intégrant : $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ *constante d'intégration*

⚠ Quand on intègre, ne pas oublier la cste d'intégration ! (sauf quand on intègre entre deux bornes)

$\Rightarrow$ on trace graphiquement $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

On obtiendra une droite de pente $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ et d'ordonnée $\bar{a}$ à l'origine ($\ln A$).

⚠ Ten K : $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,13$

Par régression linéaire : on a $\ln k = -22,3 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 27,3$

avec $r^2 = 0,9992$.

$$\text{donc } \begin{cases} \frac{E_a}{R} = +22,3 \cdot 10^3 \\ \ln A = 27,3 \end{cases} \quad (\Rightarrow) \quad \underline{E_a = 185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

D'après l'unité de k , l'ordre de la réaction est de 2.

■ Exercice 8

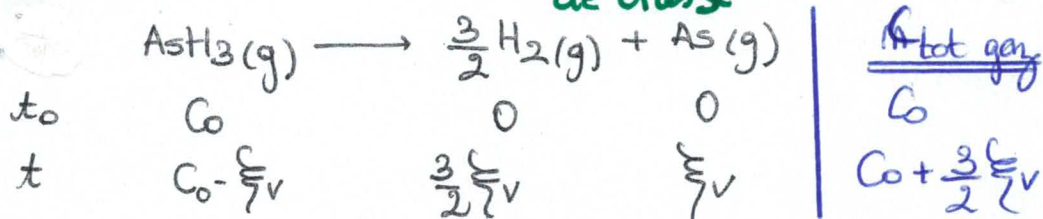
Méthode



■ Tableau d'avancement avec C ou n tot. gaz

■ Expression de P_{tot} avec la loi des GP

■ Expression de ξ_v avec la loi de vitesse



• Loi des GP: $P_{tot} = C_{tot}(g) \cdot RT = \left(C_0 + \frac{3}{2} \xi_v \right) RT$

• Réaction d'ordre 1 par rapport à $AsH_3(g)$: $v = -\frac{d[AsH_3]}{dt} = k [AsH_3]$
Après la démonstration, on trouve:

$$[AsH_3] = C_0 - \xi_v = C_0 e^{-kt}$$

$$\Rightarrow \xi_v = C_0 (1 - e^{-kt})$$

• On remplace alors dans l'expression de P_{tot} :

$$P_{tot} = \left(C_0 + \frac{3}{2} C_0 - \frac{3}{2} C_0 e^{-kt} \right) RT$$

$$= \left(\frac{5}{2} C_0 - \frac{3}{2} C_0 e^{-kt} \right) RT$$

avec $C_0 = \frac{P_0}{RT}$ (loi des GP à $t=0$)

$$\Rightarrow P_{tot} = P_0 \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2} e^{-kt} \right)$$

(AN) On sait que à $t = 138 \text{ min}$ (à mettre en s), $P_{tot} = 370 \text{ mmHg}$:
on trouve $k = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Calcul de $\tau_{1/2}$: pour une réaction d'ordre 1: $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

(AN) $\tau_{1/2} = 407,7 \text{ min}$

☹️ ⚠️ revoir la démo!

Exercice 9

On étudie la réaction $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ à l'aide du taux de décomposition α de l'oxyde de méthyle.

$$\alpha = \frac{n(\text{oxyde décomposé})}{n_0(\text{oxyde})} = \frac{\xi}{n_0}$$

	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\longrightarrow$	CH_4	$+$	CO	$+$	H_2	n_{total}
$t=0$	n_0		0		0		0	n_0
t	$n_0(1-\alpha)$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$	$n_0(1+2\alpha)$
fraction molaire	$\frac{1-\alpha}{1+2\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+2\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+2\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+2\alpha}$	1

La densité du mélange est donnée par : $d = \frac{\bar{M}}{M_{\text{air}}} = \frac{\bar{M}}{29}$ avec $\bar{M}$ en g/mol
On a $\bar{M}$ = masse molaire moyenne du mélange.

$$\bar{M} = \sum_i x_i M_i$$

On a alors :
$$d = \frac{1}{29} \cdot \frac{1}{1+2\alpha} \left[(1-\alpha) M_{(\text{CH}_3)_2\text{O}} + \alpha (M_{\text{CH}_4} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2}) \right]$$

$$d = \frac{M_{(\text{CH}_3)_2\text{O}}}{29 \cdot (1+2\alpha)} = \frac{d_0}{1+2\alpha} \quad (\Rightarrow) \quad \boxed{\alpha = \frac{d_0}{2d} - \frac{1}{2}}$$

où $d_0 = \frac{M_{(\text{CH}_3)_2\text{O}}}{29} = \frac{46}{29} = 1,59$: densité initiale du mélange, ie celle de l'oxyde.

Cinétique d'ordre 1 : après intégration de la loi de vitesse :

$$\ln \left(\frac{[(\text{CH}_3)_2\text{O}]}{[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_0} \right) = -kt \quad (\Rightarrow) \quad \ln(1-\alpha) = -kt$$

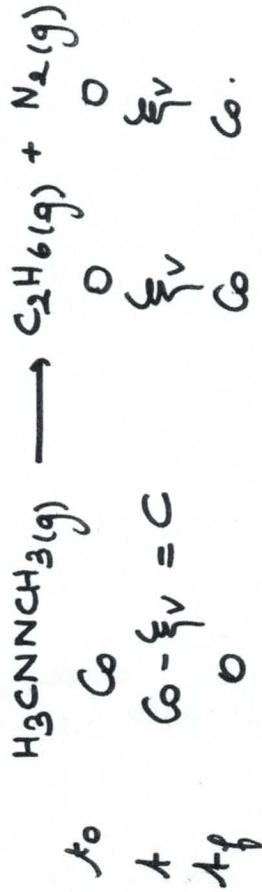
$$(\Rightarrow) \quad \boxed{k = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{3}{2} - \frac{d_0}{2d} \right)}$$

AN : $k = 5,04 \text{ h}^{-1}$

Correction exo 10
TD Cinétique



a) la décomposition est totale :



• loi des GP appliquée à $t=0$:
 $P_0 = C_0 RT$

• loi des GP appliquée à t_f :

$$\begin{aligned} P_f &= 2C_0 RT = 2P_0 \\ \boxed{P_f = 2P_0} \quad \text{AN: } P_f &= 0,426 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

b) fraction d'azométhane décomposé :

$$\alpha = \frac{\xi_v}{C_0}$$

A $t = 100\text{s}$: $P = 1,04 P_0 = (C_0 + \xi_v) RT$

on en déduit : $\xi_v = \frac{1,04 P_0}{RT} - C_0$

on a alors : $\alpha = \frac{\xi_v}{C_0} = \frac{1,04 P_0}{RT C_0} - 1$

$$\boxed{\alpha = 1,04 - 1 = 0,04}$$

la fraction d'azométhane décomposé est donc de 1%.

c) Réaction d'ordre 1 donc :

$$v = k [\text{H}_3\text{CNCNCH}_3] = - \frac{d[\text{H}_3\text{CNCNCH}_3]}{dt}$$

Après intégration entre $t=0$ et un instant quelconque

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (=) \quad C_0 - \xi_v = C_0 e^{-kt}$$

on en déduit $\xi_v = C_0 (1 - e^{-kt})$

• loi des GP appliquée à t :

$$P = (C_0 + \xi_v) RT = (C_0 + C_0 - C_0 e^{-kt}) RT$$

$$\boxed{P = 2P_0 - P_0 e^{-kt}} \quad \text{car } C_0 RT = P_0$$

Finalement :

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right)$$

A t = 100 s : $P = 1,01 P_0$

donc $k_2 = \frac{1}{100} \ln \left(\frac{1}{2 - 1,01} \right)$

$$k_2 = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

④ A $t = \tau_{1/2}$: $C = \frac{C_0}{2}$

En remplaçant dans la loi de vitesse, on trouve :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{AN : } \tau_{1/2} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ s} = 1,9 \text{ h.}$$

2.

② Calcul de k_1 à 20°C :

loi d'Arrhénius : $\frac{dk}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

Séparation des variables : $dk = \frac{E_a}{R} \frac{dT}{T^2}$

En intégrant entre $\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 293 \text{ K} \\ k_1 \end{array} \right.$ et $\left\{ \begin{array}{l} T_2 = 560 \text{ K} \\ k_2 = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{array} \right.$

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

$$\Rightarrow k_1 = k_2 \cdot \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\text{AN : } k_1 = 1,4 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1}$$

④ A 20°C (T_1) on veut :

$$\alpha = 0,01 = \frac{\xi_V}{C_0} \Rightarrow \xi_V = 0,01 \cdot C_0$$

or, on a aussi : $\xi_V = C_0 (1 - e^{-kt})$

Donc : $\cancel{C_0} (1 - e^{-kt}) = 0,01 \cancel{C_0}$

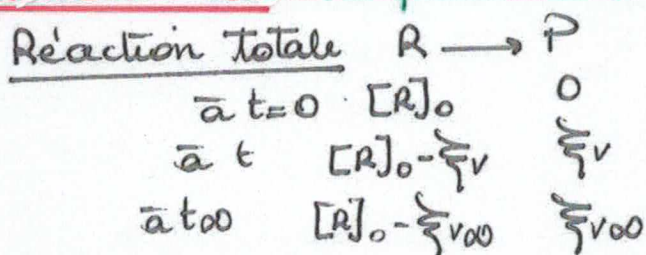
$$\Rightarrow 1 - e^{-kt} = 0,01$$

$$\Rightarrow t = - \frac{1}{k_1} \ln(1 - 0,01)$$

Avec $k_1 = 1,4 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1}$, on a :

$$t = 7,2 \cdot 10^{19} \text{ s}$$

Exercice 12 Cinétique suivie par spectrophotométrie



Réaction Totale
donc $[R]_0 - \xi_{v\infty} = 0 = [R]_\infty$
 $\Rightarrow \underline{\underline{\xi_{v\infty} = [R]_0}}$

• Exprimons l'absorbance:

• $\bar{a} \text{ à } t=0$ $A_0 = l (E_R [R]_0 + E_S [S])$ Δ le solvant absorbe !
 • $\bar{a} \text{ à } t$ $A_t = l (E_R [R] + E_S [S] + E_P [P])$
 • $\bar{a} \text{ à } t \rightarrow \infty$ $A_\infty = l (E_R [R]_\infty + E_S [S] + E_P [P]_\infty)$
 $= l (E_S [S] + E_P [R]_0)$

• Exprimons $A_t - A_\infty$: $A_t - A_\infty = l (E_R [R] + E_S [S] + E_P [P] - E_S [S] - E_P [R]_0)$
 $= l (E_R [R] + E_P ([P] - [R]_0))$

Or $[P] - [R]_0 = \xi_v - [R]_0 = -[R]$
 donc $\boxed{A_t - A_\infty = l [R] (E_R - E_P)}$

• Exprimons $A_0 - A_\infty = l (E_R [R]_0 + E_S [S] - E_S [S] - E_P [R]_0)$
 $= l (E_R [R]_0 - E_P [R]_0)$
 $\boxed{A_0 - A_\infty = l [R]_0 (E_R - E_P)}$

• Supposons que la cinétique de la réaction est d'ordre 1 par rapport à R:

$v = - \frac{d[R]}{dt} = k [R]$. Par intégration: $\boxed{\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt}$

Or $[R] = \frac{A_t - A_\infty}{l (E_R - E_P)}$ et $[R]_0 = \frac{A_0 - A_\infty}{l (E_R - E_P)}$

On a donc $\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = -kt$

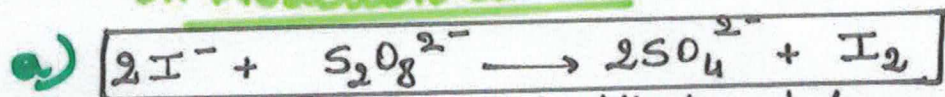
soit $\boxed{\ln (A_t - A_\infty) = -kt + \ln (A_0 - A_\infty)}$
 $y = ax + b$

$\Rightarrow \ln (A_t - A_\infty)$ est une fonction linéaire du temps.

Exercice 13 Oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate

11

1. Réaction étudiée



b) Une solution aqueuse de diiode est brun-jaune (dépend de la concentration en diiode)

2. Suivi de la réaction

a) loi de Beer-Lambert : $A = E \cdot l \cdot C$

$$A = \epsilon_{\text{I}_2} \cdot l \cdot C$$

A : absorbance

l : longueur de la cuve

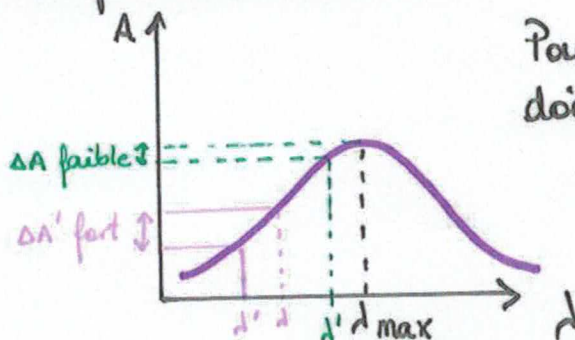
C : concentration de l'espèce

E : coeff. d'extinction molaire de l'espèce à la longueur d'onde d'étude

Choix de la longueur d'onde de travail : on se place en g^{al} à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption : λ_{max} .

2 raisons : • plus l'absorbance est grande, plus la mesure est sensible.

• Si l'on se place au maximum d'absorbance, une petite modification de la longueur d'onde à laquelle on effectue la mesure réellement, ne modifie pas le coeff. E que l'on suppose constant, alors qu'en dehors du maximum, une légère modif. de λ provoque une modif. sensible de E.



Pour déterminer λ_{max} , on doit tracer $A = f(\lambda)$

= spectre d'absorption

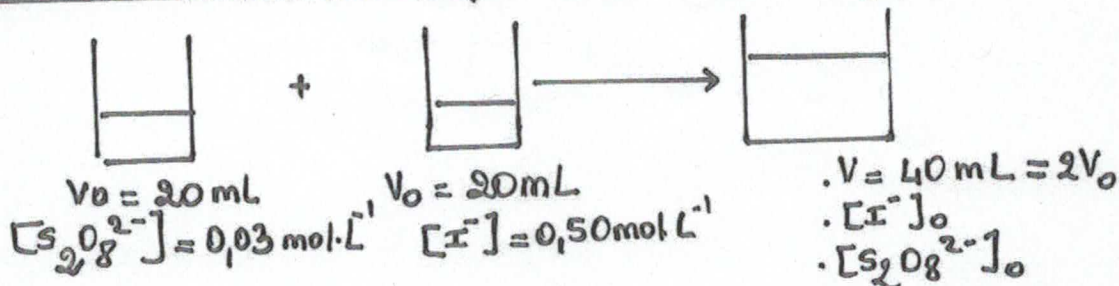
b) La couleur observée de la solution est la couleur complémentaire de celle absorbée par la solution.

Si la solution de diiode est brun-jaune alors les radiations absorbées sont bleues-violettes

3. Etude cinétique

12

a) Concentration des réactifs juste après le mélange :



$$[\text{I}^-]_0 = \frac{[\text{I}^-] \cdot V_0}{V} = \frac{[\text{I}^-]}{2} \Rightarrow [\text{I}^-]_0 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot V_0}{V} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{2} \Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$$

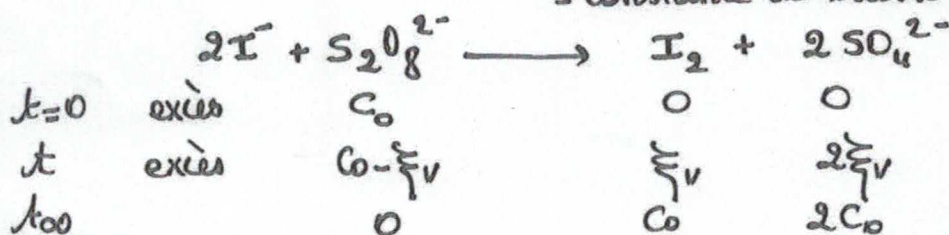
On a $[\text{I}^-]_0 \gg [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ donc la méthode de la dégénérescence de l'ordre est applicable.

$$v = k[\text{I}^-]^p [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^q \simeq k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^q [\text{I}^-]^p$$

$$\Rightarrow v = k' [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^q \text{ avec } k' = k[\text{I}^-]_0^p = \text{cte}$$

= constante de vitesse apparente

b)



$$\text{A l'instant } t: [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = C_0 - \xi_v = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2]$$

$$\Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = C_0 - [\text{I}_2]$$

4. résultats

a) $\ln v = \ln k' + q \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ METHODE DIFFERENTIELLE

Rm: Dans le tableau de résultats, on donne $A = f(t)$.

↳ exprimons donc $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en fonction de A.

$$\bar{a} \quad t=0 \quad A_0 = E_{\text{I}_2} \cdot l [\text{I}_2]_0 = 0$$

$$t \quad A = E_{\text{I}_2} \cdot l [\text{I}_2] = E_{\text{I}_2} \cdot l (C_0 - [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]) \quad (1)$$

$$t_{\infty} \quad A_{\infty} = E_{\text{I}_2} \cdot l [\text{I}_2]_{\infty} = E_{\text{I}_2} \cdot l C_0 \quad (2)$$

D'après (1): $[S_2O_8^{2-}] = C_0 - \frac{A}{\epsilon \cdot l}$

Or d'après (2): $C_0 = \frac{A_{\infty}}{\epsilon \cdot l}$ donc $[S_2O_8^{2-}] = \frac{A_{\infty} - A}{\epsilon \cdot l}$

De même, exprimons v en fonction de A :

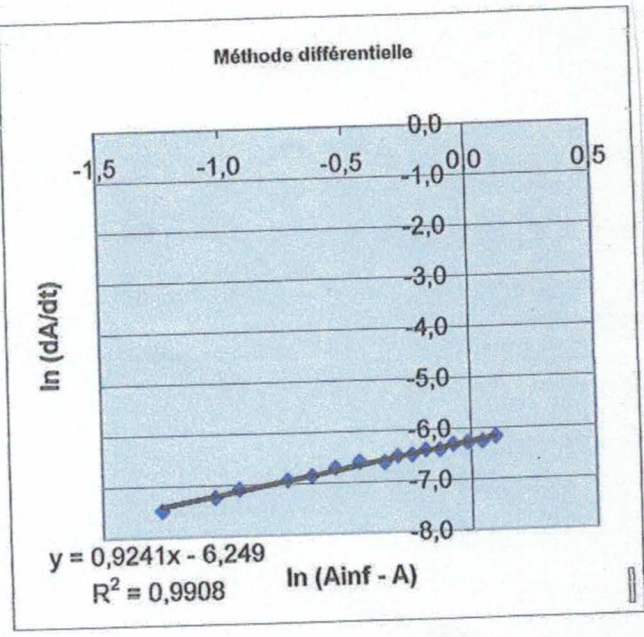
$v = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$ donc $v = \frac{1}{\epsilon \cdot l} \cdot \frac{dA}{dt}$

Finalement: $\ln \left[\frac{1}{\epsilon \cdot l} \frac{dA}{dt} \right] = \ln k' + q \ln \left[\frac{A_{\infty} - A}{\epsilon \cdot l} \right]$

$\Rightarrow \ln \left(\frac{dA}{dt} \right) = q \ln (A_{\infty} - A) + \ln \frac{k'}{(\epsilon \cdot l)^{q-1}}$

On trace: $\ln \left(\frac{dA}{dt} \right) = f[\ln (A_{\infty} - A)]$
 on trouve $q = 1$
↑ pente
ordonnée à l'origine

t	A	Ainf - A	ln (Ainf - A)	dA/dt	ln(dA/dt)
0,0	0,0	1,2	0,2	####	
60,0	0,1	1,1	0,1	0,0	-6,2
90,0	0,2	1,0	0,0	0,0	-6,2
120,0	0,2	1,0	0,0	0,0	-6,3
150,0	0,3	0,9	-0,1	0,0	-6,3
180,0	0,3	0,9	-0,1	0,0	-6,4
210,0	0,4	0,8	-0,2	0,0	-6,4
240,0	0,4	0,8	-0,2	0,0	-6,5
270,0	0,5	0,7	-0,3	0,0	-6,5
300,0	0,5	0,7	-0,4	0,0	-6,6
350,0	0,6	0,6	-0,5	0,0	-6,6
400,0	0,7	0,6	-0,6	0,0	-6,7
450,0	0,7	0,5	-0,7	0,0	-6,8
500,0	0,8	0,5	-0,8	0,0	-6,9
600,0	0,8	0,4	-0,9	0,0	-7,1
650,0	0,9	0,4	-1,0	0,0	-7,2
770,0	0,9	0,3	-1,3	0,0	-7,5
880,0	1,0	0,2	-1,5	0,0	



b) METHODE INTEGRALE : on suppose un ordre 1 / $[S_2O_8^{2-}]$.

$v = k' [S_2O_8^{2-}] = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$

$\Rightarrow$ par intégration: $\ln \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0} = -k't$

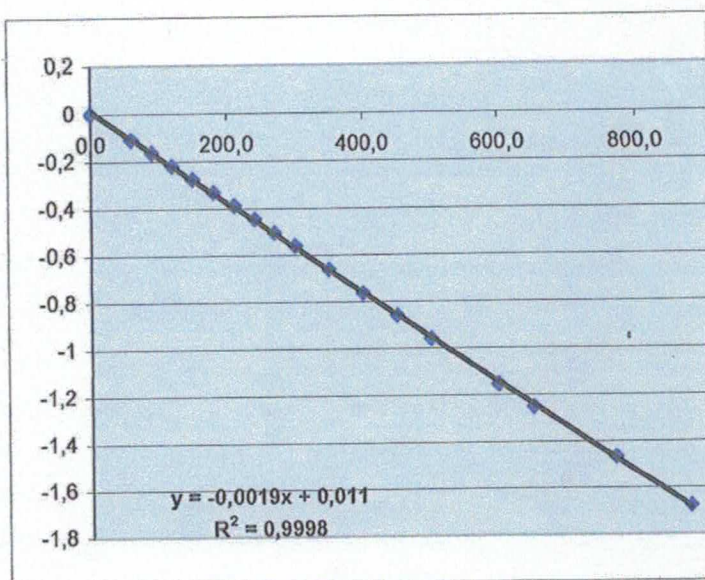
br $[S_2O_8^{2-}] = \frac{A_{\infty} - A}{\epsilon \cdot l}$ et $[S_2O_8^{2-}] = C_0 = [I_2]$
 $= \frac{A_{\infty}}{\epsilon \cdot l}$

donc $\ln \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0} = \ln \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty}}$

Traçons $\ln \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty}}$ en fonction de t .

→ on trouve une droite de pente : $-k' = -1,9 \cdot 10^{-3} s$

t	A	(A _{inf} - A) / A _{inf}	ln ((A _{inf} - A) / A _{inf})
0,0	0,0	1,0	0
60,0	0,1	0,9	-0,108074222
90,0	0,2	0,9	-0,162040804
120,0	0,2	0,8	-0,218075117
150,0	0,3	0,8	-0,27529301
180,0	0,3	0,7	-0,330312386
210,0	0,4	0,7	-0,388536046
240,0	0,4	0,6	-0,445271359
270,0	0,5	0,6	-0,504073404
300,0	0,5	0,6	-0,559412557
350,0	0,6	0,5	-0,661144449
400,0	0,7	0,5	-0,762140052
450,0	0,7	0,4	-0,859019407
500,0	0,8	0,4	-0,957790463
600,0	0,8	0,3	-1,153764109
650,0	0,9	0,3	-1,251138273
770,0	0,9	0,2	-1,46579521
880,0	1,0	0,2	-1,676690139



donc : • on a bien un ordre 1 / $[S_2O_8^{2-}]$
 • $k' = 1,9 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

c) Pour déterminer p , il faudrait mettre les ions peroxydisulfate en excès.

Exercice 14 Cinétique d'hydrolyse du +ce

15

1) Définition de la vitesse : $v = - \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]}{dt} = - \frac{dC}{dt}$

Définition de l'ordre 1 : $v = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = kC$.

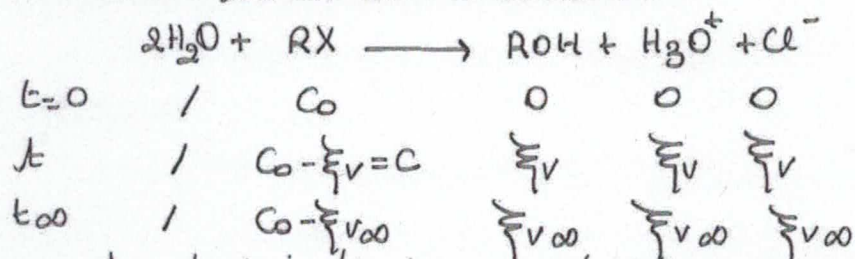
Par suite : $-\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow + \frac{dC}{C} = -kdt$.

Par intégration entre $\begin{cases} t_0=0 \\ C_0 \end{cases}$ et $\begin{cases} t \\ C \end{cases}$: $\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt$

$\Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt$ (1)

Or $\Gamma = 1000 \left[\underset{\substack{\uparrow \\ \text{s.m}^{-1}}}{\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+)}} \cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{s.}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \lambda_0(\text{Cl}^-) \cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{mol.l}^{-1}}}{[\text{Cl}^-]} \right]$

Faisons un tableau d'avancement :



La réaction étant supposée totale : à t_{∞} : $[\text{RX}] = 0 = C_0 - \xi_{V\infty}$

donc $\Gamma = 1000 \left[\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \xi_V + \lambda_0(\text{Cl}^-) \cdot \xi_V \right] \Rightarrow \xi_{V\infty} = C_0$
 $= 1000 \xi_V [\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)] = 1000 (C_0 - C) [\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)]$
 et $\Gamma_{\infty} = 1000 \cdot \xi_{V\infty} [\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)]$
 $= 1000 C_0 [\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)]$

D'après (1) : $\ln \frac{C}{C_0} = -kt$

Or $\Gamma_{\infty} - \Gamma = 1000 \cdot [\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)] \cdot C$

donc $\ln \frac{\Gamma_{\infty} - \Gamma}{\Gamma_{\infty}} = -kt$

2) Régression linéaire : on trouve une droite d'équation : $y = -0,011t - 5 \cdot 10^{-3}$
 $R^2 = 0,9995$

donc $k = 0,011 \text{ s}^{-1}$

■ Exercice 7 : datation au ^{14}C

17

• Pour le Carbone radioactif : $-kN = \frac{dN}{dt}$ (Réaction d'ordre 1)

(TPA) → on trouve $N = N_0 e^{-kt}$

$$\text{On a } T = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow$$

$$N = N_0 e^{-\frac{\ln 2}{T} t}$$

$$\text{On a : } \frac{N}{N_0} = \frac{8,7}{12,5}$$

← taux stationnaire
qd l'organisme est vivant.

$$\Rightarrow A = \frac{T}{\ln 2} \ln \frac{N_0}{N} = \underline{2920 \text{ ans}} \Rightarrow \underline{\text{date de } -340 \text{ av. JC}}$$



Ce n'est pas une sandale
de la reine Hatshepsout !

Exercice 2 : méthode des vitesses initiales



Si la réaction admet un ordre initial :

$$v_0 = k [\text{Fe}^{3+}]_0^p [\text{I}^-]_0^q \quad \text{On cherche } p. \quad \text{😊}$$

$$\Rightarrow \ln v_0 = \ln k + q \ln [\text{I}^-]_0 + p \ln [\text{Fe}^{3+}]_0$$

$\Rightarrow$ le tracé de $\ln v_0$ en fonction de $\ln [\text{Fe}^{3+}]_0$ doit donner une droite de pente p .

Par régression linéaire, on trouve :

$$\begin{cases} \ln v_0 = 1 \ln [\text{Fe}^{3+}]_0 - 9,14 \\ R^2 = 1 \end{cases} \quad \text{avec les concentrations en mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\rightarrow$ on en déduit $p = 1$.

Exercice 3 $2A + 2B \rightarrow C + D$

$$\text{😊 Rm: } -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = 2v_0.$$

Expériences ① et ②

$$\begin{aligned} v_{01} &= k [A]_{01}^\alpha [B]_{01}^\beta \\ v_{02} &= k [A]_{02}^\alpha [B]_{02}^\beta \end{aligned}$$

Astuce 😊
on choisit ces 2 exp car $[B]_0$ identiques!

$\Rightarrow$ en faisant le rapport :

$$\frac{v_{01}}{v_{02}} = \left(\frac{[A]_{01}}{[A]_{02}} \right)^\alpha$$

$$\alpha = \frac{\ln \left(\frac{v_{01}}{v_{02}} \right)}{\ln \left(\frac{[A]_{01}}{[A]_{02}} \right)}$$

$$\boxed{\alpha = 2}$$

Expériences ① et ④ $\rightarrow$ on fait la même chose

$$\frac{v_{01}}{v_{04}} = \left(\frac{[A]_{01}}{[A]_{04}} \right)^\alpha \left(\frac{[B]_{01}}{[B]_{04}} \right)^\beta$$

Quand les rapports sont évidents, on les calcule tt de suite en a :

$$0,12 = (0,5)^2 \cdot (0,5)^\beta$$

$$\Rightarrow \frac{0,12}{0,25} = 0,5^\beta$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{\ln(0,12)}{\ln(0,25)}$$

$$\boxed{\beta = 1}$$

Pour calculer k

on utilise n'importe laquelle des exp.

$$v_{01} = k [A]_{01}^2 [B]_{01}$$

Exercice 6 : Énergie d'activation

Document 1 $t_{1/2} = \text{cte}$ donc ordre 1.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \underline{7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

→ à redémontrer !

Document 2 On sait que $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ loi d'Arrhenius

$$\Rightarrow \boxed{\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}}$$

⇒ Le tracé de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$.

D'après le graphe : $-\frac{E_a}{R} = -15764$

$$\Rightarrow E_a = R \cdot 15764 = \underline{1,3 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Correction exercice 15 TD TF3

La désintégration suit une loi d'ordre 1 donc

$$N_{Na} = N_{0Na} e^{-kt} \quad (\text{nombre de particules } ^{24}\text{Na} \text{ qui reste à l'instant } t)$$

Si on divise à gauche et à droite par le nombre d'Avogadro, on a :

$$m_{Na} = m_0 e^{-kt} \quad \text{avec } m \text{ en moles.}$$

et

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

! Ces deux expressions sont à redémontrer

$$\begin{aligned} \text{Quantité de Na injectée dans le sang : } m_0 &= \frac{C_m \cdot V_0}{M_{NaCl}} \\ &= \frac{5,24 \cdot 0,010}{35,5 + 93} \\ &= 8,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{Grâce au graphe : on lit } t_{1/2} = 15 \text{ h.} \Rightarrow k = 0,046 \text{ h}^{-1}$$

En utilisant la loi de vitesse, on sait qu'au bout de 5h, dans le volume V de sang, il reste :

$$\begin{aligned} m &= m_0 e^{-kt_{5h}} = 8,96 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-5 \times 0,046} \\ &= 7,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{de Na} \end{aligned}$$

$$\text{Or, dans 10 mL de sang, cela correspond à : } 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

donc $V = 5,2 \text{ L}$