
Chapitre 3



Exercices : cinétique macroscopique



corrigés

Exercice 1 : diverses lois de vitesse

Considérons la réaction : $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightarrow C_{(aq)}$.

À partir des lois de vitesse obtenues par l'étude expérimentale, préciser si cette réaction admet un ordre courant ou non ?

a) $v = k.[A]$ **Oui**

b) $v = k.[A].[C]$ **Oui (cas plus rare, par exemple celui d'une réaction auto-catalysée)**

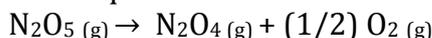
c) $v = k.[A].[B]$ **Oui, et la réaction suit la loi de Van't Hoff**

d) $v = k.[A].[B]^2.[H^+]$ **Oui**

e) $v = k \frac{[A].[B]}{[A]+[C]}$ **NON**

Exercice 2 : détermination d'un ordre à l'aide de la méthode différentielle

On admet que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 d'équation :



admet un ordre. Déterminer cet ordre.

On a obtenu à 298 K, les résultats suivants :

$[N_2O_5] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
$v (10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

Utilisons la méthode différentielle, en représentant $\ln(v)$ en fonction de $\ln[N_2O_5]$:

Si la réaction admet un ordre que nous notons u par rapport à $[N_2O_5]$, alors :

$$v = k. [N_2O_5]^u$$

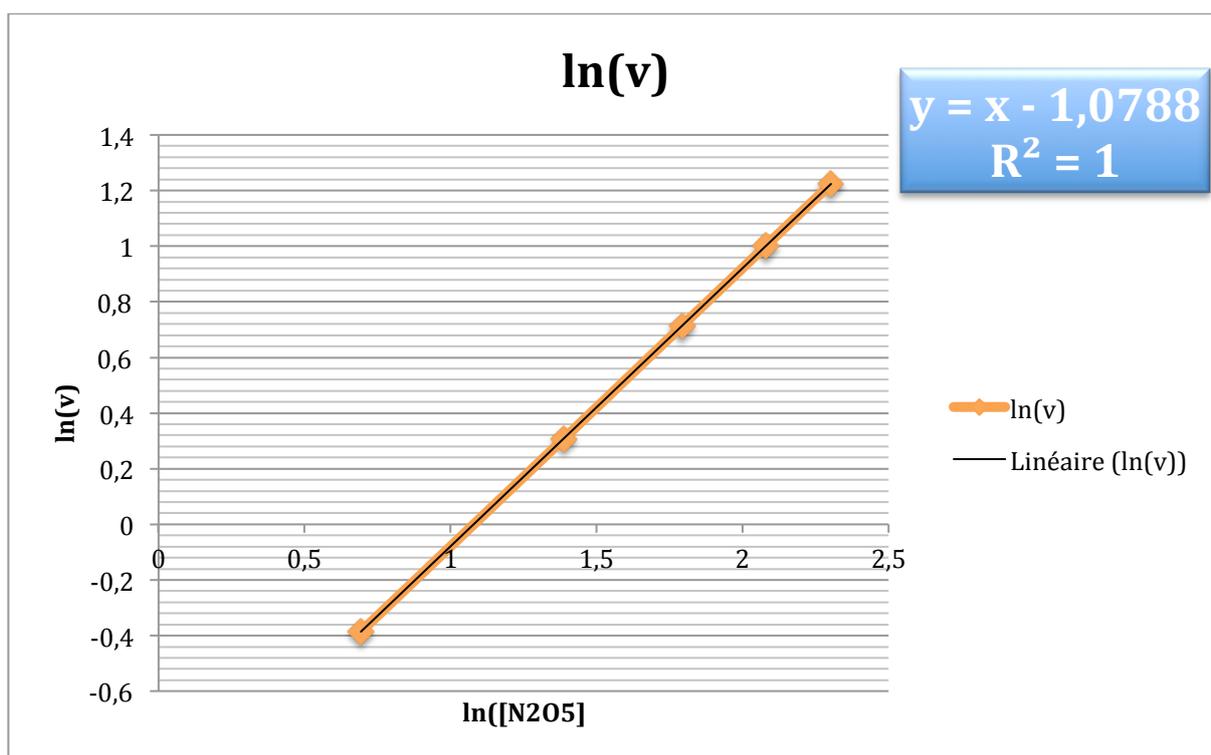
$$\ln(v) = \ln(k. [N_2O_5]^u) = \ln(k) + \ln[N_2O_5]^u$$

$$\ln(v) = \ln(k) + u.\ln[N_2O_5]$$

Nous avons bien une droite donc l'équation nous montre que u est dans ce cas le coefficient directeur de la droite.

Effectuons une régression linéaire :

[N ₂ O ₅]	v	ln([N ₂ O ₅])	ln(v)
2	0,68	0,693147181	0,385662481
4	1,36	1,386294361	0,3074847
6	2,04	1,791759469	0,712949808
8	2,72	2,079441542	1,00063188
10	3,4	2,302585093	1,223775432



Conclusion : nous obtenons bien une droite. Le coefficient R^2 tend vers 1 et vaut même 1 ici.

Nous voyons que le coefficient directeur vaut 1.

Conclusion : l'ordre de la réaction est bien 1.

Exercice 3 : loi d'Arrhénius



Svante Arrhénius

La constante de vitesse de la réaction



double quand on passe de 22,50°C à 27,47°C.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

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

$$\ln(2) = -\frac{E_a}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{273,15+27,47} - \frac{1}{273,15+22,50} \right)$$

Réponse : $E_a = 103\,056 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 103,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 4 : détermination d'une énergie d'activation

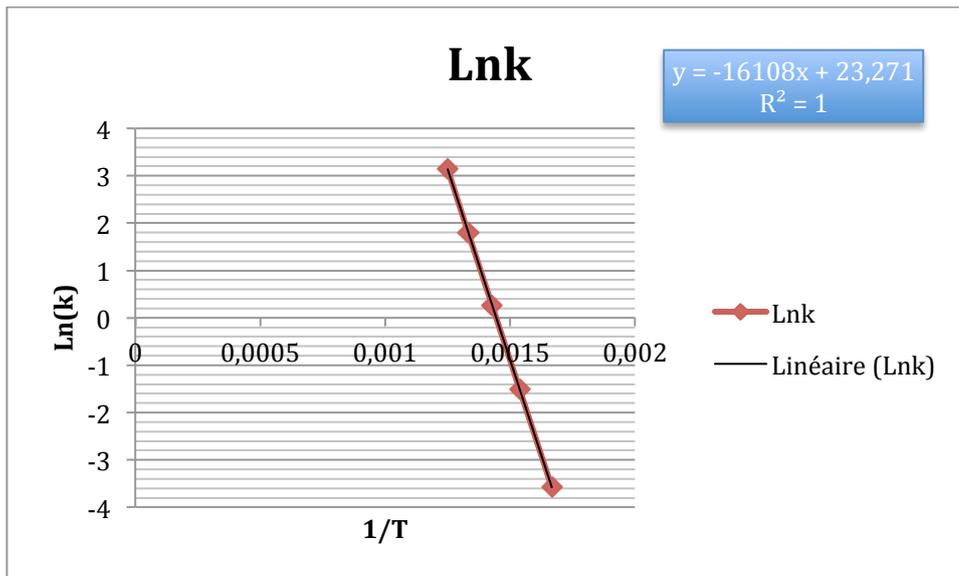
La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation: $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$ est déterminée à différentes températures.

T (K)	600	650	700	750	800
k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,028	0,22	1,3	6,0	23

- 1) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.

Comme $\ln(k) = -(E_a/R) \cdot (1/T) + \ln A$, traçons $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$: ceci doit être une droite dont la pente est $(-E_a/R)$.

T	k	1/T	Lnk
600	0,028	0,00166667	-3,5755077
650	0,22	0,00153846	-1,51412773
700	1,3	0,00142857	0,26236426
750	6	0,00133333	1,79175947
800	23	0,00125	3,13549422



Les points de la courbe $\ln(k) = (1/T)$ sont bien alignés.

La pente vaut : pente = - 16 108 = $-E_a/R$

Doù : $E_a = 133\,922 \text{ J.mol}^{-1}$

$E_a \approx 134 \text{ kJ.mol}^{-1}$

CALCULATRICE : $y = a.x + b$

avec :

$a = - 16\,108,45$

$b = 23,2710321$

$r = - 0,9999995$

2) Calculer la constante de vitesse de la réaction à 685 K.

Reprenons la modélisation : $\ln(k) = - 16\,108.(1/685) + 23,271$:

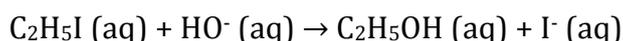
Cela donne : $\ln(k) = - 16\,108.(1/685) + 23,271$

$\ln(k) = - 0,244$

$k = 0,78 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Exercice 5 : détermination d'un ordre par la méthode vitesses initiales

On considère la réaction de substitution de l'iodoéthane par les ions hydroxyde d'équation :



La vitesse initiale s'écrit $v_0 = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0^p.[\text{OH}^-]_0^q$. Déterminer p et q.

On a obtenu à 298 K, les résultats suivants :

Expérience	1	2	3
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0$ (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	1,0	1,0	2,0
$[\text{HO}^-]_0$ (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	1,0	5,0	5,0
v_0 (10^{-7} mol.L $^{-1}$.min $^{-1}$)	0,90	4,5	9,0

La vitesse initiale s'écrit $v_0 = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0^p.[\text{OH}^-]_0^q$. Déterminer p et q.

Utilisons les résultats des différentes expériences :

Expérience 1 : $v_{01} = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{01}^p.[\text{OH}^-]_{01}^q$

Expérience 2 : $v_{02} = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}^p.[\text{OH}^-]_{02}^q$

Expérience 3 : $v_{03} = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{03}^p.[\text{OH}^-]_{03}^q$

Des expériences 1 et 2 :

Comme $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{01} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}$

$$v_{02}/v_{01} = [\text{OH}^-]_{02}^q / [\text{OH}^-]_{01}^q$$

$$v_{02}/v_{01} = ([\text{OH}^-]_{02}/[\text{OH}^-]_{01})^q$$

$$\text{A.N : } 4,5 \cdot 10^{-7} / 0,9 \cdot 10^{-7} = (5,0 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-3})^q$$

$$\text{Ainsi : } 5 = 5^q \quad q = 1$$

Des expériences 2 et 3 :

Comme $[\text{HO}^-]_{02} = [\text{HO}^-]_{03}$

$$v_{03}/v_{02} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{03}^p / [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}^p$$

$$v_{03}/v_{02} = ([\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{03}/[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02})^p$$

$$\text{A.N : } 9,0 \cdot 10^{-7} / 4,5 \cdot 10^{-7} = (2,0 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-3})^p$$

$$\text{Ainsi : } 2 = 2^p \quad p = 1$$

Nous avons donc établi la loi de vitesse totale :

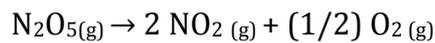
$$v = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}].[\text{OH}^-]$$

La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ et d'ordre partiel 1 par rapport à HO^- .

Elle est d'ordre global 2 et on remarque qu'elle suit la loi de Van't Hoff.

Exercice 6 : décomposition du pentaoxyde de diazote

On considère la réaction de décomposition de N_2O_5 :



Cette réaction admet un ordre partiel de 1 par rapport à N_2O_5 : $v = k \cdot [N_2O_5]$

1) Quelle est l'unité de k ?

k s'exprime en (temps)⁻¹ par exemple = s⁻¹, min⁻¹, h⁻¹, ...

2) Exprimer v en fonction de $\frac{d[N_2O_5]}{dt}$, puis de $\frac{d[NO_2]}{dt}$ et enfin de $\frac{d[O_2]}{dt}$.

C'est la définition de la vitesse volumique :

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{2}} \frac{d[O_2]}{dt}$$

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt}$$

3) Quelle est l'équation différentielle liant k , $[N_2O_5]$ et $\frac{d[N_2O_5]}{dt}$.

$$\text{Définition } v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

$$\text{Expérimentalement } v = k \cdot [N_2O_5]^1$$

Alors

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k \cdot [N_2O_5]^1$$

$$\text{Equation différentielle : } -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k \cdot [N_2O_5]$$

4) Dédire de la question précédente, une relation liant $[N_2O_5]$, k , t et $[N_2O_5]_0$.

On résout l'équation en séparant les variables et en intégrant :

$$[N_2O_5] = k. [N_2O_5]_0. e^{-k.t}$$

5) Représenter l'évolution de $[N_2O_5]$ en fonction du temps.

Réaction d'ordre 1 : décroissance exponentielle



6) Exprimer $t_{1/2}$ en fonction de k . Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dépend-t-il de $[N_2O_5]_0$?

Le temps de demi-réaction est le temps $t_{1/2}$ au bout duquel la moitié du réactif A a disparu.

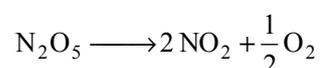
Pour la réaction d'ordre 1 étudiée ici :

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

On voit bien que ce temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale du réactif.

Exercice 7 : ordre d'une réaction

Lors de la décomposition par la chaleur, à volume constant, du pentaoxyde de diazote, en phase gazeuse et suivant la réaction :



on constate que le temps t_1 au bout duquel la moitié de N_2O_5 initial a disparu est indépendant de la pression initiale.

1) En déduire l'ordre de la réaction

« le temps t_1 au bout duquel la moitié de N_2O_5 initial a disparu est indépendant de la pression initiale » : C'est donc une **réaction d'ordre 1**.

2) A 55°C , on constate que ce temps t_1 est de 460 secondes. Calculer la constante de vitesse k de décomposition de N_2O_5 .

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{d'où} : k = \ln 2 / 460 = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Exercice 8 : ordre d'une réaction correctif par rapport à l'énoncé

La réaction d'équation $3 \text{BrO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{BrO}_3^-_{(\text{aq})} + 2 \text{Br}^-_{(\text{aq})}$ a une constante de vitesse égale à $5,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C . On suppose que cette réaction admet un ordre.

1) Quel est l'ordre de la réaction par rapport à l'ion hypobromite BrO^- ?

La réponse est dans l'unité de la constante de vitesse. k s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$:

La réaction est d'ordre 2 par rapport à BrO^- .

2) On part d'une solution contenant les ions BrO^- à la concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a. Calculer le temps de demi-réaction.

Voir les résultats du cours en étant vigilant sur les nombres stoechiométriques :

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = k \cdot [\text{BrO}^-]^2$$

$$\frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = -3 \cdot k \cdot [\text{BrO}^-]^2$$

$$\frac{d[\text{BrO}^-]}{[\text{BrO}^-]^2} = -3 \cdot k \cdot dt$$

Elle s'intègre en :

$$\frac{1}{[\text{BrO}^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot k \cdot t$$

En $t_{1/2}$, la concentration initiale de BrO^- est divisée par deux :

$$\frac{1}{\frac{[BrO^-]_0}{2}} - \frac{1}{[BrO^-]_0} = 3 \cdot k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2}{[BrO^-]_0} - \frac{1}{[BrO^-]_0} = 3 \cdot k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{1}{[BrO^-]_0} = 3 \cdot k \cdot t_{1/2}$$

Passons à l'application numérique :

$$\frac{1}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 3 \times 5,61 \times 10^{-2} \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 118,8 \text{ s}$$

b. Déterminer la composition de la solution à $t = 3 \text{ min}$.

A $t = 3 \text{ min}$ soit 180s alors :

$$\frac{1}{[BrO^-]_{180}} - \frac{1}{[BrO^-]_0} = 3 \cdot k \cdot t_{180}$$

$$\frac{1}{[BrO^-]_{180}} - \frac{1}{0,05} = 3 \times 0,0561 \times 180$$

$$\frac{1}{[BrO^-]_{180}} = 50,3$$

$$[BrO^-]_{180} = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Utilisons l'avancement volumique x pour écrire les concentrations des espèces présentes dans la solution à $t = 180 \text{ s}$:

$$[\text{BrO}^-]_{180} = [\text{BrO}^-]_0 - 3 \cdot x_{180} \quad 0,02 = 0,05 - 3 \cdot x_{180} \quad x_{180} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{BrO}_3^-]_{180} = x_{180} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Br}^-]_{180} = 2 \cdot x_{180} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

c. A quelle date 75 % des ions hypobromite auront-ils été consommés ?

Si 75 % ont été consommés, alors...il en reste 25%

Réolvons l'équation :

$$\frac{1}{0,25x[\text{BrO}^-]_0} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot k \cdot t$$

$$\frac{1}{0,25 \times 0,05} - \frac{1}{0,05} = 3 \times 0,0561 \times t$$

Qui donne : $t = 356,5 \text{ s}$

Exercice 9 : hydrolyse du saccharose



- 1) En expliquant votre démarche, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose noté S et déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 . Vous effectuerez soit une régression linéaire, soit une résolution graphique. Vous remplirez le tableau de valeur joint en y reportant les valeurs que vous avez portées en ordonnée.

La réaction s'écrit : $S = G + F$

Elle est d'ordre 1 par rapport à S : $v = k_1 \cdot [S]^1$ et par définition de v : $v = - d[S]/dt$
Alors : $- d[S]/dt = k_1 \cdot [S]$

Séparons les variables : $d[S]/[S] = -k_1 \cdot dt$

Et intégrons :

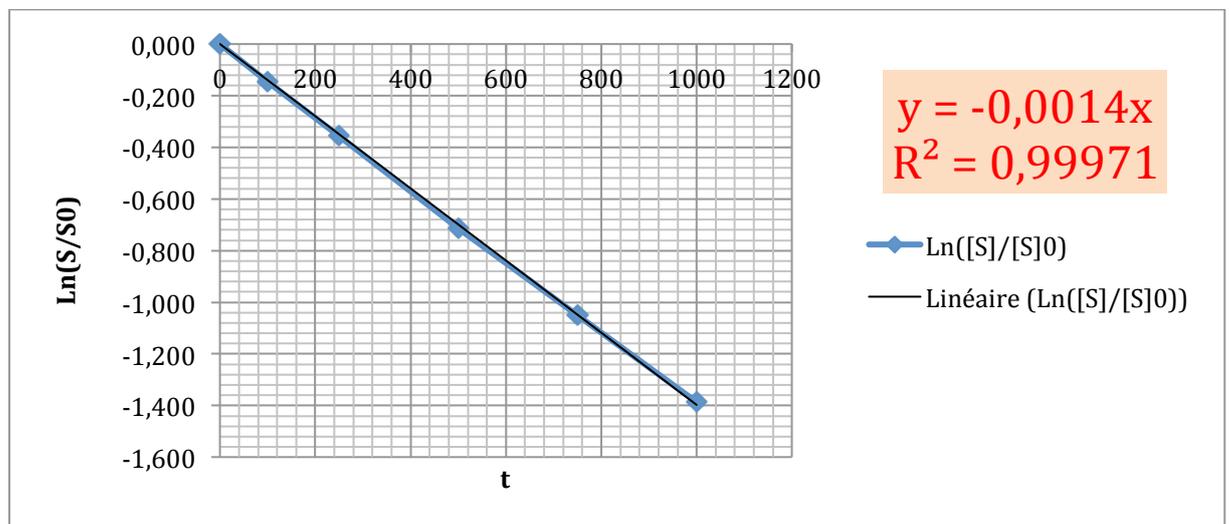
$$\int_{[S]_0}^{[S]} \frac{d[S]}{[S]} = -k_1 \cdot dt$$

$$\ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) = -k_1 \cdot t$$

Ainsi, pour vérifier si la réaction est d'ordre 1, nous allons tracer **$\ln([S]/[S]_0)$ en fonction de t** . Si les points sont alignés, la régression linéaire sera convenable et nous validerons cet ordre 1.

Traçons donc $\ln([S]/[S]_0) = (t)$.

t / heure	[S] / mol.L-1	Ln([S]/[S]0)
0	0,400	0,000
100	0,346	-0,145
250	0,280	-0,357
500	0,196	-0,713
750	0,140	-1,050
1000	0,100	-1,386



Les points sont alignés, la régression linéaire est bonne.

Conclusion : la réaction est bien d'ordre 1 et la pente de la droite est l'opposée de la constante de vitesse k_1 :

$k_1 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ le temps est en effet exprimé en heure.

La suite de l'étude consiste à chercher si on doit ou non considérer que le saccharose s'hydrolyse dans la boisson étudiée. On ne peut pas utiliser la valeur numérique k_1 précédente car on ne connaît pas la température.

- 2) Evaluer au bout d'un mois de stockage à 20°C, le pourcentage de saccharose restant dans la boisson. Conclure.

Nous savons que : $[S] = [S]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

Calculons tout d'abord k en utilisant la loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad k = 3,16 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-108\,000/8,314 \times 293)$$

$$k = 3,16 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-108\,000/8,314 \times 293) = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

Au bout d'un mois de stockage :

$$1 \text{ mois} = 31 \text{ jours} = 31 \times 24 \times 3\,600 \text{ s}$$

$$[S] = [S]_0 \cdot \exp(-k \cdot t) = [S]_0 \cdot \exp(-1,76 \cdot 10^{-7} \times 31 \times 24 \times 3\,600)$$

$$[S] = [S]_0 \cdot \exp(-0,45) = 0,64 \cdot [S]_0$$

Il reste donc 64 % du saccharose initial.

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- On prendra : $(T/\text{K}) = (\theta/^\circ\text{C}) + 273$
- Numéros atomiques : H : 1 C : 6 O : 8

Exercice 10 : dans la bouteille de Coca

1. Dans le Coca-Cola, il y a du dioxyde de carbone. cinétique

Le dégazage du Coca-Cola n'est pas instantané.

On s'intéresse ici à la cinétique de dégazage d'une solution qui contient du CO₂.

Le mode opératoire suivi est le suivant :

« Un volume de 512 mL de CO₂ gazeux a été dissous dans une bouteille d'eau. Celle-ci est débouchée au temps $t = 0$. La température et la pression sont constantes. La solution dégage du CO₂.

Pendant l'intervalle de $t = 0$ à 2 jours, on recueille 256 mL de CO₂ gaz.

De $t = 2$ à 4 jours, on recueille 128 mL. De $t = 4$ à 6 jours, on recueille 64 mL. »

Déterminer l'ordre de la réaction de dégazage et calculer sa constante de vitesse k.

Il faut simplement remarquer que le temps nécessaire pour que la moitié du dioxyde de carbone dissous disparaisse est le même, quelque soit la concentration initiale en CO_2 :

Il faut 2 jours pour passer de 512 mL dissous à 256 mL dissous

Il faut 2 jours pour passer de 256 mL dissous à 128 mL dissous

Il faut 2 jours pour passer de 128 mL dissous à 64 mL dissous

CONCLUSION : le temps de demi-réaction est donc indépendant de la concentration initiale en CO_2 : **c'est caractéristique d'une réaction d'ordre 1.**

Le temps de demi-réaction vaut par conséquent 2 jours.

Donc la constante de vitesse vaut : $k = \text{Ln}2 / t_{1/2}$

$$k = \text{Ln}2 / 2 = 0,35 \text{ jour}^{-1}$$

Exercice 11 : décomposition de la fénamidone

Extrait d'un DS passé, avec le barème

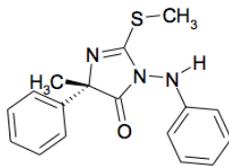


Figure VI-1: Structure chimique de la fénamidone

temps (tableau ci-dessous).

Figure 1 : molécule de fénamidone

On étudie ici la décomposition d'un pesticide (la fénamidone, ci-contre) catalysée par la lumière sur support solide. La concentration de la fénamidone présente dans une solution a été mesurée au cours du

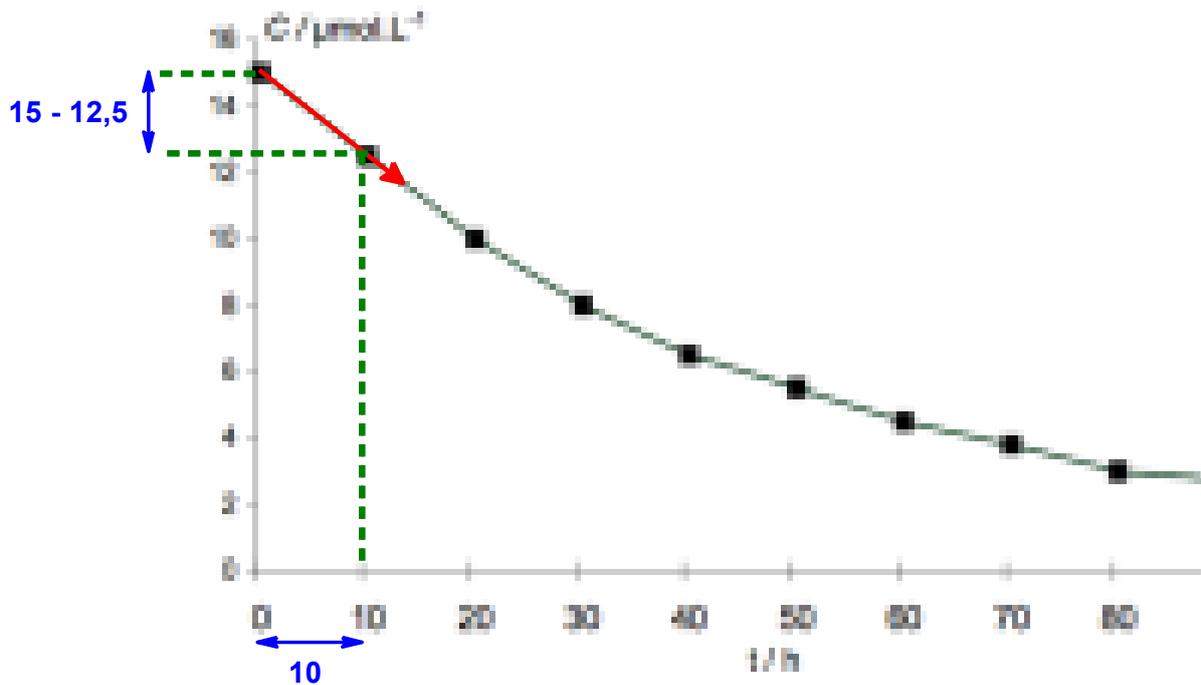
t / h	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C / $\mu\text{mol.L}^{-1}$	15	12,5	10	8	6,5	5,5	4,5	3,7	2,9

- 1) En utilisant la figure 4, déterminer graphiquement la valeur de la vitesse (volumique) initiale.

La vitesse initiale v_0 que nous recherchons est la vitesse volumique donc vitesse instantanée à l'instant initial :

$$v_0 = \{d[\text{Fénamidone}]/dt\}_{t=0}$$

C'est le coefficient directeur en valeur absolu de la tangente à la courbe $[\text{Fénamidone}] = f(t)$: traçons donc la tangente à la courbe initialement :



1,5 Pt Par conséquent, $v_0 = |12,5 - 15|/10 : v_0 = 0,25 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

La décomposition de la fénamidone peut être considérée comme une réaction ne faisant intervenir que la fénamidone selon un ordre 1.

2) Établir l'expression de la concentration C de la fénamidone en fonction du temps ; on notera C_0 la concentration en fénamidone à l'instant initial.

$$v = -dC/dt = k.C \quad -dC/dt = k.C$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\int_0^t k.dt$$

$$\ln(C) - \ln(C_0) = -k.t$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k.t$$

0,5 Pt Soit : $C = C_0.e^{-k.t}$

3) Quel est le graphe le mieux adapté pour vérifier la cinétique ?

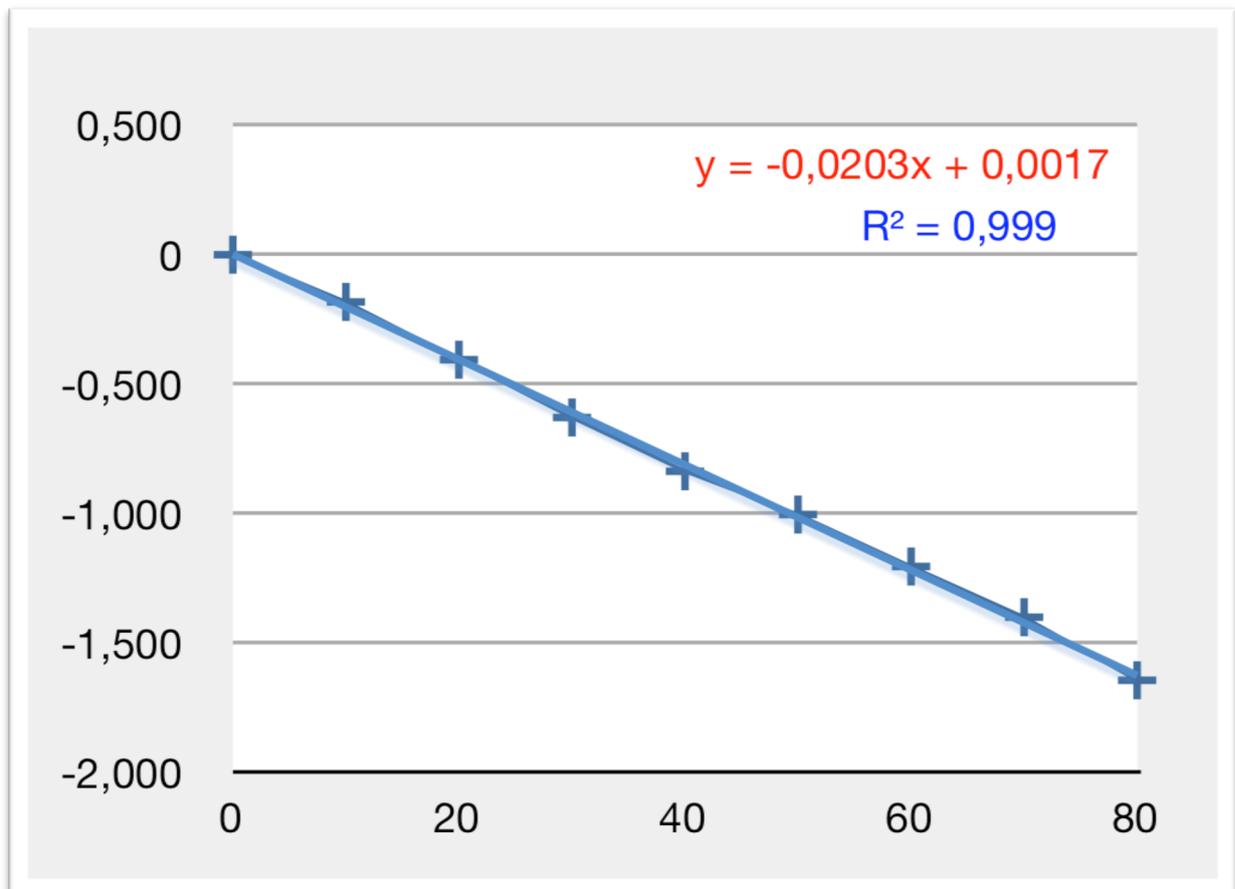
0,5 Pt Le graphe le mieux adapté est le trace de $\ln C = f(t)$ ou de $\ln(C/C_0) = f(t)$ car cette linéarisation des résultats est la plus facile à exploiter : nous obtenons une droite.

4) A l'aide d'une régression linéaire, ou bien par une construction graphique, déterminer k . On reportera les valeurs de la fonction portée en ordonnée et

on indiquera les résultats de la régression linéaire, en particulier la valeur du coefficient de corrélation r ou celle de r^2 .

1 Pt Tableau de valeurs :

t / h	C / micromol/L	Ln(C/C0)
0	15	0,000
10	12,5	-0,182
20	10	-0,405
30	8	-0,629
40	6,5	-0,836
50	5,5	-1,00
60	4,5	-1,20
70	3,7	-1,40
80	2,9	-1,64



D'après le tableau de valeurs, on peut en déduire k , qui est l'opposée de la pente de la droite de régression :

1 Pt $k = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$

5) Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

0,5 Pt La réaction étant d'ordre 1, le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel la moitié de la fénamidone aura disparu ; d'après le tableau, ce temps correspondant à une concentration de 7,5 mmol.L⁻¹, il est situé entre 30 et 40 h.

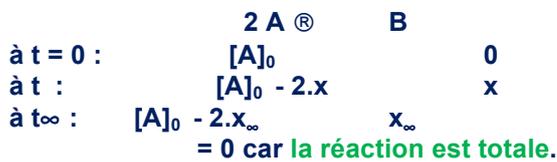
Calculons-le :

La réaction est d'ordre 1 : $t_{1/2} = \ln(2)/k = \ln(2)/0,0203 = 34,14 \text{ h}$

Exercice 12 : détermination de l'ordre d'une réaction

Au cours du temps t , c'est la concentration en B qui est connue. Il nous faut donc établir la relation entre [A] et [B] car nous avons besoin de connaître [A].

Commençons par établir un tableau d'avancement :



On remarque donc qu'à l'instant t : $[B] = x$ et qu'au bout d'un temps suffisamment long :
 $[B]_{\infty} = x_{\infty}$ et $[A]_0 - 2.x_{\infty} = 0$ d'où : $[A]_0 = 2.x_{\infty} = 2.[B]_{\infty}$
 Et par conséquent : $[A]_0 = 2.[B]_{\infty} = 0,624 \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous pouvons donc calculer [A] à chaque instant t :
 $[A] = 0,624 - 2.[B]$

t / min	0	10	20	30	40
[B] / mol.L ⁻¹	0	0,089	0,153	0,200	0,230
[A] / mol.L ⁻¹	0,624	0,446	0,318	0,224	0,164

Par ailleurs, la définition de la vitesse (volumique) de réaction est $v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}$

Il faut donc résoudre l'équation différentielle :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k.[A]^u$$

◆ **Première hypothèse la réaction est d'ordre $u = 0$:**
 Séparons les variables :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 \qquad -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k$$

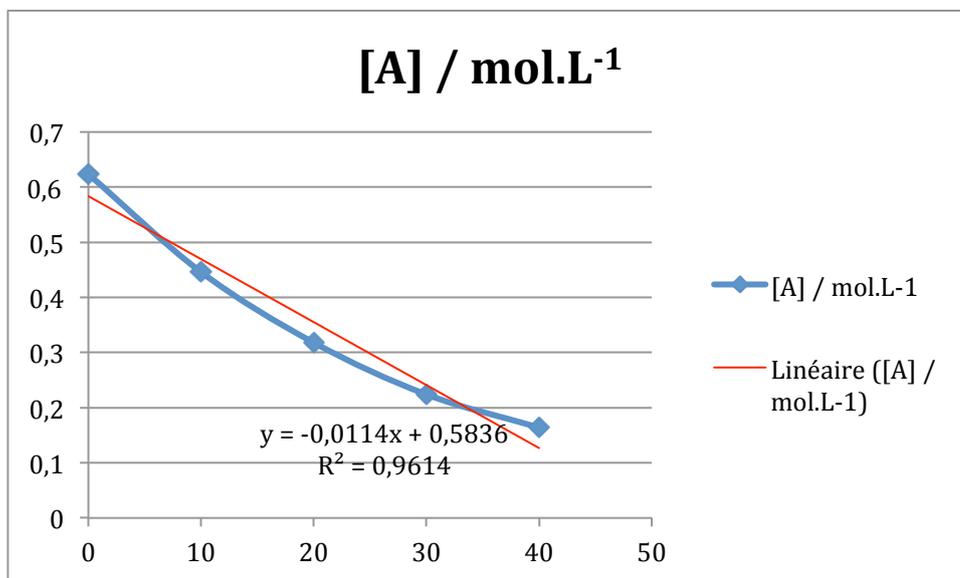
$$d[A] = -2 \cdot k \cdot dt$$

et intégrons :

$$[A] = [A]_0 - 2 \cdot k \cdot t$$

Traçons la courbe $[A] = f(t)$:

t / min	0	10	20	30	40
[B] / mol.L ⁻¹	0	0,089	0,153	0,200	0,230
[A] / mol.L ⁻¹	0,624	0,446	0,318	0,224	0,164



Conclusion : les points ne sont pas alignés, le mauvais coefficient de régression linéaire en rend aussi compte, et $[A]$ n'est pas une fonction affine du temps.
Conclusion : **la réaction n'est pas d'ordre 0.**

◆ **Seconde hypothèse la réaction est d'ordre u = 1 :**

Séparons les variables :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1 \qquad -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

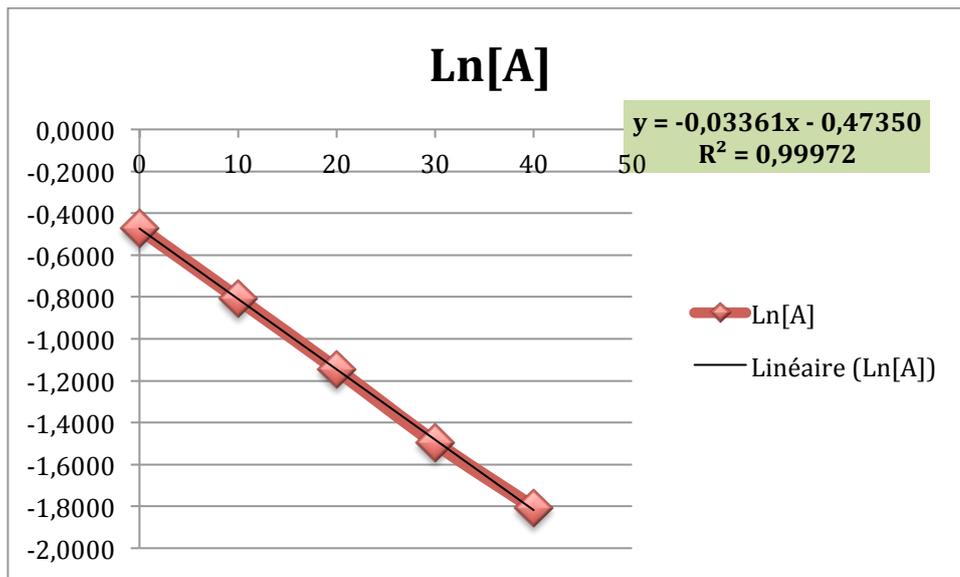
$$\frac{d[A]}{[A]} = -2 \cdot k \cdot dt$$

et intégrons :

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -2.k.t$$

Traçons la courbe $\ln[A] = f(t)$:

t / min	0	10	20	30	40
[B] / mol.L ⁻¹	0	0,089	0,153	0,200	0,230
[A] / mol.L ⁻¹	0,624	0,446	0,318	0,224	0,164
Ln[A]	-0,472	-0,807	-1,146	-1,496	-1,808

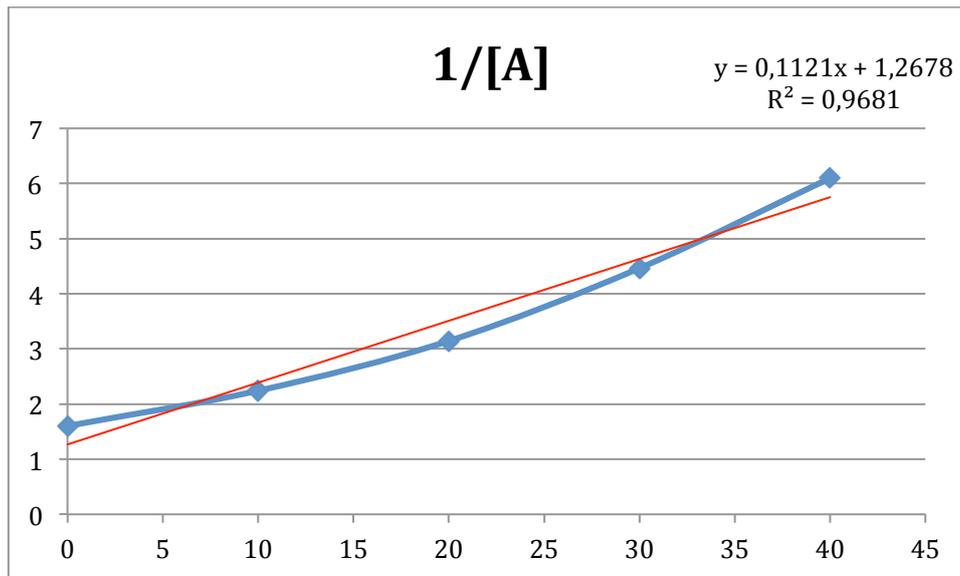


Conclusion : les points sont pas alignés sur la droite de régression, le coefficient de régression est très proche de 1 et $\ln[A]$ est donc une fonction affine du temps.
Conclusion : **la réaction est d'ordre 1.**

On en déduit que : pente = $-3,36.10^{-2} = -2.k$

D'où : $k = 1,68.10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Remarque : on peut s'assurer qu'elle n'est pas d'ordre 2 en traçant $1/[A] = f(t)$. La courbe suivante est obtenue :



Conclusion : la réaction étudiée est d'ordre 1 par rapport à A et la constante de vitesse de la réaction est $k = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Exercice 13 : suivi d'une réaction par mesure de pH

On étudie la réaction totale suivante :



en mettant un grand excès d'ions polymolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. On mesure le pH au cours du temps :

t(ms)	0	5	11	18	25
pH	11,7	11,5	11,3	11,05	10,8

Déterminer l'ordre de cette réaction par rapport à OH^- et en déduire la constante de vitesse apparente relative à ces conditions expérimentales.

S' il y a un grand excès d'ions HO^- , alors il y a une dégénérescence de l'ordre par rapport à l'ion polymolybdate et dans ce cas, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente, alors :

$$v = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k \cdot [\text{HO}^-]^u$$

$$\frac{d[HO^-]}{[HO^-]^u} = -8 \cdot dt$$

N'oublions pas non plus d'utiliser le pH : $pH = -\text{Log}([H_3O^+])$

$$\text{Or : } [H_3O^+][HO^-] = K_E \quad \text{Log}([H_3O^+]) + \text{Log}([HO^-]) = \text{Log } K_E$$

$$\text{Log}([HO^-]) = -\text{Log}([H_3O^+]) + \text{Log } K_E$$

$$\mathbf{\text{Log}([HO^-]) = pH + \text{Log } K_E}$$

Revenons à notre équation différentielle et FAISONS L'HYPOTHÈSE que la réaction est d'ordre partiel $u = 1$ par rapport à $[HO^-]$:

$$\text{Ln} \left(\frac{[HO^-]}{[HO^-]_0} \right) = -8 \cdot k_{app} \cdot t$$

En divisant par $\text{Ln}10$, nous obtenons donc l'égalité :

$$\text{Log} \left(\frac{[HO^-]}{[HO^-]_0} \right) = -\frac{8k_{app}}{\text{Ln}10} \cdot t$$

$$\text{Log}([HO^-]) - \text{Log}([HO^-]_0) = -\frac{8k_{app}}{\text{Ln}10} \cdot t$$

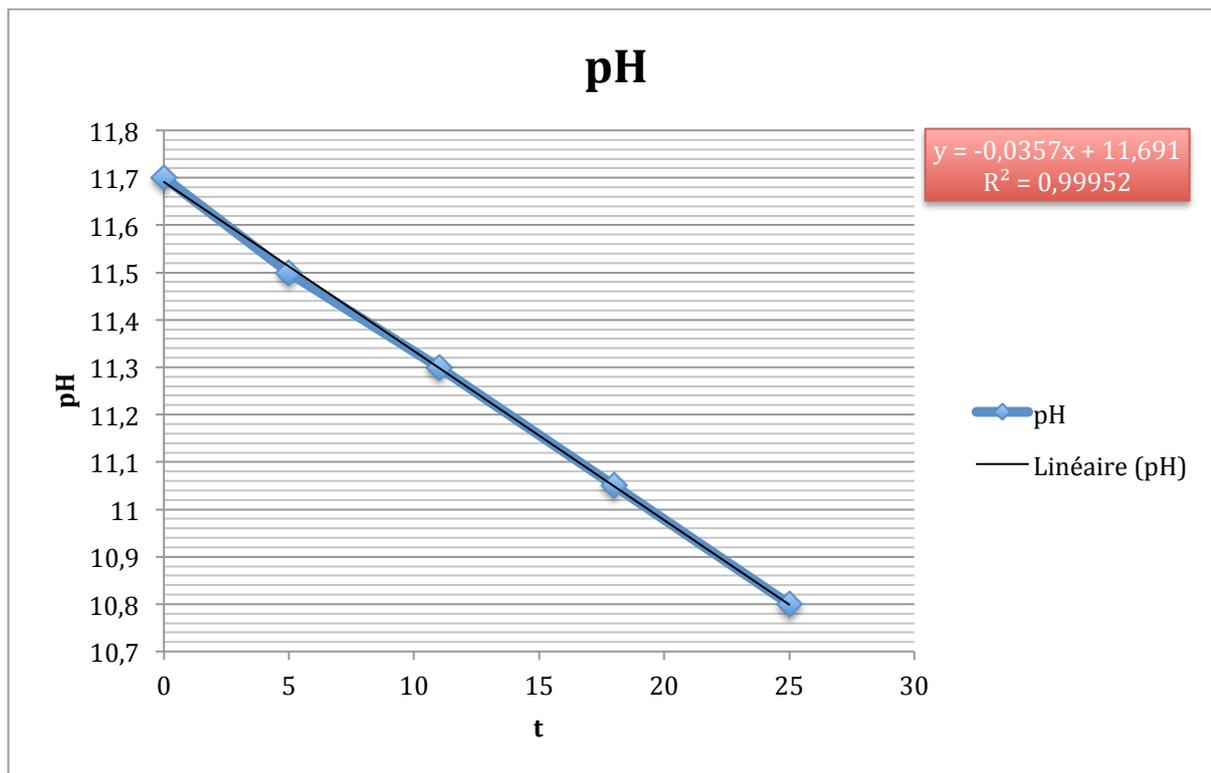
Comme $\mathbf{\text{Log}([HO^-]) = pH + \text{Log } K_E}$ il vient :

$$pH + \text{Log}(K_E) - pH_0 - \text{Log}(K_E) = -\frac{8k_{app}}{\text{Ln}10} \cdot t$$

$$pH - pH_0 = -\frac{8k_{app}}{\text{Ln}10} \cdot t$$

$$pH = pH_0 - \frac{8k_{app}}{\text{Ln}10} \cdot t$$

Traçons donc pH en fonction de t :



Nous obtenons bien une droite, l'hypothèse est vérifiée.

Nous en concluons que la réaction est d'ordre 1 par rapport à HO^- et la pente donne :

$$\text{pente} = -\frac{8k_{app}}{\text{Ln}10} = -0,0357$$

On en déduit que :

$$k_{app} = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$$

Exercice 14 : bromation d'un alcène

1. La loi de vitesse est de la forme : $v = k \cdot [\text{A}_1]^p \cdot [\text{Br}_2]^q$. Dédurre de ces deux expériences les ordres partiels p et q .

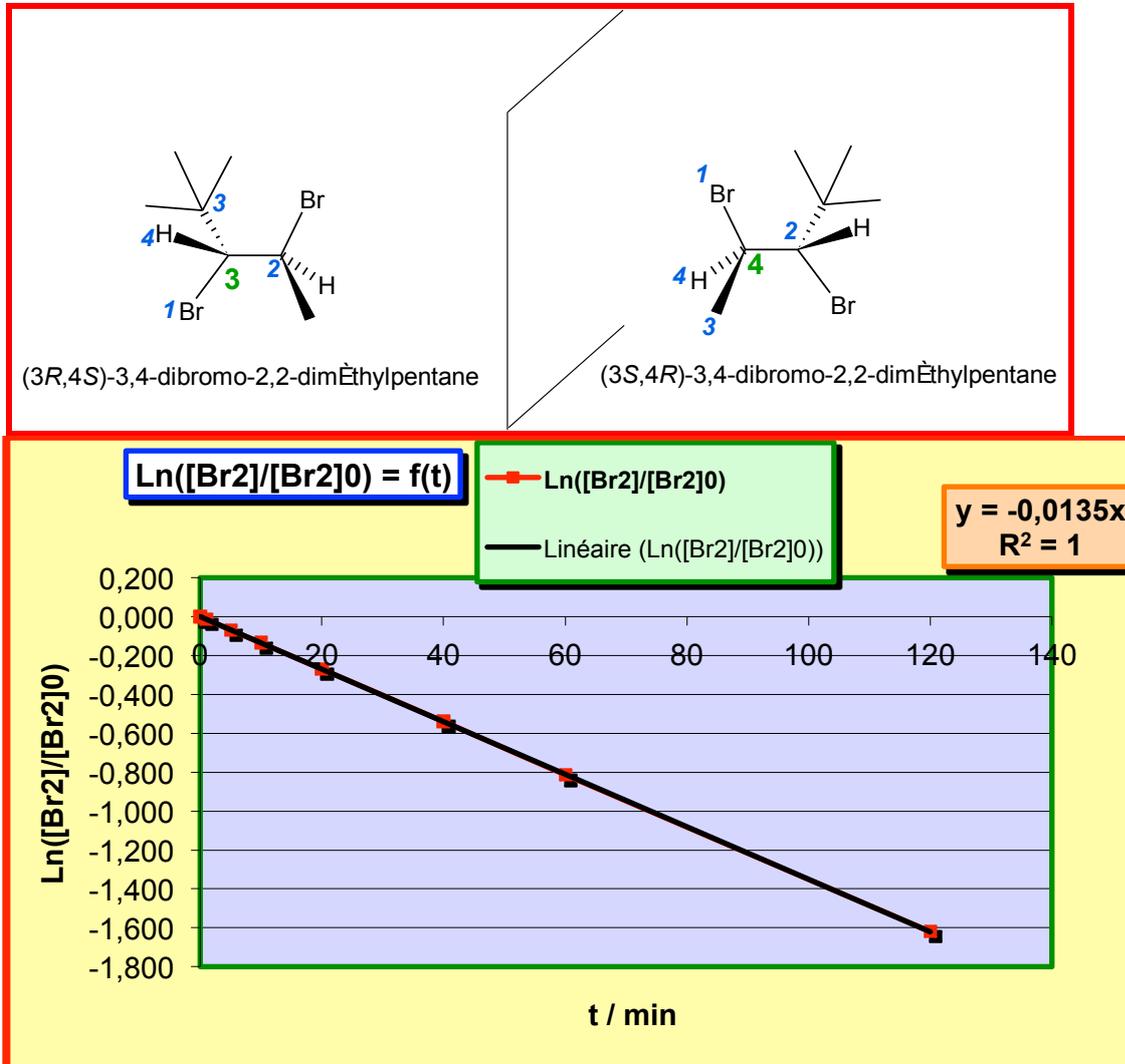
De la première expérience, il faut déjà remarquer que l'on s'est placé dans les conditions d'une **dégénérescence de l'ordre** (ou méthode d'isolement d'Ostwald) car en effet :

$$[\text{A}_1]_0 \gg \gg [\text{Br}_2]_0$$

Ainsi : $v = k \cdot [\text{A}_1]^p \cdot [\text{Br}_2]^q = v = k \cdot [\text{A}_1]_0^p \cdot [\text{Br}_2]^q = k_{app1} \cdot [\text{Br}_2]^q$.

Et alors, si $q=1$, on sait faire : équation différentielle $-d[\text{Br}_2]/dt = k_{\text{app}1} \cdot [\text{Br}_2]$

Séparation des variables, puis intégration et régression linéaire ou représentation graphique :



Et ce sont bien des points alignés sur la droite de régression : la réaction est bien d'ordre partiel $q=1$ par rapport à Br_2 .

On en déduit : $k_{\text{app}1} = 0,0135 \text{ min}^{-1}$.

Dans la deuxième expérience, il y a encore une dégénérescence de l'ordre, l'alcène étant encore en très large excès. Cette fois, on déterminerait, comme pour la première expérience une constante de vitesse $k_{\text{app}2}$.

Comme l'ordre partiel par rapport au dibrome vaut 1, eh bien le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k$.

Ainsi :

■ Expérience 1 : $t_{1/2(1)} = \text{Ln}2 / k_{\text{app}1}$

■ Expérience 1 : $t_{1/2(2)} = \text{Ln}2 / k_{\text{app}2}$

et : $k_{\text{app}1} = k.[A_1]_{0,1}^p = 0,0135$

$k_{\text{app}2} = k.[A_2]_{0,1}^p = \text{Ln}2 / t_{1/2(2)} = 0,0271$

■ $k.(0.03)^p = 0,0135$

■ $k.(0.06)^p = 0,0271$

$p.\text{Ln}(0,06/0,03) = \text{Ln}(0,0271/0,0135)$ $p = 1$

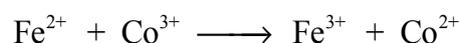
L'ordre partiel de la réaction par rapport à l'alcène vaut également 1.

$v = k.[A_1].[Br_2]$ la réaction est d'ordre global 2.

Exercice 15 : détermination d'un ordre global

A 298 K, on mélange 100 mL d'une solution aqueuse d'ions cobalt(III) Co^{3+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fer(II) Fe^{2+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On étudie dans la suite la réaction d'oxydoréduction suivante :



Expérimentalement, on détermine la concentration molaire des ions Fe^{2+} à différentes dates :

t / s	20	40	60	80	100	120
$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$2,78.10^{-4}$	$1,92.10^{-4}$	$1,47.10^{-4}$	$1,19.10^{-4}$	$1,00.10^{-4}$	$0,86.10^{-4}$

1. Calculer la concentration initiale des réactifs dans le mélange.

Les concentrations sont divisées par deux car on mélange des volumes égaux des deux mêmes solutions.

Ainsi : $[\text{Co}^{3+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2. Exprimer la vitesse de la réaction si les ordres partiels sont un par rapport à chaque réactif.

$$v = k \cdot [\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]$$

3. Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique global d'ordre 2. En déduire, à partir de votre tracé ou par une régression linéaire, la valeur de la constante de vitesse k.

Par définition de la vitesse volumique, ou spécifique de la réaction, alors :

$$v = - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Co}^{3+}] \quad \boxed{- \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Co}^{3+}]}$$

Or, à chaque instant, $[\text{Co}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, car les réactifs ont été mélangés en proportions stoechiométriques initialement ; ceci permet d'écrire l'équation différentielle en ne faisant apparaître que la concentration en Fe^{2+} :

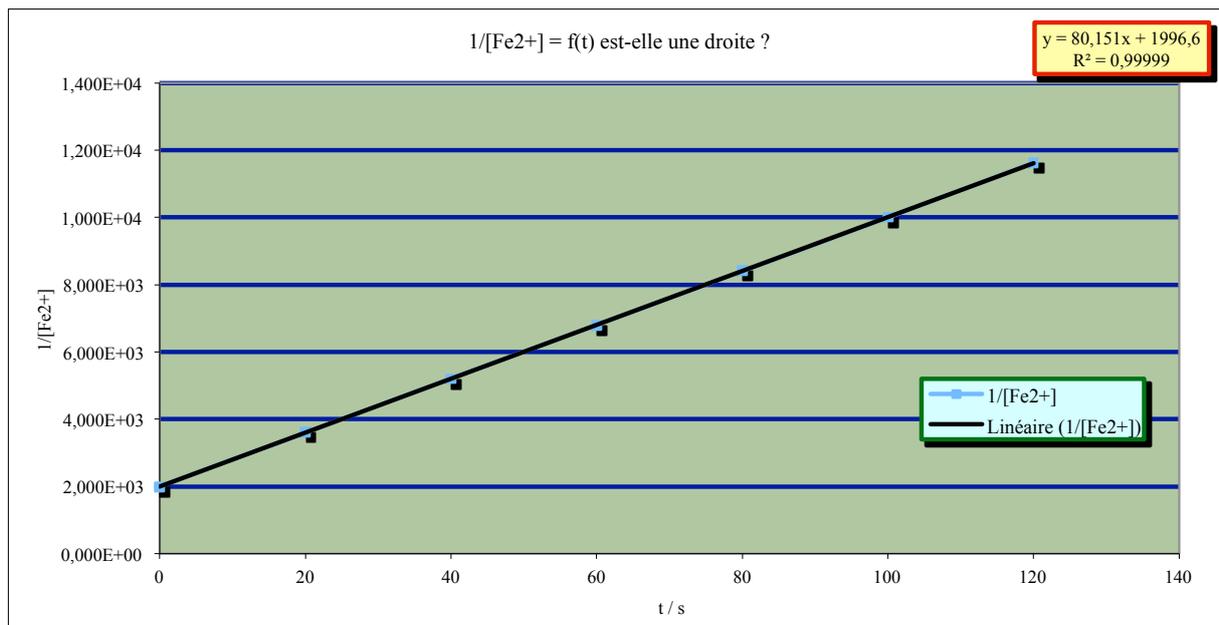
$$\left| - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \right.$$

On sépare les variables avant d'intégrer :

$$\left| \begin{aligned} - \int_{[\text{Fe}^{2+}]_0}^{[\text{Fe}^{2+}]} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} &= k \cdot dt \\ \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} &= k \cdot t \end{aligned} \right.$$

Traçons la courbe $1/[\text{Fe}^{2+}]$ en fonction du temps t :

t / s	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$1/[\text{Fe}^{2+}]$
0	5,00E-04	2,000E+03
20	2,78E-04	3,597E+03
40	1,92E-04	5,208E+03
60	1,47E-04	6,803E+03
80	1,19E-04	8,403E+03
100	1,00E-04	1,000E+04
120	8,60E-05	1,163E+04



La courbe représentée est effectivement une droite, et les résultats sont bien en accord avec une réaction d'ordre global égal à 2.

La constante de vitesse k s'identifie à la pente de la droite :

$$k = 80,15 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

4. Calculer le temps de demi-réaction. *NON POSEE DANS LE DEVOIR*

Le temps de demi-réaction de la réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a disparu. Ici les deux réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, et donc aucun n'est limitant.

Le temps de demi-réaction correspond donc à la disparition ici de la moitié de l'un des deux réactifs, Fe^{2+} par exemple.

Alors :

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [\text{Fe}^{2+}]_0}$$

A.N : $t_{1/2} = 1/(80,15 \times 5 \cdot 10^{-4}) = 24,95 \text{ s} = 24 \text{ s } 57' = 25 \text{ s.}$

Exercice 16 : détermination de l'ordre d'une réaction

Dès 750 K, on observe la décomposition de l'éthanal selon la réaction suivante :



L'évolution de cette réaction est suivie en mesurant la pression P en fonction du temps, le mélange réactionnel étant placé dans une enceinte de volume V constant, et maintenu à température constante (750 K).

Les valeurs suivantes sont obtenues :

t / min	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
P / mmHg	212,5	223,1	233,7	244,4	255	265,6	276

Le millimètre de mercure (mmHg) est une unité qui n'est plus beaucoup utilisée. Il n'est pas nécessaire d'en savoir plus pour traiter l'exercice.

L'éthanal est pur à l'état initial et les gaz sont supposés parfaits.

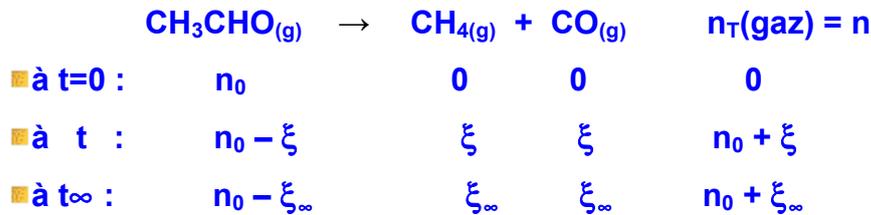
1. En supposant une réaction d'ordre 1, démontrer l'égalité suivante :

$$k \cdot t = \text{Ln} \frac{P_0}{2P_0 - P} \quad \text{avec :}$$

• k : constante de vitesse de la réaction

- t : temps t
- P₀ : pression initiale de l'éthanal
- P : pression dans l'enceinte à la date t

Comme pratiquement à chaque fois, un **tableau d'avancement** permet de bien préparer la suite :



Or au bout d'un temps infini, tout l'éthanal a disparu : $n_0 - \xi_{\infty} = 0$: **$n_0 = \xi_{\infty}$**

Si la réaction est d'ordre 1, alors cela signifie que :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^1$$

On sépare les variables, et puis on intègre entre les dates t=0 et t :

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = -k \cdot t$$

Comme les gaz sont assimilés à des gaz parfaits : « PV = nRT » et :

- V = constante
- T = constante

Alors :

$$\begin{aligned} \blacksquare \text{ à } t : & \quad P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot V = n_{\{\text{CH}_3\text{CHO}\}} \cdot RT \quad \text{soit : } P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot V = (n_0 - \xi) \cdot RT \quad [1] \\ & \quad \text{et } P \cdot V = n \cdot RT \quad \text{soit : } P \cdot V = (n_0 + \xi) \cdot RT \quad [2] \end{aligned}$$

Ecrivons tout :

$$\begin{aligned} \blacksquare \text{ à } t=0 : & \quad P_{\text{CH}_3\text{CHO},0} \cdot V = n_{\{\text{CH}_3\text{CHO},0\}} \cdot RT \quad \text{soit : } P_0 \cdot V = n_0 \cdot RT \\ & \quad \text{et } P_0 \cdot V = n_0 \cdot RT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \blacksquare \text{ à } t_{\infty} : & \quad P_{\text{CH}_3\text{CHO},\infty} \cdot V = n_{\{\text{CH}_3\text{CHO},\infty\}} \cdot RT = 0 \quad \text{car il n'y a plus d'éthanal} \\ & \quad \text{et } P_{\infty} \cdot V = n_{\infty} \cdot RT \quad \text{soit : } P_{\infty} \cdot V = (n_0 + \xi_{\infty}) \cdot RT \quad \text{soit : } P_{\infty} \cdot V = 2 \cdot n_0 \cdot RT = 2 \cdot P_0 \cdot V \end{aligned}$$

$$\text{de [1] : } P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot V = (n_0 - \xi) \cdot RT \quad [1']$$

$$\text{de [2] : } P \cdot V = (n_0 + \xi) \cdot RT \quad [2']$$

$$[2'] + [1'] : (P + P_{\text{CH}_3\text{CHO}}) \cdot V = 2 \cdot n_0 \cdot RT = P_{\infty} \cdot V = 2 \cdot P_0 \cdot V$$

$$\text{Ainsi : } (P + P_{\text{CH}_3\text{CHO}}) \cdot V = 2 \cdot P_0 \cdot V : (P + P_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = 2 \cdot P_0$$

$$P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 2 \cdot P_0 - P$$

$$\text{Et en } t = 0 : P_{\text{CH}_3\text{CHO},0} = 2 \cdot P_0 - P_0 = P_0 \quad \text{OK.}$$

$$\text{Ainsi : } \ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \ln\left(\frac{\frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{V}}{\frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}{V}}\right) = \ln\left(\frac{\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{RT}}{\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}{RT}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \ln\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{P_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}\right)$$

En utilisant les résultats précédents :

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \ln\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{P_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}\right) = \ln\left(\frac{2 \cdot P_0 - P}{P_0}\right)$$

C'est le résultat qu'il fallait établir :

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \ln\left(\frac{2 \cdot P_0 - P}{P_0}\right) = -k \cdot t$$

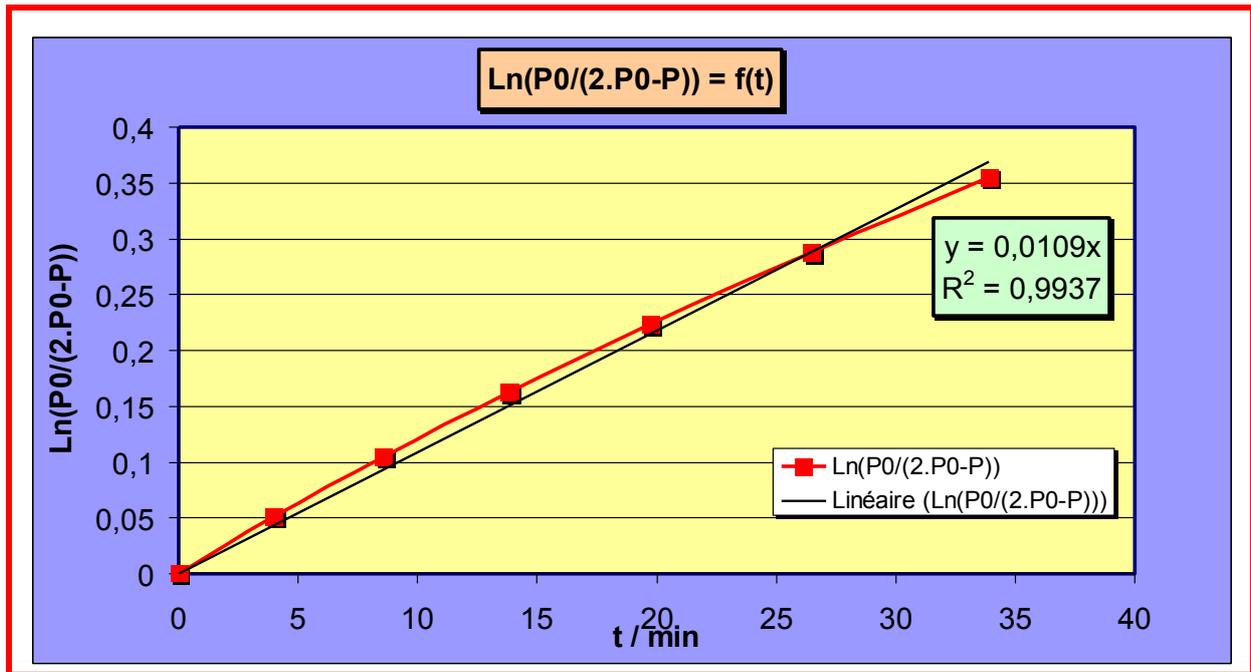
Que l'on peut encore écrire :

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

2. Calculer la constante de vitesse k , en effectuant une régression linéaire, dont on reportera les caractéristiques dans la copie, ou en effectuant une représentation graphique.

Calculons k :

t	P	2.P ₀ -P	Ln(P ₀ /(2.P ₀ -P))
0	212,5	212,5	0
4	223,1	201,9	0,051
8,6	233,7	191,3	0,105
13,8	244,4	180,6	0,163
19,7	255	170	0,223
26,5	265,6	159,4	0,288
33,9	276	149	0,355



Conclusion : ■ la réaction est bien d'ordre 1 et

■ $k = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

3. Calculer le temps t au bout duquel la moitié de l'éthanal a été consommé. Quelle pression totale règne alors dans l'enceinte ?

Le temps au bout duquel la moitié de l'éthanal a disparu est le temps de demi-réaction ; c'est une réaction d'ordre 1 donc :

$t_{1/2} = \text{Ln}2 / k = \text{Ln}2 / 1,1 \cdot 10^{-2} = 63 \text{ min}$.

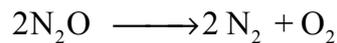
Alors : $k \cdot t_{1/2} = \text{Ln}2 = \text{Ln}(P_0 / (2P_0 - P))$

$2 = P_0 / (2P_0 - P) \quad 2 \cdot (2P_0 - P) = P_0 \quad 4 \cdot P_0 - 2 \cdot P = P_0$

$$P_0 = 1,5.P_0 = 318,75 \text{ mmHg.}$$

Exercice 17 : étude de l'atmosphère des capsules spatiales

La décomposition du monoxyde de diazote en phase gazeuse a été proposée pour obtenir une atmosphère convenable dans les capsules spatiales :



Tanaka et Ozaki ont étudié sa cinétique en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé, une certaine quantité de monoxyde et en mesurant la pression totale au cours du temps. Les résultats suivants ont été obtenus, les pressions étant mesurées en unités arbitraires :

<i>Temps /min</i>	<i>0</i>	<i>12</i>	<i>25</i>	<i>45</i>	<i>90</i>
<i>Pression T₂ = 873 K</i>	1	1,062	1,12	1,195	1,314

1. Rappeler la définition de la vitesse v de la réaction et l'exprimer par rapport à N_2O , à N_2 et à O_2 .

Par définition :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

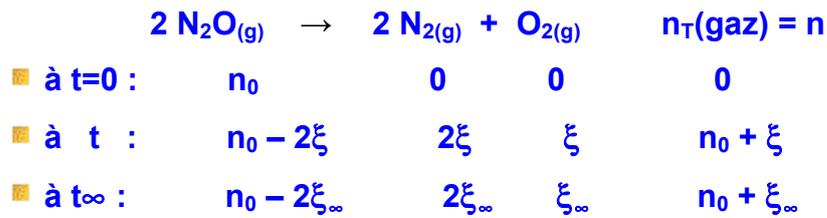
2. On veut vérifier, à partir des données relatives à $T_2 = 873 \text{ K}$ que la réaction est du premier ordre.

Montrer qu'il faut établir l'égalité suivante :

$$\ln\left(\frac{P_0}{3.P_0 - 2.P}\right) = 2.k.t$$

Par une régression linéaire, calculer la constante de vitesse k_2 à cette température.

Comme pratiquement à chaque fois, un tableau d'avancement permet de bien préparer la suite :



Or au bout d'un temps infini, tout l'éthanal a disparu : $n_0 - 2\xi_\infty = 0$: $n_0 =$
 $2\xi_\infty$

On sépare les variables, et puis on intègre entre les dates t=0 et t :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = -2k \cdot [\text{N}_2\text{O}]$$

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}]_0}\right) = -2k \cdot t$$

Comme les gaz sont assimilés à des gaz parfaits : « PV = nRT » et :

■ V = constante ■ T = constante

Alors :

■ à t : $P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot V = n_{\{\text{N}_2\text{O}\}} \cdot RT$ soit : $P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot V = (n_0 - 2\xi) \cdot RT$ [1]
 et $P \cdot V = n \cdot RT$ soit : $P \cdot V = (n_0 + \xi) \cdot RT$ [2]

Ecrivons tout :

■ à t=0 : $P_{\text{N}_2\text{O},0} \cdot V = n_{\{\text{N}_2\text{O},0\}} \cdot RT$ soit : $P_0 \cdot V = n_0 \cdot RT$
 et $P_0 \cdot V = n_0 \cdot RT$

■ à t ∞ : $P_{\text{N}_2\text{O},\infty} \cdot V = n_{\{\text{N}_2\text{O},\infty\}} \cdot RT = 0$ car il n'y a plus de N₂O.
 et $P_\infty \cdot V = n_\infty \cdot RT$ soit : $P_\infty \cdot V = (n_0 + \xi_\infty) \cdot RT$ soit :
 $P_\infty \cdot V = 3/2 \cdot n_0 \cdot RT = 3/2 \cdot P_0 \cdot V$

de [1] : $P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot V = (n_0 - 2\xi) \cdot RT$ [1']

de [2] : $P \cdot V = (n_0 + \xi) \cdot RT$ [2']

$2 \cdot [2'] + [1']$: $(2P + P_{\text{N}_2\text{O}}) \cdot V = 3 \cdot n_0 \cdot RT = 3 \cdot P_0 \cdot V$

Ainsi : $(2P + P_{\text{N}_2\text{O}}) \cdot V = 3 \cdot P_0 \cdot V$: $(2P + P_{\text{N}_2\text{O}}) = 3 \cdot P_0$

$$P_{N_2O} = 3.P_0 - 2P$$

Et en $t = 0$: $P_{N_2O,0} = 3.P_0 - 2.P_0 = P_0$ OK.

$$\text{Ln}\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{\frac{n_{N_2O}}{V}}{\frac{n_{N_2O,0}}{V}}\right) = \text{Ln}\left(\frac{\frac{P_{N_2O}}{RT}}{\frac{P_{N_2O,0}}{RT}}\right)$$

Ainsi :

$$\text{Ln}\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{P_{N_2O}}{P_{N_2O,0}}\right)$$

En utilisant les résultats précédents :

$$\text{Ln}\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{P_{N_2O}}{P_{N_2O,0}}\right) = \text{Ln}\left(\frac{3.P_0 - 2.P}{P_0}\right)$$

C'est le résultat qu'il fallait établir :

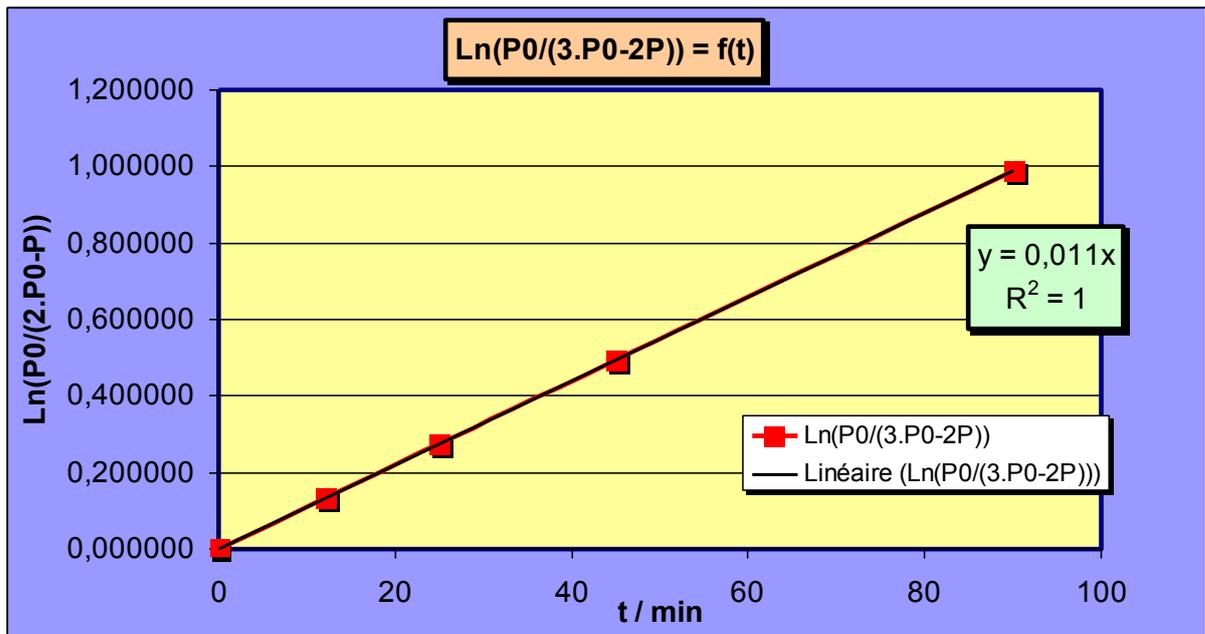
$$\text{Ln}\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{P_{N_2O}}{P_{N_2O,0}}\right) = \text{Ln}\left(\frac{3.P_0 - 2.P}{P_0}\right) = -2.k.t$$

Que l'on peut encore écrire :

$$\text{Ln}\left(\frac{3.P_0 - 2.P}{P_0}\right) = 2.k.t$$

Passons à la régression linéaire :

t	P	3.P0-2P	Ln(P0/(3.P0-2P))
0	1	1	0,000000
12	1,062	0,876	0,132389
25	1,12	0,76	0,274437
45	1,195	0,61	0,494296
90	1,314	0,372	0,988861



La pente vaut 0,011 et est égale à $2k$: $k = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

FIN DES CORRIGÉS

