

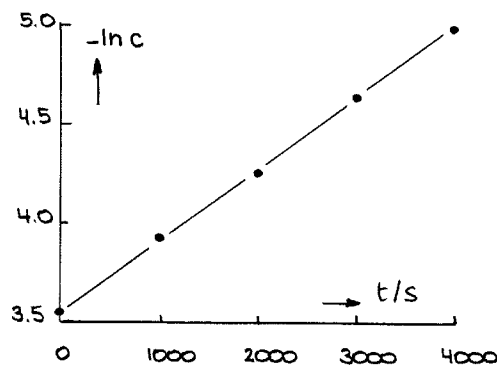
CORRIGES - SERIE 10

10.1. La concentration molaire d'un gaz considéré comme parfait est donnée par la loi $PV = n \cdot R \cdot T$

$$\Rightarrow c = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad R = 8,205 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

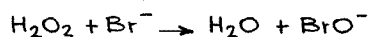
$$T = 460 \text{ K} \Rightarrow RT = 37,74 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

t [s]	0	1000	2000	3000	4000
$P_A [10^{12} \text{ Torr}]$	8.20	5.72	3.99	2.78	1.94
$P_A [\text{atm}]$	1.08	0.75	0.53	0.37	0.26
$c [10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$	2.86	1.99	1.39	0.97	0.68
$\ln(c/1M)$	-3.55	-3.92	-4.28	-4.64	-4.99



relation linéaire
 $\ln c = f(t) \Rightarrow$ 1er ordre
 pente = $-k_2 = -3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 $k_2 = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

10.2. L'étape la plus lente est cinétiquement déterminante :



Cette réaction élémentaire est bimoléculaire. Sa loi de

vitesse est :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Br}^-]$$

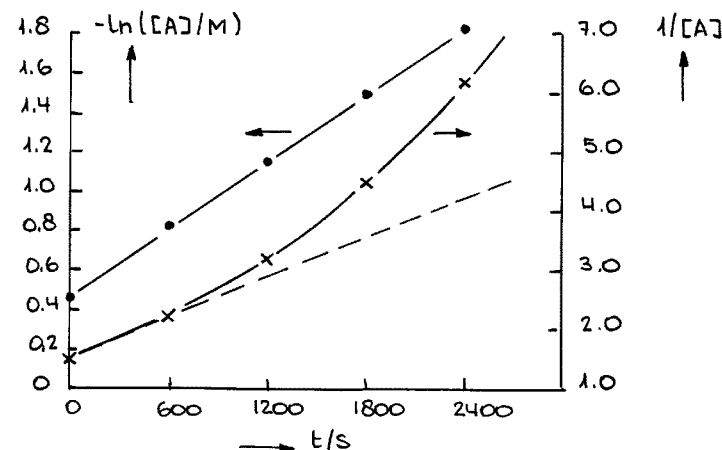
Comme Br^- est un catalyseur qui n'est pas consommé par la réaction, sa concentration $[\text{Br}^-] = \text{cste} \Rightarrow k_2' = k_2 [\text{Br}^-] = \text{cste}$

$$\Rightarrow v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2' [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{la réaction est d'ordre 1 en } \text{H}_2\text{O}_2.$$

10.3. $[A]_t = [A]_0 - 2[B]_t$
 à $t = \infty$: $[A]_\infty = [A]_0 - 2[B]_\infty = 0 \Rightarrow [A]_0 = 2[B]_\infty$
 $[A]_0 = 2 \cdot 0,312 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,624 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On ne sait pas a priori si la réaction est élémentaire. On teste graphiquement les hypothèses d'un ordre 1 et d'un ordre 2 en A.

t/s	0	600	1200	1800	2400	∞
$[B]/M$	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312
$[A]/M$	0,624	0,447	0,318	0,224	0,164	0
$\ln([A]/M)$	-0,47	-0,81	-1,15	-1,50	-1,81	$-\infty$
$1M/[A]$	1,60	2,24	3,14	4,46	6,10	∞



C'est visiblement le graphe de $\ln [A] = f(t)$ qui est linéaire. La réaction est donc d'ordre 1 en A. La pente de la droite fournit la constante de vitesse : $k_2 = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

10.4. Loi de vitesse intégrée pour une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \Rightarrow t = \frac{1/[A] - 1/[A]_0}{k_2}$$

$$t = \frac{1/0,026M - 1/0,260M}{1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 2,79 \cdot 10^4 \text{ s} \approx 7 \text{ h } 3/4.$$

10.5. La loi d'Arrhenius peut être ré-arrangée sous la forme :

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{\Delta U^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta U^\ddagger = \frac{R \cdot \ln(k'/k)}{1/T - 1/T'} = \frac{8,3145 \cdot \ln(1,78 \cdot 10^{-4} / 1,38 \cdot 10^{-3})}{1/310 - 1/292}$$

$$= \frac{17,03 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1}}{1,99 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = 8,56 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{85,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Loi d'Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta U^\ddagger}{RT} \Rightarrow \ln A = \ln k + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln A = \ln(1,38 \cdot 10^{-3}) + \frac{8,56 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310 \text{ K}} = 26,62$$

$$\Rightarrow A = e^{26,62} = \underline{3,65 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

10.6. La même relation est utilisée ici encore :

$$\ln \frac{k'}{k} = \ln \frac{1,10}{1,0} = \frac{\Delta U^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

$$\frac{1}{T'} = \frac{-\ln(1,10) \cdot R}{\Delta U^\ddagger} + \frac{1}{T} = \frac{-0,095 \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{9,91 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{1}{298 \text{ K}}$$

$$\frac{1}{T'} = -7,97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} + 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} = 3,347 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow T' = \underline{298,7 \text{ K} = 25,7^\circ \text{C}}$$

10.7. Le problème est semblable à l'exercice 10.5 :

$$\ln \frac{k'}{k} = \ln(40) = \frac{\Delta U^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{277 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta U^\ddagger = \frac{R \cdot \ln(40)}{1/277 \text{ K} - 1/298 \text{ K}} = \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 3,69}{2,54 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}}$$

$$\underline{\Delta U^\ddagger = 120,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

10.8. Le tableau de la page 220 fournit les données suivantes :

facteur pré-exponentiel: $A = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
 énergie d'activation: $\Delta U^\ddagger = 107,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

On tire par la loi d'Arrhenius la constante de vitesse de deuxième ordre de la réaction :

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta U^\ddagger}{RT} = \ln(1,5 \cdot 10^{15}) - \frac{1,079 \cdot 10^5}{8,3145 \cdot 313} = -6,52$$

$$\Rightarrow k = e^{-6,52} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

La loi de vitesse est de la forme ($S \equiv$ saccharose) :

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k [S] [H^+]$$

Comme les protons H^+ ne sont pas consommés par la réaction, il s'agit d'un catalyseur et $[H^+] = \text{cte}$

La loi de pseudo-premier ordre devient alors :

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k' [S], \text{ avec } k' = k [H^+] \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$[H^+] \cdot \gamma = a_{H^+} \quad a_{H^+} = 10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4}$$

$$\gamma \hat{=} 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \Rightarrow [H^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow k' = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = 4,68 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

Loi de vitesse intégrée de premier ordre :

$$\ln [S] - \ln [S]_0 = -k' t = \ln \frac{[S]}{[S]_0} = \ln \frac{[S]_0 - 0,1 [S]_0}{[S]_0}$$

$$\Rightarrow t = \frac{-\ln(0,9)}{k'} = \frac{0,105}{4,68 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = \underline{2,25 \cdot 10^5 \text{ s}}$$

$$t \hat{=} 62,5 \text{ heures} \hat{=} 2 \text{ jours et demi.}$$