

Note :

20

Appréciation du correcteur (uniquement s'il s'agit d'un examen).

Stage août

## Partie 2 : cinétique

\* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

## Exercice 1

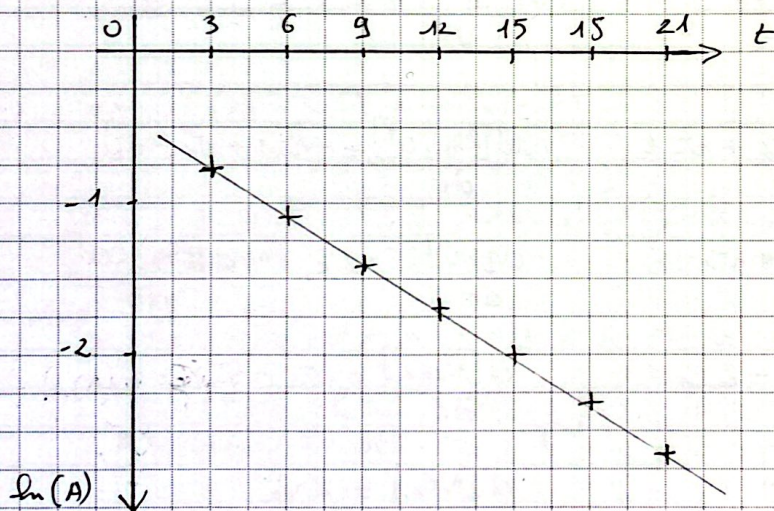
## Méthode intégrale

$$v = -\frac{d[\text{Fe}(\text{Ophen})_3^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Fe}(\text{Ophen})_3^{2+}]^\alpha$$

supposons un ordre 1  $\Rightarrow [\text{Fe}(\text{Ophen})_3^{2+}](t) = C_0 e^{-k_{\text{app}} t}$

Loi de Beer-Lambert avec 1 EC qui absorbe  $\Rightarrow A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{Ophen})_3^{2+}] = \epsilon l C_0 e^{-k_{\text{app}} t}$

par linéarisation,  $\ln A = \ln \epsilon l C_0 - k_{\text{app}} t$



Droite  $\Rightarrow$  ordre partiel  
de 1

$-k_{\text{app}}$  correspond à  $k_a$   
partiel  $\Rightarrow k_{\text{app}} = 0,10 \text{ min}^{-1}$

## Exercice 2

Méthode des  $t_{1/2}$ 

$t_{1/2}$  est indépendant de  $P_a$  pression de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \Rightarrow$  ordre 1

$$t_{1/2 \text{ moyen}} = 35 \text{ min}$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0,020 \text{ min}^{-1}$$

## Exercice 3

## Méthode différentielle

Série 1 ;  $[\text{S}]_0$  constant et on lit une proportionnalité  
par  $v_0$  en fct de  $[\text{H}_2]_0 \Rightarrow$  on en déduit  $m = 1$

N°

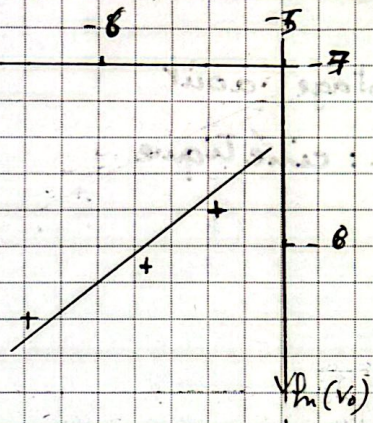
.../...



Serie 2 moins évidente  $\rightarrow$  on linéarise la loi de vitesse

$$P_m v_0 = P_m (k [H_2]_0) + m P_m ([S]_0)$$

$P_m([S]_0)$



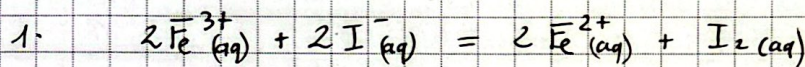
Droite de pente 0,502 et

d'ordonnée à l'origine -5,19

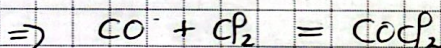
$$\Rightarrow m = 0,5$$

$$\Rightarrow k = \frac{e^{-5,19}}{1,86 \times 10^{-3}} = 3,0 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$$

#### Exercice 4



2. ligne tamise dernière ligne : terminaison  $\Rightarrow$  s'annulent



#### Exercice 5

1.  $\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CBu}]}{dt} = -v_1 + v_{-1}$

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\bullet}]}{dt} = -v_{-1} + v_1 - v_2$$

$$\frac{d[\text{Bu}^{-}]}{dt} = -v_{-1} + v_1$$

$$\frac{d[\text{HO}^{\bullet}]}{dt} = -v_2$$

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3]}{dt} = v_2$$

2.  $\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2v_{-1} - 2v_1$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -v_2$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2v_2$$

#### Exercice 6

Intermédiaires réactionnels:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\bullet}$ ;  $\text{CH}_3^{\bullet}$ ;  $\text{H}^{\bullet}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^{\bullet} \Rightarrow$  AEQS

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\bullet}]}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \Rightarrow v_1 = v_2$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^{\bullet}]}{dt} = v_1 + v_5 - v_4 - 2v_6 = 0 \Rightarrow v_1 + v_5 = v_4 + 2v_6$$

$$\frac{d[\text{H}^{\bullet}]}{dt} = v_2 - v_3 = 0$$

$$\Rightarrow v_2 = v_3$$

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^{\bullet}]}{dt} = v_3 + v_4 - v_5$$

$$\Rightarrow v_3 + v_4 = v_5$$

N°

.../...



La somme des AEQS donne  $2v_6 = 2v_1 \Rightarrow v_6 = v_1$

$$\Rightarrow k_6 [\text{CH}_3^\bullet]^2 = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3]$$

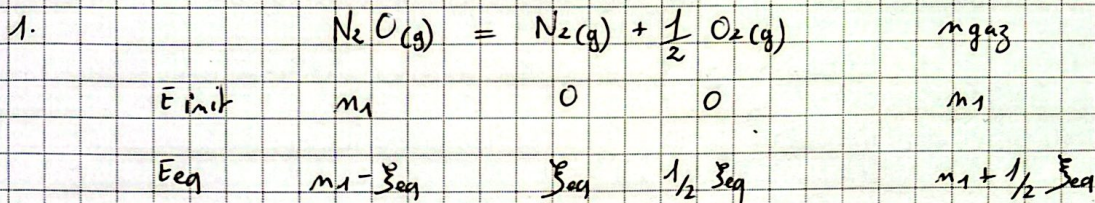
$$v = \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3]}{dt} = -v_1 + v_3 + v_4$$

$$= v_1 + v_1 + v_4$$

$$= 2k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] + k_4 [(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$= 2k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] + k_4 [(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] \sqrt{\frac{k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3]}{k_6}}$$

### Exercice 7



$$n(t) = n_1 - \xi \quad \text{et} \quad n_{\text{gaz}} = n_1 + \frac{1}{2} \xi = n_1 + \frac{1}{2} (n_1 - n(t)) = \frac{3}{2} n_1 - \frac{1}{2} n(t)$$

$$P(t) = \frac{n_{\text{gaz}} RT}{V} = \frac{(\frac{3}{2} n_1 - \frac{1}{2} n(t)) RT}{V} = \frac{3}{2} \frac{n_1 RT}{V} - \frac{1}{2} \frac{n(t) RT}{V} = \frac{3}{2} P_1 - \frac{1}{2} \frac{n(t) RT}{V}$$

$$\Rightarrow P(t) - \frac{3}{2} P_1 = - \frac{n(t) RT}{2V}$$

$$2. \quad v = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{V} \times \frac{-2V}{RT} \frac{d(P(t) - \frac{3}{2} P_1)}{dt} = \frac{2}{RT} \frac{dP(t)}{dt}$$

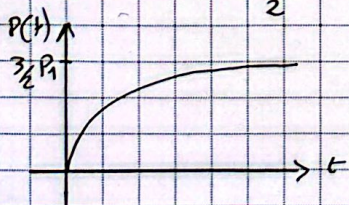
$$3. \quad \text{ordre 1} \Rightarrow v = k [\text{N}_2\text{O}] = k \frac{n}{V} = -\frac{k}{RT} (P(t) - \frac{3}{2} P_1)$$

$$\Rightarrow \frac{2}{RT} \frac{dP(t)}{dt} = -\frac{k}{RT} (P(t) - \frac{3}{2} P_1)$$

$$\Rightarrow \frac{dP(t)}{dt} + k P(t) = +\frac{3}{2} k P_1$$

$$4. \quad P(t) = A e^{-kt} + \frac{3}{2} P_1 \quad \text{or} \quad \text{à } t=0 \quad P(t) = P_1 \Rightarrow A = -\frac{3}{2} P_1$$

$$\Rightarrow P(t) = \frac{3}{2} P_1 (1 - e^{-kt})$$



$$5. \quad k \text{ correspond à la pente} \Rightarrow k = 0,011 \text{ s}^{-1}$$

$$6. \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,011} = 62,3 \text{ s}$$

N°

.../...



7. Arrhenius :  $k(T) = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$\frac{t_{1/2}(873)}{t_{1/2}(1200)} = \frac{k(2) \times k(1200)}{k(873) \times k(2)} = \frac{e^{-\frac{E_a}{R \times 1200}}}{e^{-\frac{E_a}{R \times 873}}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{1200} - \frac{1}{873} \right)}$$

$$\Rightarrow t_{1/2}(1200) = 1,7 \times 10^{-3} \text{ s}$$

8. La réaction se fait totalement ( $< 50\%$ ) pdt la compression

### Exercice 8

1. La barrière énergétique vers int2 est plus basse que celle vers int1. De plus ces 1<sup>re</sup> barrières sont les plus grandes des "chemins"  $\Rightarrow$  cinétiquement déterminantes.  $\Rightarrow$  9 sera majoritaire sous contrôle cinétique.

2. Postulat de Hammond: 2 entités structurelles proches ont des niveaux d'energy proches. Ici, l'état de transition vers int2 est plus proche de int2 que celui de int1  $\Rightarrow$  en adéquation avec les observations exp.

On peut penser que la gêne stérique sur la face inférieure de 8 permet d'expliquer cette différence.

ne rien écrire dans

la partie barrée

N°

.../...