

# Cinétique chimique

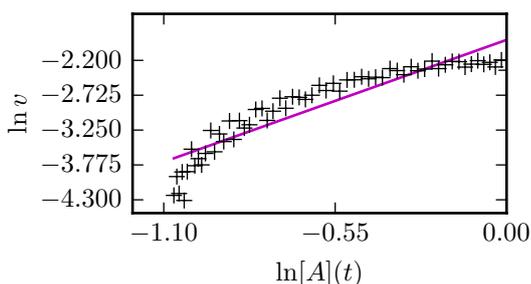
## Exercices

### Exercice 1 : Analyse de courbes

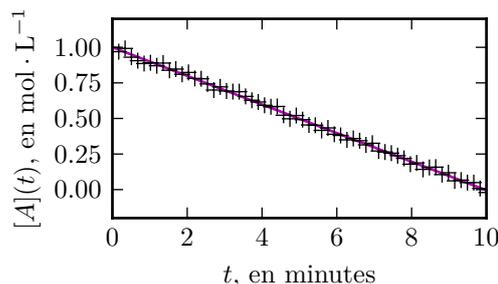
◆◆◆

On simule numériquement des réactions du type  $A + B \longrightarrow$  produits. La concentration initiale en espèce  $A$  vaut toujours  $[A]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Elle est « mesurée » en continu au cours de la réaction, et donne lieu aux courbes ci-dessous. Que peut-on dire sur l'ordre de la réaction dans les différents cas ?

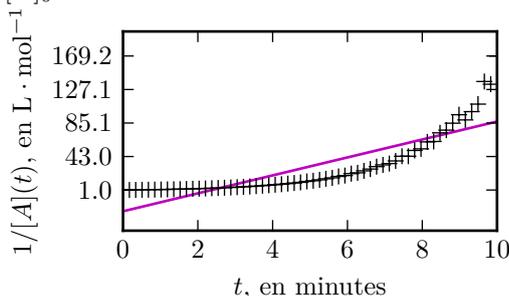
1 -  $B$  est le solvant.



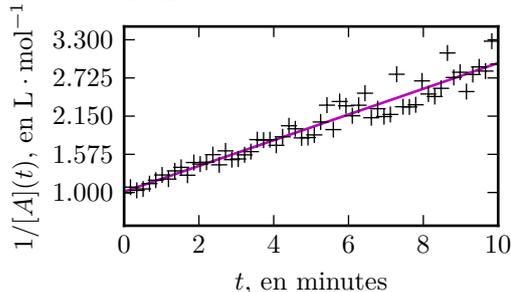
2 -  $[B]_0 = [A]_0$ .



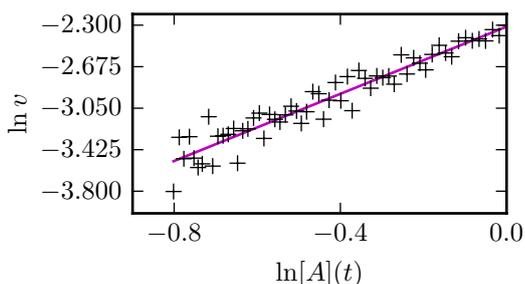
3 -  $[B]_0 = 20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



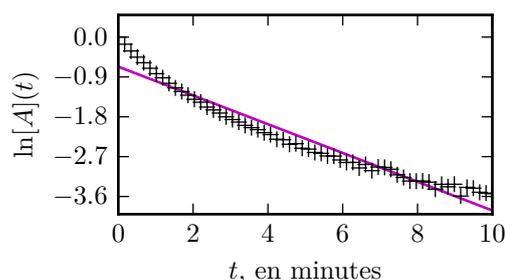
4 -  $B$  est le solvant.



5 -  $[B]_0 = [A]_0$ .



6 - Un système extérieur impose  $[B]$  constante.



### Exercice 2 : Calcul d'une énergie d'activation

◆◆◆

Calculer l'énergie d'activation d'une réaction dont la vitesse double lorsque la température à laquelle elle est réalisée passe de 300 K à 400 K, toutes choses égales par ailleurs.

### Exercice 3 : Décomposition du peroxidisulfate

◆◆◆

Les ions peroxidisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25 °C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration initiale  $C_0 = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration  $C$  en ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à 80 °C.

$t$ (min)	0	50	100	150	200	250
$C$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut  $E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

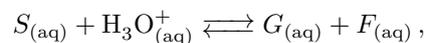
Donnée : constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

- 1 - Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxydisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
- 2 - Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à 80 °C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25 °C ?
- 3 - Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
- 4 - Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1% ?
- 5 - Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

#### Exercice 4 : Hydrolyse du saccharose

◆◆◆

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à pH = 5,0. Cette solution tampon permet à la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation



$S$  étant le saccharose,  $G$  le glucose et  $F$  le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

- 1 - En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $S$ .
- 2 - Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$  en précisant son unité.
- 3 - Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et déterminer sa valeur dans ces conditions.

Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à pH = 3,8, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente  $k'_{\text{app}} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

- 4 - En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- 5 - Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse  $k$  de cette réaction, et préciser son unité.

#### Exercice 5 : Scintigraphie de la thyroïde

◆◆◆

Une transformation nucléaire de désintégration spontanée suit une loi cinétique d'ordre 1, de constante de vitesse  $\lambda$  appelée constante de désintégration.

L'iode 123 est un radioisotope de l'iode se désintégrant avec une demi-vie de 13,2 heures. C'est un émetteur de rayons gamma utilisé comme traceur en imagerie médicale, en particulier pour analyser la structure de la thyroïde d'un patient par scintigraphie. En effet, les cellules thyroïdiennes sont des capteurs d'iode. Notons  $N_0$  le nombre d'atomes d'iode 123 injectés à un patient pour son examen à l'instant  $t = 0$ . Au bout d'un temps  $t > 0$  ce nombre n'est plus que de  $N(t) < N_0$  sous l'effet des désintégrations.

- 1 - Exprimer la vitesse de désintégration, et déduire de la loi de vitesse une équation différentielle vérifiée par  $N(t)$ .
- 2 - Résoudre cette équation différentielle par séparation des variables pour montrer que le nombre de noyaux présents dans la thyroïde du patient à l'instant  $t$  vaut  $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$ .
- 3 - En la reliant au temps de demi-vie, calculer numériquement la constante radioactive  $\lambda$ .
- 4 - Un examen par scintigraphie à l'iode dure environ deux heures. De combien a varié la quantité de radioisotope capturée par la thyroïde du patient au cours de l'examen ?
- 5 - Au bout de combien de temps 99% des radioisotopes injectés à l'occasion de l'examen se sont-ils désintégrés ?

## Annales de concours

### Exercice 6 : Décomposition de l'éthanal

[oral CCP, ♦♦♦]

On étudie la décomposition de l'éthanal  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ . Tous les composés sont gazeux.

On place  $n_0$  moles d'éthanal seul dans une enceinte fermée, indéformable, de volume  $V$  à la température  $T$ . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est  $p_0$ .

- 1 - Nommer les espèces et écrire l'équation de réaction.
- 2 - Construire le tableau d'avancement à l'instant  $t$  en fonction de l'avancement  $\xi(t)$ .
- 3 - Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

On constate expérimentalement que la fonction  $F(t) = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$  est proportionnelle à  $t$ .

- 4 - Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.
- 5 - Calculer le temps de demi-réaction.
- 6 - Même question pour un volume  $2V$ .

### Exercice 7 : Détermination d'ordres initiaux

[écrit e3a PSI 2016, ♦♦♦]

On considère la transformation modélisée par l'équation bilan ci-dessous, qui est une des nombreuses transformations se déroulant dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion. Toutes les espèces sont à l'état gazeux.



On souhaite étudier la cinétique de la transformation. Dans ce but, on réalise plusieurs expériences à différentes concentrations initiales et on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction. Les résultats sont reportés figure 1.

Déterminer les ordres partiels initiaux par rapport à chacun des réactifs. Évaluer numériquement la constante de vitesse.

Expérience	$[\text{NO}_2]_0$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$[\text{CO}]_0$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
1	0,1	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$
2	0,1	0,4	$8 \cdot 10^{-2}$
3	0,2	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$

Figure 1 – Tableau récapitulatif des résultats des différentes expériences.

### Exercice 8 : Décoloration de l'érythrosine B

[écrit banque PT 2016, ♦♦♦]

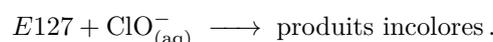
L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments. L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

On prépare dans quatre béchers les solutions listées figure 2 à partir d'une solution d'hypochlorite de sodium de concentration  $C = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À chacune de ces solutions, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc  $[E127]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Solution n°	1	2	3	4
Solution d'hypochlorite (mL)	3,0	6,0	9,0	12,0
Eau distillée (mL)	17,0	14,0	11,0	8,0

Figure 2 – Tableau récapitulatif des solutions préparées.

On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde à laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation



Connaissant le coefficient d'absorption molaire de l'érythrosine B  $\varepsilon = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à cette longueur d'onde, on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme

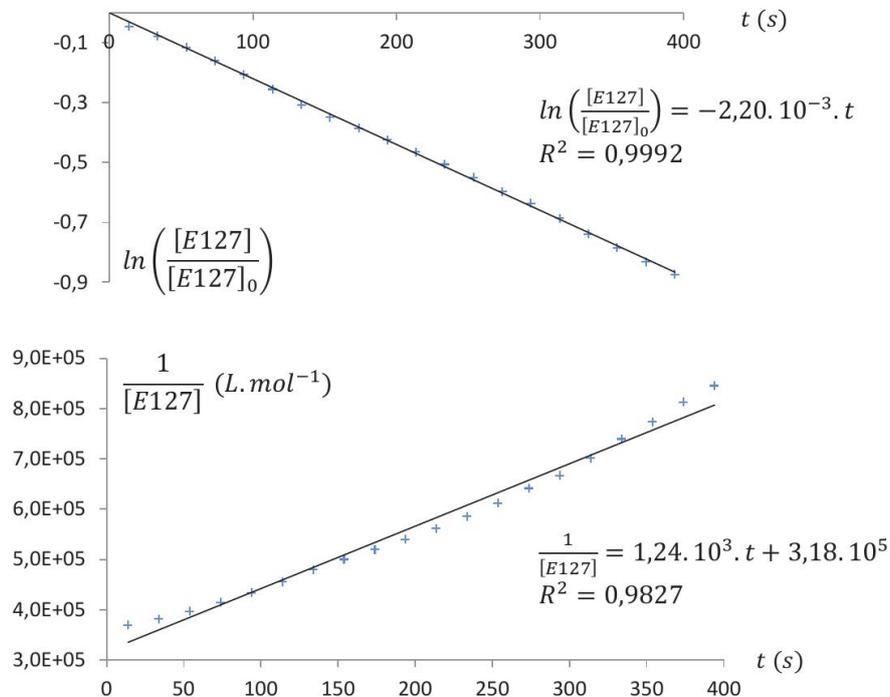
$$v = k[E127]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta.$$

**1** - En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note  $k_{app}$  la constante de vitesse apparente.

**2** - Dans l'hypothèse où  $\alpha = 1$ , écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.

**3** - Dans l'hypothèse où  $\alpha = 2$ , écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.

**4** - À partir des deux courbes de la figure 3, obtenues pour la solution 1, déterminer la valeur probable de  $\alpha$ . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app,1}$  à 298 K en précisant l'unité choisie.



**Figure 3** – Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine. Courbes obtenues à partir de la solution 1.

On exploite de même les résultats des manipulations 1 à 4, voir figure 4.

Solution n°	1	2	3	4
$[\text{ClO}^-]_0$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0,0800	0,160	0,240	0,320
$k_{app}$ (unité SI)	?	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

**Figure 4** – Tableau récapitulatif des manipulations réalisées.

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]_0$  égale à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la constante de vitesse apparente exprimée en unité SI serait égale à  $2,75 \cdot 10^{-3}$ .

**5** - Déterminer la valeur de l'ordre partiel  $\beta$  et la valeur de la constante de vitesse  $k$  à 298 K en précisant l'unité choisie.

# Cinétique chimique

## Exercices

### Exercice 1 : Analyse de courbes

L'analyse des courbes se fait en se posant les questions suivantes :

- ▷ Les conditions expérimentales peuvent-elles donner accès à un ordre global ou partiel ?
- ▷ À quelle méthode correspond le tracé ? Que peut-on en déduire ?
- ▷ S'il s'agit de la méthode intégrale, quel ordre est testé par ce tracé ?
- ▷ Les données peuvent-elles être décrites par une droite ?
- ▷ Qu'en conclut-on ?

**1** Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $B$  : on peut donc mesurer un éventuel ordre partiel par rapport à  $A$ . La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données ne sont pas compatibles avec une modélisation linéaire, donc **la réaction n'admet pas d'ordre partiel par rapport à  $A$ , donc pas d'ordre global, mais peut potentiellement admettre un ordre partiel par rapport à  $B$ .**

**2** Les conditions initiales sont stœchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 0 par la méthode intégrale. Les données sont très bien modélisables par une droite, donc **la réaction admet un ordre global 0, et donc un ordre partiel 0 par rapport à chaque réactif.**

*Ce cas théorique est très improbable en pratique !*

**3** Comme  $[B]_0 \gg [A]_0$ , il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $B$  : on peut donc accéder à un ordre partiel par rapport à  $A$ . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données ne sont pas modélisables par une droite, donc **si la réaction admet un ordre par rapport à  $A$ , alors cet ordre n'est pas 2.**

*Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à  $A$ , mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 2. En l'occurrence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre 1.*

**4** Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $B$  : on peut donc mesurer un éventuel ordre partiel par rapport à  $A$ . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données sont bien modélisables par une droite : **la réaction admet un ordre partiel 2 par rapport à  $A$ . En revanche, on ne peut rien dire sur l'ordre partiel par rapport à  $B$ , ni sur l'ordre total.**

**5** Les conditions initiales sont stœchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données sont bien décrites par une modélisation linéaire, donc **la réaction admet un ordre global donné par la pente de la courbe, qui vaut ici 3/2. Par contre, on ne peut rien dire sur les ordres partiels.**

**6** Les conditions sont telles qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $B$  : on peut donc accéder à un éventuel ordre partiel par rapport à  $A$ . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 1 par la méthode intégrale. Les données ne peuvent pas être décrites par une modélisation linéaire : **si la réaction admet un ordre par rapport à  $A$ , alors cet ordre n'est pas 1.**

*Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à  $A$ , mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 1. En l'occurrence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre 3/2.*

### Exercice 2 : Calcul d'une énergie d'activation

La vitesse double alors que seule la température est modifiée : c'est donc la constante de vitesse qui a doublé, passant de  $k$  à  $T = 300$  K à  $k'$  à  $T' = 400$  K. Ainsi, d'après la loi d'Arrhénius,

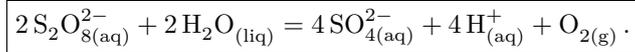
$$\frac{k'}{k} = \frac{A e^{-E_a/RT'}}{A e^{-E_a/RT}} = \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

L'énergie d'activation s'obtient en prenant le logarithme,

$$-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = \ln \frac{k'}{k} = \ln 2 \quad \text{d'où} \quad E_a = -R \frac{T T'}{T - T'} \ln 2 = 6,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### Exercice 3 : Décomposition du peroxydisulfate

1 L'équation bilan de la transformation est



Les mesures de pression sont adaptées au suivi cinétique de cette réaction **car elle se fait en dégageant un seul gaz et sans en consommer**. La pression peut donc facilement être reliée à l'avancement de la réaction.

2 Augmenter la température permet d'augmenter la vitesse de réaction, et donc de **mener l'étude plus rapidement**.

3 Vérifions l'hypothèse d'ordre 1 par la méthode intégrale. La réaction a lieu en solution : l'eau est donc le solvant, et il y a nécessairement dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau.

$$v \underset{\text{BM}}{=} -\frac{1}{2} \frac{dC}{dt} \underset{\text{LV}}{=} kC$$

Attention à ne pas oublier le nombre stœchiométrique!

Séparons les variables,

$$\frac{dC}{C} = -2k dt \quad \text{d'où} \quad \int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C} = -2k \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \ln C(t) - \ln C_0 = -2kt$$

Ainsi, si la réaction est bien d'ordre 1, alors la courbe représentant  $\ln C$  en fonction de  $t$  est une droite de pente  $-k$ .

Pour vérifier la compatibilité avec les données, il faut calculer (avec sa calculette!) les différentes valeurs de  $\ln C$  et les représenter sur un graphe, voir figure 5. On en déduit que **les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1**. La constante de vitesse se déduit directement de la pente, qu'on lit graphiquement<sup>1</sup>

$$k = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Attention à ne pas oublier qu'une constante de vitesse a une unité! Elle dépend de l'ordre de la réaction, et se déduit de la loi de vitesse.

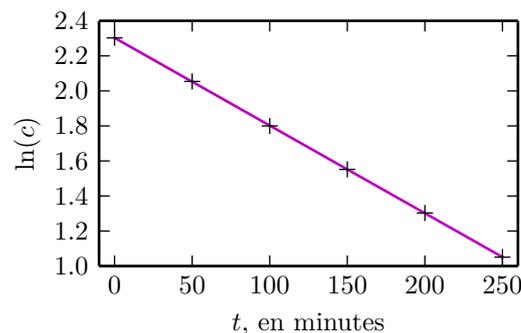


Figure 5 – Méthode intégrale appliquée à la décomposition du peroxydisulfate. La droite de modélisation a pour équation  $y = -5,00 \cdot 10^{-3}x + 2,30$ .

4 La conservation se fait à  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  et non pas  $T = 80^\circ\text{C}$ . Il faut donc commencer par déduire des mesures précédentes la constante de vitesse  $k_0$  à  $25^\circ\text{C}$ , ce qui se fait par l'intermédiaire de la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k_0}{k} = \frac{A e^{-E_a/RT_0}}{A e^{-E_a/RT}} \quad \text{d'où} \quad k_0 = k \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] = 7,54 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}.$$

1. On peut également réaliser une régression linéaire à la calculatrice.

Attention, les températures doivent être exprimées en kelvin dans la loi d'Arrhénius.

On cherche le temps  $t_1$  au bout duquel la variation de concentration atteint 1%, c'est-à-dire tel que  $C(t_1) = 0,99 C_0$ . On déduit de la question précédente que

$$\ln(0,99 C_0) - \ln C_0 = -2k_0 t_1 \quad \text{soit} \quad t_1 = -\frac{1}{k_0} \ln 0,99 = 6,7 \cdot 10^3 \text{ min} = 4,6 \text{ jours.}$$

**Pour que la concentration soit stable à 1 % près, il faut que la solution soit utilisée dans les quatre jours qui suivent sa préparation.**

**5** La durée de vie de la solution ne dépend pas de sa concentration initiale : **quelle que soit cette concentration initiale, la solution est stable à 1 % près pendant un peu plus de quatre jours.**

#### Exercice 4 : Hydrolyse du saccharose

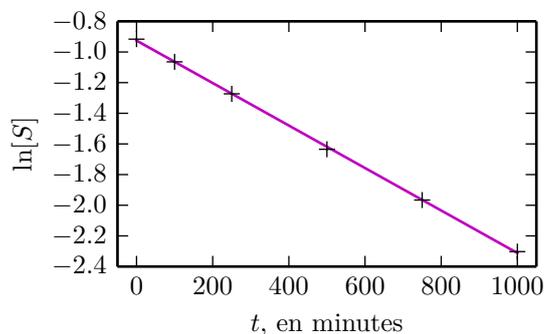
**1** Vérifions l'hypothèse d'ordre 1 par la méthode intégrale. La réaction a lieu en milieu tamponné, c'est-à-dire de pH fixé. La concentrations en ions  $H^+$  est ainsi maintenue constante : on est dans un cas de dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions  $H^+$ .

$$v \underset{\text{BM}}{=} -\frac{d[S]}{dt} \underset{\text{LV}}{=} k_{\text{app}} [S]$$

Par séparation des variables,

$$\frac{d[S]}{[S]} = -k_{\text{app}} dt \quad \text{soit} \quad \int_{[S]_0}^{[S](t)} \frac{d[S]}{[S]} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \ln[S](t) - \ln[S]_0 = -k_{\text{app}} t$$

c'est-à-dire que la courbe représentant  $\ln[S]$  en fonction de  $t$  est une droite de pente  $-k_{\text{app}}$ . La courbe obtenue à partir des données de l'énoncé est représentée ci-dessous, figure 6. Celle-ci pouvant être modélisée par une droite, on en déduit que **les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.**



**Figure 6 – Méthode intégrale appliquée à l'hydrolyse du saccharose.** La droite de modélisation a pour équation  $y = -1,39 \cdot 10^{-3}x - 0,925$ .

**2** La constante de vitesse apparente se déduit directement de la pente,

$$k_{\text{app}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Attention à ne pas oublier qu'une constante de vitesse a une unité ! Elle dépend de l'ordre de la réaction, et se déduit de la loi de vitesse.

**3** Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. Sans aller plus loin dans la résolution, on peut estimer à partir des données de l'énoncé qu'il est de l'ordre de **500 min.**

**4** En supposant que la réaction admet un ordre partiel  $\alpha$  par rapport aux ions  $H_3O^+$ , la loi de vitesse s'écrit sous la forme

$$v = k [H_3O^+]^\alpha [S].$$

La constante de vitesse apparente mesurée dans les expériences précédentes vaut donc

$$k_{\text{app}} = k [H_3O^+]^\alpha = k 10^{-\alpha \text{ pH}}$$

Ainsi,

$$\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}} = 10^{-\alpha(\text{pH}-\text{pH}')} \quad \text{soit} \quad -\alpha(\text{pH}-\text{pH}') = \log \frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}}$$

où  $\log$  est la fonction logarithme *décimal*. On en déduit

$$\alpha = \frac{1}{\text{pH}' - \text{pH}} \log \frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}} = 1.$$

5 La constante de vitesse  $k$  se détermine à partir de l'expression de la constante apparente,

$$k = k_{\text{app}} 10^{+\alpha \text{pH}} = 1,45 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

L'unité se détermine à partir de l'homogénéité de la loi de vitesse, sachant qu'une vitesse de réaction en solution s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Exercice 5 : Scintigraphie de la thyroïde

1 La notion de concentration en noyaux radioactifs n'est pas pertinente ici : on exprime donc la vitesse directement à partir du nombre de noyaux. La vitesse de désintégration est une vitesse de disparition, qui s'écrit donc

$$v = -\frac{dN}{dt}.$$

Comme la désintégration obéit à une loi cinétique d'ordre 1 de constante de vitesse  $\lambda$ , alors la vitesse vaut

$$v = \lambda N.$$

En effet, il s'agit de désintégration spontanée donc il n'y a pas d'autre « réactif » et le nombre de noyaux intervient à la puissance 1 par définition de l'ordre. On en déduit alors l'équation différentielle cherchée,

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N.$$

2 Réécrivons l'équation différentielle en séparant les variables,

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt,$$

et procédons à l'intégration entre l'instant initial ( $t = 0$ ,  $N = N_0$ ) et l'instant courant ( $t$  quelconque,  $N = N(t)$ ),

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt. \quad \text{d'où} \quad \ln N(t) - \ln N_0 = -\lambda(t-0) \quad \text{soit} \quad \ln \frac{N(t)}{N_0} = -\lambda t.$$

En prenant l'exponentielle de cette dernière relation, on arrive à

$$\frac{N(t)}{N_0} = e^{-\lambda t} \quad \text{d'où} \quad N(t) = N_0 e^{-\lambda t}.$$

3 Le temps de demi-vie  $t_{1/2}$  est l'analogie du temps de demi-réaction. Ainsi,

$$N(t_{1/2}) = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{N_0}{2} \quad \text{soit} \quad e^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{1}{2}.$$

Le logarithme de cette relation donne

$$-\lambda t_{1/2} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2 \quad \text{d'où} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 5,25 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}.$$

4 Cherchons la proportion de noyaux restants au bout de la durée d'examen  $t_{\text{ex}} = 2 \text{ h}$ , c'est-à-dire la quantité  $N(t_{\text{ex}})/N_0$ . D'après la loi de désintégration,

$$\frac{N(t_{\text{ex}})}{N_0} = e^{-\lambda t_{\text{ex}}} = 0,90$$

Ainsi, 10 % des noyaux se désintègrent au cours de l'examen.

5 Cherchons le temps  $t_{99}$  au bout duquel 99 % des noyaux se sont désintégrés, c'est-à-dire  $N(t_{99})/N_0 = 0,01$ . Prendre le logarithme de la loi de désintégration conduit à

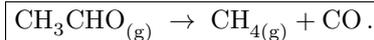
$$-\lambda t_{99} = \ln \frac{N(t_{99})}{N_0} \quad \text{d'où} \quad t_{99} = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{N(t_{99})}{N_0} = 87,7 \text{ h} = 3,65 \text{ jours.}$$

## Annales de concours

### Exercice 6 : Décomposition de l'éthanal

[oral CCP]

1  $\text{CH}_4$  est le **méthane**, CO le **monoxyde de carbone**. L'équation de réaction est



2

	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4$	$+$	$\text{CO}$
$t = 0$	$n_0$		0		0
$t \text{ qcq}$	$n_0 - \xi$		$\xi$		$\xi$

3 La quantité totale de gaz  $n_{\text{gaz}}$  dans le milieu réactionnel vaut

$$n_{\text{gaz}} = n_{\text{CH}_3\text{CHO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} = n_0 + \xi.$$

Elle varie donc au cours de la transformation, ce qui permet d'envisager un suivi par mesure de pression. D'après la loi des gaz parfaits,

$$p = \frac{n_{\text{gaz}} RT}{V} = \frac{(n_0 + \xi) RT}{V} = p_0 + \frac{RT}{V} \xi.$$

Comme toutes les grandeurs sont connues hormis  $\xi$ , mesurer la pression  $p$  dans l'enceinte permet de suivre l'avancement de la réaction.

4 Supposons la réaction d'ordre 2 :

$$v \underset{\text{BM}}{=} - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \underset{\text{LV}}{=} k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2.$$

Séparons les variables,

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k dt,$$

puis intégrons entre  $t = 0$ , où  $[\text{CH}_3\text{CHO}] = n_0/V$ , et  $t$ , où  $[\text{CH}_3\text{CHO}] = (n_0 - \xi)/V$ ,

$$\int_{n_0/V}^{(n_0-\xi)/V} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{donc} \quad -\frac{V}{n_0 - \xi} + \frac{V}{n_0} = -kt$$

Cette relation peut se réécrire

$$\frac{V(-n_0 + n_0 - \xi)}{n_0(n_0 - \xi)} = -kt \quad \text{soit} \quad \frac{-\xi}{n_0 - \xi} = -\frac{n_0 kt}{V}.$$

Or à l'instant initial

$$n_0 = \frac{p_0 V}{RT}$$

et la pression à l'instant  $t$  s'écrit

$$p = p_0 + \frac{\xi RT}{V} \quad \text{donc} \quad \xi = \frac{V}{RT}(p - p_0).$$

ce qui permet de remplacer

$$-\frac{p - p_0}{-p + 2p_0} = -\frac{n_0 kt}{V}$$

ou encore

$$-\frac{p - p_0}{p - 2p_0} = \frac{n_0 kt}{V}.$$

On y reconnaît l'expression de la fonction  $F$ , qui est bien proportionnelle au temps : **l'hypothèse d'ordre 2 est compatible** avec les résultats expérimentaux.

**5** L'éthanal est évidemment limitant donc  $\xi_{\max} = n_0/2$ . Ainsi,

$$n_{\text{gaz}}(t_{1/2}) = n_0 + \frac{n_0}{2} = \frac{3}{2}n_0 \quad \text{d'où} \quad p(t_{1/2}) = \frac{3}{2}p_0.$$

On en déduit

$$t_{1/2} = -\frac{V}{n_0 k} \frac{\frac{3}{2}p_0 - p_0}{\frac{3}{2}p_0 - 2p_0} = -\frac{V}{n_0 k} \frac{\frac{1}{2}p_0}{-\frac{1}{2}p_0} \quad \text{et} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{V}{n_0 k}}.$$

**6** Si la transformation est réalisée dans un volume  $V' = 2V$ , alors

$$\boxed{t'_{1/2} = 2t_{1/2}}.$$

### Exercice 7 : Détermination d'ordres initiaux

[écrit e3a PSI 2016]

Si la réaction admet un ordre initial, alors la vitesse initiale s'écrit sous la forme

$$v_0 = k[\text{NO}_2]_0^\alpha [\text{CO}]_0^\beta.$$

Il est implicitement supposé que la température est la même dans les trois expériences, donc la constante de vitesse ne change pas.

Entre les expériences 1 et 3,  $[\text{CO}]_0$  est gardée constante et  $[\text{NO}_2]_0$  varie. La vitesse initiale ne change pas. On en déduit qu'elle ne dépend pas de  $[\text{NO}_2]_0$ , donc que  $\alpha = 0$ .

Entre les expériences 1 et 2,  $[\text{NO}_2]_0$  est gardée constante. Ainsi,

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \frac{k[\text{NO}_2]_{0,2}^\alpha [\text{CO}]_{0,2}^\beta}{k[\text{NO}_2]_{0,1}^\alpha [\text{CO}]_{0,1}^\beta} = \left( \frac{[\text{CO}]_{0,2}}{[\text{CO}]_{0,1}} \right)^\beta$$

On a alors

$$\ln \frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \beta \ln \frac{[\text{CO}]_{0,2}}{[\text{CO}]_{0,1}}$$

soit

$$\beta = \frac{\ln \frac{v_{0,2}}{v_{0,1}}}{\ln \frac{[\text{CO}]_{0,2}}{[\text{CO}]_{0,1}}} = \frac{\ln 16}{\ln 4} = \frac{2 \ln 4}{\ln 4} = 2.$$

Il reste maintenant à déterminer la constante de vitesse  $k$ , ce qui se fait sans peine, par exemple à partir de l'expérience 1,

$$v_{0,1} = k[\text{NO}_2]_{0,1}^2 \quad \text{soit} \quad k = \frac{v_{0,1}}{[\text{NO}_2]_{0,1}^2} = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Finalement, la loi de vitesse initiale s'écrit

$$\boxed{v_0 = k[\text{NO}_2]_0^2 \quad \text{avec} \quad k = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}.$$

### Exercice 8 : Décoloration de l'érythrosine B

[écrit banque PT 2016]

*Extrait du rapport du jury : « En cinétique, l'écriture des équations différentielles régissant l'évolution des concentrations a été inégalement traitée, de nombreux candidats ne sachant pas résoudre les équations différentielles. Le jury invite les candidats à analyser les résultats obtenus (homogénéité, conditions limites, ...). Dans les copies où les expressions temporelles des concentrations ont été établies, l'analyse des résultats expérimentaux pour trouver les ordres partiels a souvent été menée à bien. »*

**1** La solution la moins concentrée en hypochlorite est la solution 1. Après dilution, sa concentration initiale vaut

$$[\text{ClO}^-]_{0,1} = \frac{V_{\text{comm}} C}{V_1} = \frac{C}{10} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette concentration est très supérieure à  $[E127]_0$  : on peut supposer pour toutes les solutions  $[ClO^-](t) \simeq [ClO^-]_0$ . La loi de vitesse devient

$$v \simeq k_{app}[E127]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{app} = k [ClO^-]_0^\beta.$$

2 Si  $\alpha = 1$ , la vitesse de réaction s'écrit

$$\underbrace{v}_{\text{BM}} = - \frac{d[E127]}{dt} \underbrace{=}_{\text{LV}} k_{app}[E127].$$

Procédons par séparation de variables pour la résoudre,

$$\frac{d[E127]}{[E127]} = -k_{app} dt, \quad \text{donc} \quad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{d[E127]}{[E127]} = -k_{app} \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \ln \frac{[E127](t)}{[E127]_0} = -k_{app}t$$

ou encore

$$[E127](t) = [E127]_0 e^{-k_{app}t}.$$

3 De même, si  $\alpha = 2$

$$-\frac{d[E127]}{dt} = k_{app}[E127]^2.$$

Par séparation des variables,

$$\frac{d[E127]}{[E127]^2} = -k_{app} dt, \quad \text{d'où} \quad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{d[E127]}{[E127]^2} = -k_{app} \int_0^t dt \quad \text{et} \quad -\frac{1}{[E127](t)} + \frac{1}{[E127]_0} = -k_{app}t.$$

4 Si  $\alpha = 1$ , alors la courbe représentant  $\ln([E127](t)/[E127]_0)$  en fonction du temps est une droite. De même, si  $\alpha = 2$  alors c'est la courbe qui représente  $1/[E127](t)$  qui est une droite. On observe sur la figure que la deuxième courbe présente une courbure nette et n'est pas linéaire. Au contraire, la première courbe semble compatible avec un modèle linéaire. Même si cela ne veut rien dire, le jury attend du candidat qu'il dise que cette impression est renforcée par les valeurs de  $R^2$ . On en déduit que  **$\alpha$  vaut probablement 1**. La constante de vitesse est donnée par la pente, à savoir

$$k_{app} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

5 On note dans le tableau récapitulatif que  $k_{app} = k[ClO^-]_0^\beta$  est proportionnelle à  $[ClO^-]_0$ . On en déduit que  **$\beta$  est égal à 1**. Pour le calcul numérique de  $k$ , on utilise bien sûr le résultat complémentaire : pour  $[ClO^-]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k_{app} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , donc

$$k = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$