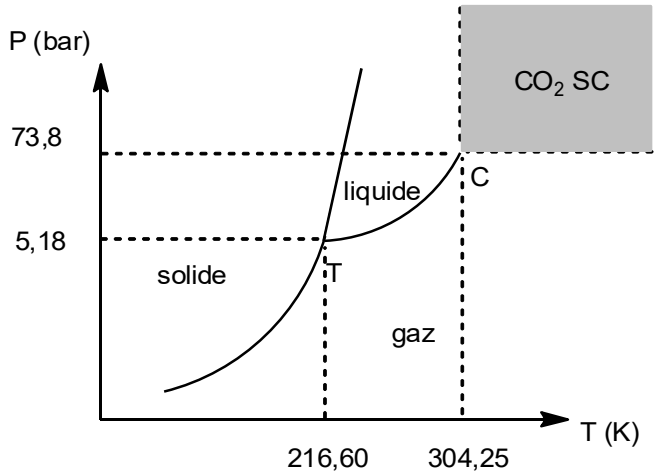
DS n°3 – CORRECTION
THERMOCHIMIE - CINÉTIQUE

Correction Problème n°1 : Extraction avec du dioxyde de carbone supercritique (G2E 2018)

Q1.
Ordre de priorité CIP : O > C(CCH) > C(CHH) > H
d'où **configuration R**

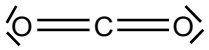
Q2.
Il y a **4 carbones asymétriques**, aucun plan de symétrie et les configurations des carbones ne sont pas liées.
Il y a **deux doubles liaisons C=C** dans un cycle C_{10}. Pour que la fermeture du cycle soit possible, la configuration des doubles liaisons doit être **Z/E ou E/Z** mais pas Z/Z ni E/E.
Il y a donc $2^4 \times 2 =$ **32 stéréoisomères**.

Q3.
Diagramme (P,T) de CO_2 :



Q4.
nombre d'électrons : $4 + 2 \times 6 = 16$

Structure de Lewis :



Dans le modèle VSEPR, molécule de type AX_2 donc **géométrie linéaire**.

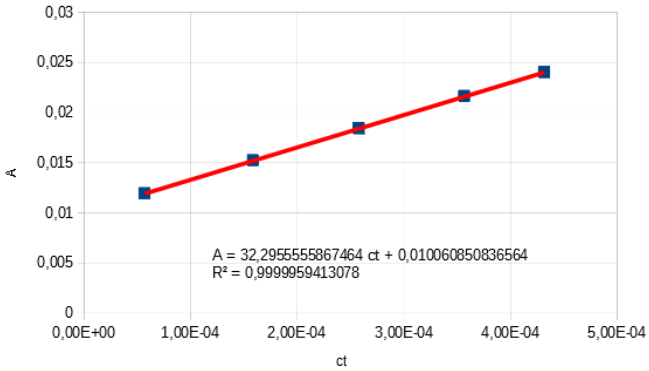
Chaque liaison est polarisée $C^{\delta+}$-$O^{\delta-}$, mais à cause de la géométrie linéaire, les deux moments dipolaires se compensent.
La molécule de CO_2 est apolaire.

Q5.
Le solvant est le CO_2 SC, il est aprotique et apolaire.
- **Plus le stéréoïde est polaire et protique** (augmentation du nombre de substituants -OH, lignes 1, 2 et 3), **moins il est soluble dans CO_2 SC** et donc plus la pression de seuil augmente.
- A même nombre de substituants -OH, l'ajout d'un **groupe polaire comme C=O** (lignes 1 et 4) **diminue un peu la solubilité**, la pression de seuil augmente légèrement.
- En revanche, l'ajout d'un **groupe protique comme COOH** (lignes 2 et 5) **diminue fortement la solubilité**, la pression de seuil augmente fortement.

Q6.
La masse totale de tagitinine vaut $m_{tot} = m + c_t.V_0$.
$n_{tot} = (m+c_t.V_0)/M(\text{tagitinine})$
$[\text{tagitinine}] = (m+c_t.V_0)/(V_0.M(\text{tagitinine}))$

$$\mathbf{A = \epsilon.\ell.\left(c_t + \frac{m}{M(\text{tagitinine}).V_0}\right)}$$

Q7.
$$A = \epsilon.\ell.c_t + \frac{\epsilon.\ell.m}{M(\text{tagitinine}).V_0}$$
On trace A en fonction de c_t.
On doit obtenir une droite de pente $\varepsilon.\ell$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\epsilon.\ell.m}{M(\text{tagitinine}).V_0}$.



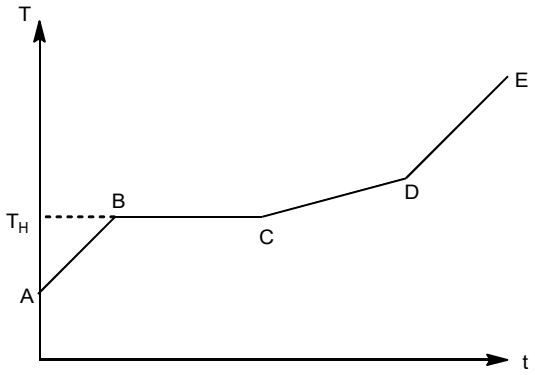
La régression linéaire donne :
$\varepsilon.\ell = 32{,}30$
$$\frac{\epsilon.\ell.m}{M(\text{tagitinine}).V_0} = 0{,}0101$$
soit $\frac{m}{M(\text{tagitinine}).V_0} = 0{,}0101 / 32{,}30 = 3{,}13.10^{-4}$
avec M(tagitinine) = 348 $g.mol^{-1}$ et $V_0 = 0{,}020$ L
m = 0,0022 g = 2,2 mg
Cette masse provient de m_0 = 200 mg de plantes.

Donc dans 1 g de plantes, on peut extraire 11 mg de tagitinine.

Q8.
domaine I : **2 phases liquides : $H_2O_{(\ell)}$ et $B_{(\ell)}$**
domaine II : **2 phases, une phase gazeuse avec $H_2O_{(g)}$ et $B_{(g)}$ et une phase liquide avec $H_2O_{(\ell)}$**
domaine III : **2 phases, une phase gazeuse avec $H_2O_{(g)}$ et $B_{(g)}$ et une phase liquide avec $B_{(\ell)}$**
domaine IV : **1 phase gazeuse : $H_2O_{(g)}$ et $B_{(g)}$**

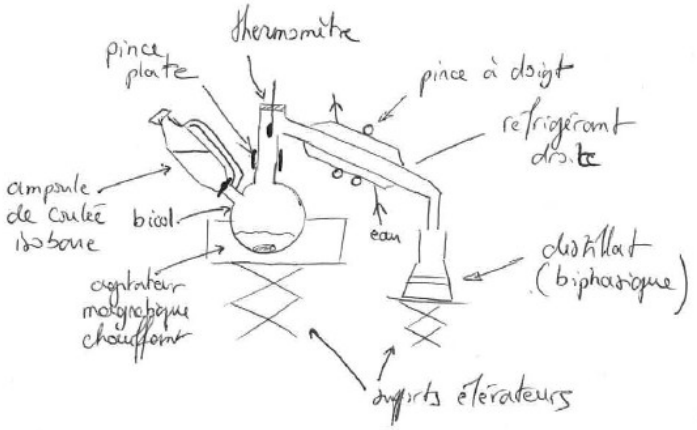
Q9.
H : point hétéroazéotrope
JHK : courbe de rosée

Q10.



AB : chauffage des deux phases liquides
BC : vaporisation du mélange avec une composition de la vapeur valant x_H à T_H constante, jusqu'à disparition de B de la phase liquide (car $x_B < x_H$).
CD : vaporisation de l'eau restante.
DE : chauffage du mélange gazeux.

Q11.
Schéma annoté :



Dans le bicol, on place les plantes et de l'eau. L'ampoule de coulée constitue une réserve d'eau.

Q12.
Le distillat a la composition de l'hétéroazéotrope. Il est biphasique ($H_2O_{(l)}$ et $B_{(l)}$).

- On commence par ajouter une solution saturée de (Na^+ ; Cl^-), c'est **l'étape de relargage**. Ceci afin de diminuer au maximum la solubilité de l'huile essentielle dans la phase aqueuse.
- On **extrait ensuite plusieurs fois la phase aqueuse par un solvant organique** (comme le cyclohexane, l'éther ou le dichlorométhane).
- On rassemble les phases organiques et on les **sèche avec du sulfate de magnésium anhydre**.
- Enfin, on **évapore le solvant organique** à l'évaporateur rotatif.

Correction Problème n°2 : Le silicium dans la nature (G2E 2019)

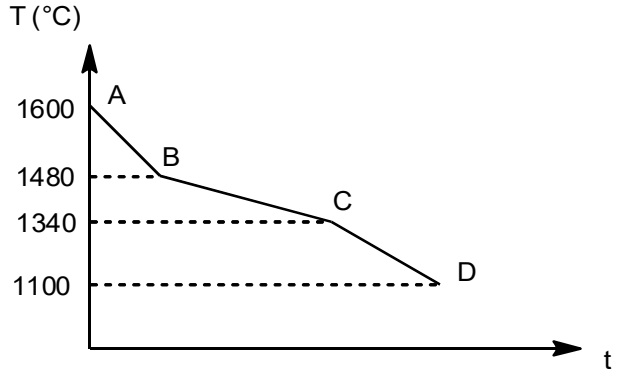
1.
Le diagramme ne présente qu'**un seul fuseau** donc il y a **miscibilité totale à l'état solide**.

2.
domaine 1 : **1 phase liquide avec $Ab_{(\ell)}$ et $An_{(\ell)}$**
domaine 2 : 2 phases, **1 phase liquide avec $Ab_{(\ell)}$ et $An_{(\ell)}$ et 1 phase solide avec $Ab_{(s)}$ et $An_{(s)}$**
domaine 3 : **1 phase solide avec $Ab_{(s)}$ et $An_{(s)}$**

frontière 1/2 : **liquidus**
frontière 2/3 : **solidus**

3.
<u>calcul de x_{An} pour le mélange</u>
Ab 50 g avec M = 262 $g \cdot mol^{-1}$
An 100 g avec M = 278 $g \cdot mol^{-1}$
$x_{An} = n_{An} / (n_{An} + n_{Ab}) = (100/278) / (100/278 + 50/262)$
$\mathbf{x_{An} = 0,65}$

<u>Courbe d'analyse thermique</u>



AB : refroidissement de la phase liquide
BC : solidification de An et Ab et refroidissement des deux phases liquide et solide
CD : refroidissement de la phase solide

B : apparition du **premier grain de solide à 1480°C**
C : disparition de la **dernière goutte de liquide à 1340°C**

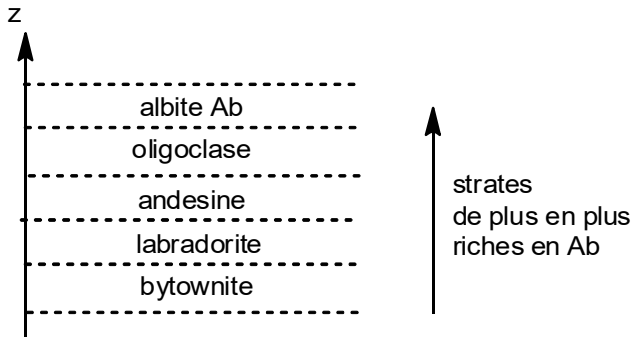
4.
Lors de la cristallisation fractionnée, **la composition du liquide suit la courbe du liquidus** ($M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow$ ...) pour atteindre Ab pur.
Les derniers grains sont de l'albite Ab pure.

Ce raisonnement est indépendant du point M_0 de départ. **Quelle que soit la composition du liquide de départ, les derniers grains de solide sont de l'albinite pure.**

5.

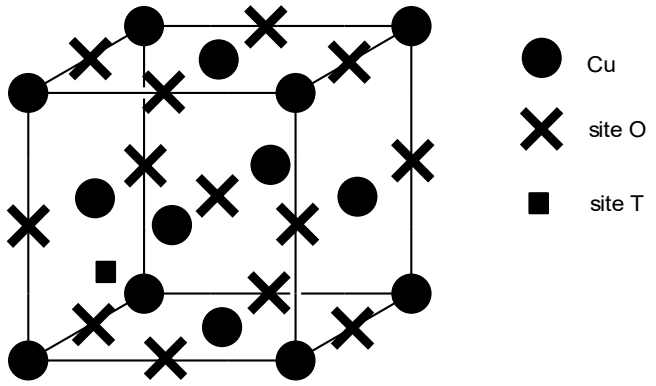
Les premières couches à sédimenter sont les plus riches en anorthite An, les couches successives sont de plus en plus riches en albite Ab pour finir par de l'albite pure.

En effet, lors de la cristallisation, la phase liquide s'enrichit en albite An, donc les cristaux suivants sont plus riches en albite Ab.

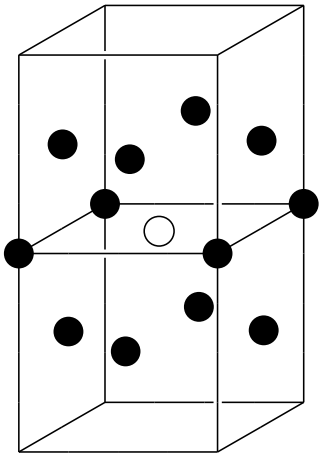


Correction Problème n°3 : Structure du cuivre métallique et alliage de cuivre (E3A PC 2018)

B1.
Cu en cfc : aux sommets et aux centres des faces



La coordinence est de 12.



B2.
Il y a contact sur la diagonale d'une face : $a\sqrt{2}=4r_{Cu}$.

$$\mathbf{r_{Cu}=\frac{a\sqrt{2}}{4}}$$

r_{Cu} = 128 pm

B3.
population en Cu : 8 × 1/8 + 6 × 1/2
population en Cu : 4

compacité C

$$C=\frac{4\times\frac{4}{3}\pi r_{cu}^2}{a^3}$$

avec r_{Cu} = 128 pm et a = 362 pm
C = 0,74
Cela représente la **compacité maximale, la structure cfc est compacte**.

B4.
Localisation des sites octaédriques :
- **aux milieux de chaque arête**
- **au centre du cube**

population en site O : 12 × 1/4 + 1 × 1
population en site O : 4

Localisation des sites tétraédriques :
- **aux centres des 8 petits cubes d'arête a/2**

population en site T : 8 × 1
population en site T : 8

B5.

$$a = 4\frac{r_{Cu}}{\sqrt{2}}$$

<u>Taille du site O (rayon r_O)</u>
contact sur une arête : $a = 2.r_{Cu} + 2.r_O$

$$2.r_O = 4\frac{r_{Cu}}{\sqrt{2}} - 2\,r_{Cu}$$

$$\mathbf{r_O = r_{Cu}(\sqrt{2} - 1)}$$

r_O = 53 pm

Taille du site T (rayon r_T)
contact sur la demi-diagonale du petit cube d'arête a/2

$$r_{Cu} + r_T = \frac{1}{2}\frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$r_T = \frac{1}{4}\frac{4\,r_{cu}\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - r_{cu}$$

$$\mathbf{r_T = r_{cu}\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)}$$

r_T = 29 pm

B6.
Le rayon de l'atome d'argent est très largement supérieur à ceux des sites O et T. Un alliage d'insertion n'a pas possible.

L'écart relatif entre r_{Cu} et r_{Ag} vaut (144-128)/128 = 0,125 soit **13 %**.
Cette valeur confirme la possibilité d'un alliage de substitution.

B7.
I : 1 phase liquide avec $Ag_{(\ell)}$ et $Cu_{(\ell)}$
II : 2 phases : 1 phase liquide avec $Ag_{(\ell)}$ et $Cu_{(\ell)}$; 1 phase solide solution solution riche en Cu
III : 2 phases : 1 phase liquide avec $Ag_{(\ell)}$ et $Cu_{(\ell)}$; 1 phase solide solution solution riche en Ag
IV : 2 phases solides : une solution solide riche en Cu et une solution solide riche en Ag
V : 1 phase solide, solution solide riche en Cu
VI : 1 phase solide, solution solide riche en Ag

B8.
coordonnées de l'eutectique : **T_E = 780°C et w(Ag)$_E$ = 0,72.**

Le mélange eutectique effectue **le changement d'état à température constante**.

<u>Calcul de variance :</u>

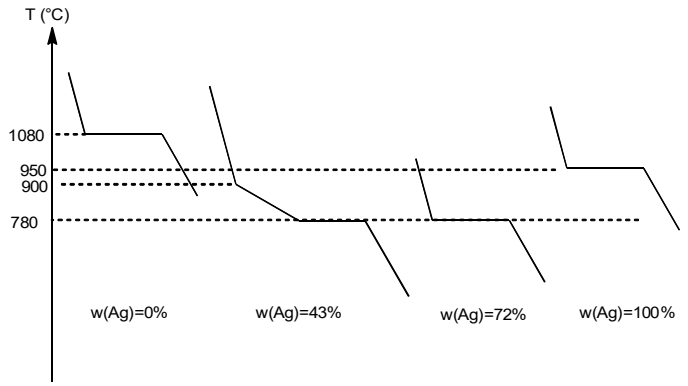
nombre de paramètres intensifs X = 8
T, P, w(Ag,ℓ), w(Ag,α), w(Ag,β), w(Cu,ℓ), w(Cu,α), w(Cu,β)
(on note α et β les deux solutions solide)

nombre de relations Y = 7
3 phases : liquide, solution α et solution β
w(Ag,ℓ) + w(Cu,ℓ) = 1 ; w(Ag,α) + w(Cu,α) = 1 ; w(Ag,β) + w(Cu,β) = 1
4 équilibres qui donnent 4 loi d'actions des masses
$Ag_{(\ell)} = Ag_{(\alpha)}$; $Ag_{(\ell)} = Ag_{(\beta)}$; $Cu_{(\ell)} = Cu_{(\alpha)}$; $Cu_{(\ell)} = Cu_{(\beta)}$

v = X – Y
v = 1, comme la pression est fixée alors la température est imposée.

Les coordonnées du point eutectique dépendent de la pression.
Contrairement à un corps pur, si on change la pression alors le mélange n'est plus eutectique et ne fond plus à température constante.

B9.



Changement d'état à température constante pour les deux corps purs et le mélange eutectique.
Pour le mélange à 43%, la solidification étant exothermique, la température diminue moins vite, la pente du 2ème segment est moins pentue.

B10.
Pour l'alliage shibuichi, 100 g d'Ag et 300 g de Cu d'où w(Ag) = 100/(100+300) = 0,25.

Les premiers cristaux apparaissent vers 980°C.
Ce sont des cristaux de solution solide riche en Cu avec **w(Ag) = 0,07**.

B11.

<u>D'après le théorème de l'horizontale :</u>
solution solide avec $w(Ag,\alpha) = 0,08$
phase liquide avec $w(Ag,\ell) = 0,44$

<u>D'après le théorème des moments :</u>
$m_\ell = (0,25-0,08)/(0,44-0,08) \times m_{tot}$ $m_{tot} = 400$ g
$m_\ell = 189$ g

$m(Ag,\ell) = 0,44 \times 189 = 83$ g
$m(Cu,\ell) = 189 – 83 = 106$ g

$m_\alpha = m_{tot} - m_\ell$
$m_\alpha = 211$ g
$m(Ag,\alpha) = 0,08 \times 211 = 17$ g
$m(Cu,\alpha) = 211 – 17 = 194$ g

Il y a :
une phase solide (211 g) de composition w(Ag) = 0,08 (avec 17 g de Ag et 194 g de Cu)
une phase liquide (189 g) de composition w(Ag) = 0,44 (avec 83 g de Ag et 106 g de Cu)

Correction Problème n°4 : Élaboration d'un béton routier (CCINP MP 2020)

Q1.
Bilan réaction (1) :
$3\ CaCO_{3(s)} + SiO_{2(s)} = Ca_3SiO_{5(s)} + 3\ CO_{2(g)}$

Q2.
$\Delta_rH°_{r1} = \Sigma\ \nu_i.\Delta_fH°_i$
$\Delta_rH°_{r1} = 419\ kJ\cdot mol^{-1}$

Q3a.
$\Delta_rS°_{r1} = \Sigma\ \nu_i.S°_{m,i}$
$\Delta_rS°_{r1} = 453{,}2\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

Q3b.
Il y a **appartion d'une phase gazeuse**, donc le **désordre augmente** ce qui est cohérent avec **$\Delta_rS°_{r1} > 0$**.

Q4a.
$\Delta_rG°_{r1}(T) = \Delta_rH°_{r1} - T.\Delta_rS°_{r1}$
On se place dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_rH°$ et $\Delta_rS°$ sont indépendants de T.
$\Delta_rG°_{r1}(T) = \Delta_rH°_{r1}.(1 - T \times \Delta_rS°_{r1}/\Delta_rH°_{r1})$
On pose $T_i = \Delta_rH°_{r1}/\Delta_rS°_{r1}$.
$\Delta_rG°_{r1}(T) = \Delta_rH°_{r1}.(1 - T/T_i)$
soit numériquement : **$\Delta_rG°_{r1}(T) = 419.10^3 \times (1 - T/T_i)$**

Q4b.
$T_i = \Delta_rH°_{r1}/\Delta_rS°_{r1}$
$T_i = 925\ K$

Q4c.
L'industriel souhaite une **réaction totale** ($K° >> 1$) soit $\Delta_rG° < 0$ (car $\Delta_rG° = -RT.\ln K°$).
Pour avoir $\Delta_rG° < 0$, il faut $T/T_i > 1$ soit **$T > T_i$**.

L'industriel doit travailler à $T > 925$ K.
Il travaille à 1700 K ce qui permet :
- **d'un point de vue thermodynamique, de bien avoir une réaction totale ;**
- **d'un point de vue cinétique, d'avoir une réaction suffisamment rapide.**

Q4d.
$\Delta_rG°_{r1} = -351{,}1\ kJ\cdot mol^{-1}$
$\Delta_rG°_{r1} = -RT.\ln K°$
$K° = 6{,}2.10^{10}$

Q5.
pour une transformation isobare : $\Delta H = Q_P$
et dans le cas d'une réaction isobare et isotherme $\Delta H = \xi . \Delta_r H°_{r1}$
soit $Q_P = \xi . \Delta_r H°_{r1}$

production d'1 tonne de Ca_3SiO_5 ($M = 3\times40+1\times28+5\times16 = 228\ g\cdot mol^{-1}$)
$\xi = 10^6/228 = 4386$ mol

soit $Q_P = 4386 \times 419.10^3$
$Q_P = 1,84.10^9$ J

Q6.

mol	$CH_{4(g)}$	+	$2\ O_{2(g)}$	=	$CO_{2(g)}$	+	$2\ H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$
EI	n		2n		0		0	8n
EF	0		0		n		2n	8n

Pour l'ensemble de la transformation monobare et adiabatique : $\Delta H = Q = 0$.
On considère tout d'abord que la réaction a lieu à T = 298 K et P fixées, puis que les espèces (CO_2, H_2O et N_2) sont échauffées.
$\Delta H = \Delta H_{réaction} + \Delta H_{échauffement}$
$\Delta H_{réaction} = n.\Delta_r H°_{r2}$
$\Delta H_{échauffement} = (n.C_p(CO_2) + 2n.C_p(H_2O) + 8n.C_p(N_2)).(T_f-T_i)$

on obtient : $n.\Delta_r H°_{r2} + (n.C_p(CO_2) + 2n.C_p(H_2O) + 8n.C_p(N_2)).(T_f-T_i) = 0$
soit $T_f = T_i - \Delta_r H°_{r2} /(C_p(CO_2) + 2.C_p(H_2O) + 8.C_p(N_2))$
$T_f = 2760$ K

Q7a.
On souhaite que les espèces (n CO_2, 2n H_2O et 8n N_2) à $T_f = 2760$ K cède leur énergie thermique en se refroidissant jusqu'à 1700 K, et en fournissant $Q_P = 1,84.10^9$ J

- $Q_P = n.(C_p(CO_2) + 2.C_p(H_2O) + 8.C_p(N_2)). \Delta T$
avec $\Delta T = 1700 – 2760$
On obtient n = 5150 mol = $n(CO_2)$

Cela produit 5150 mol de CO_2 par tonne de ciment.

Q7b.
$4,6.10^9$ t de ciment sont produits par an, soit $4,6.10^9 \times 5150$ mol de CO_2.
$n(CO_2) = 2,37.10^3$ mol

Dans les conditions T = 25°C = 298 K et P = 1 bar = 10^5 Pa, cela correspond à un volume :
$V(CO_2) = n(CO_2).RT./P$
$V(CO_2) = 5,9.10^{11}\ m^3$
$V(CO_2) \approx 600\ km^3$

Cela correspond à un « nuage de 10 km × 10 km × 6 km », soit une pollution importante, loin d'être négligeable.

Correction Problème n°5 : Cinétique de décomposition du pentaoxyde d'azote (E3A MP 2018)

Q1.
v = -d[N_2O_5]/dt
La réaction est d'ordre 1 :
v = k.[N_2O_5]^1
soit l'équation différentielle $\mathbf{-\frac{d[N_2O_5]}{dt}=k.[N_2O_5]}$.

Q2.
$$\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]}=-k.dt$$
on intègre entre (t = 0, [N_2O_5]$_0$) et (t, [N_2O_5]) :
$$\ln\left(\frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0}\right)=-k.(t-0)$$
soit : $\mathbf{[N_2O_5]=[N_2O_5]_0.exp(-k.t)}$

Q3.
loi des gaz parfaits donne : P(N_2O_5).V = n(N_2O_5).R.T
soit $[N_2O_5]=\frac{n(N_2O_5)}{V}=\frac{P(N_2O_5)}{R.T}$
de même : $[N_2O_5]_0=\frac{P(N_2O_5)_0}{R.T}=\frac{P_0}{R.T}$
ce qui donne : $\mathbf{P(N_2O_5)=P_0.exp(-k.t)}$

Q4.

mol	N_2O_5	=	2 NO_2	+	1/2 O_2
EI	n		0		0
EF	n-ξ		2ξ		0,5ξ

n(gaz) = n-ξ+2ξ+0,5ξ = n+1,5ξ

P_0.V = n.R.T (1)
P(N_2O_5).V = (n-ξ).R.T (2)
P.V = (n+1,5ξ).R.T (3)
On combine ses trois relations afin d'éliminer n et ξ.

1,5×(2)+(3) pour éliminer ξ
1,5.P(N_2O_5).V + P.V = (1,5.n + n).R.T. = 2,5.n.R.T (4)

puis (4)=2,5×(1) pour éliminer n
1,5.P(N_2O_5).V + P.V = 2,5.P_0.V
$$\frac{3}{2}P(N_2O_5)+P=\frac{5}{2}P_0$$
$$P=\frac{5}{2}P_0-\frac{3}{2}P_0\exp(-kt)$$
soit $\mathbf{P=\frac{P_0}{2}(5-3\exp(-kt))}$

Q5.

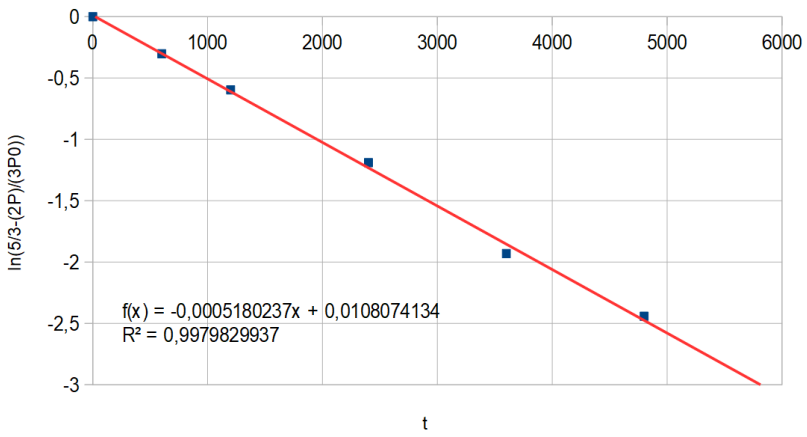
$$P=\frac{P_0}{2}(5-3\exp(-kt))$$

$$\frac{2P}{P_0}-5=-3\exp(-kt)$$

$$\frac{5}{3}-\frac{2P}{3P_0}=\exp(-kt)$$

$$\ln\left(\frac{5}{3}-\frac{2P}{3P_0}\right)=-kt$$

La tracé de $\ln\left(\frac{5}{3}-\frac{2P}{3P_0}\right)$ en fonction de t doit donner une droite de coefficient directeur -k.



Le tracé donne bien une droite (coefficient de régression R^2 > 0,99 et points sans courbure). L'ordre 1 vis à vis de N_2O_5 est donc validé.

Q6.

La régression donne -k = - 5,18...10^{-4}
k.t n'a pas d'unité et t en s.

k = 5,18.10^{-4} s^{-1}

Q7.

$$P(N_2O_5)=P_0.\exp(-k.t)$$

On souhaite qu'à t = 30 × 60 = 1800 s, $P(N_2O_5) = 0,05.P_0$ (95 % de conservation, il en reste 5 %).
$0,05.P_0 = P_0.\exp(-k.t)$
soit **k = 1,66.10^{-3} s^{-1}**

On a donc à 160°C = 433 K, $k_{433} = 5,18.10^{-4}$ s^{-1}
On cherche T pour avoir $k_T = 1,66.10^{-3}$ s^{-1}

loi d'Arrhénius : $k=A.\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

$$\frac{k_T}{k_{433}}=\exp\left(-\frac{E_A}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{433}}\right)\right)$$

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_{433}}-\frac{R}{E_a}\ln\left(\frac{k_T}{k_{433}}\right)$$

$$T=\left(\frac{1}{T_{433}}-\frac{R}{E_a}\ln\left(\frac{k_T}{k_{433}}\right)\right)^{-1}$$

T = 451 K = 178°C

Q8.

$P(N_2O_5)=P_0.\exp(-k.t)$

On souhaite qu'à t = 3×60+20 = 200 s, $P(N_2O_5) = 1/3.P_0$ (2/3 de conservation, il en reste 1/3).

$1/3.P_0 = P_0.\exp(-k.t)$

soit **$k = 5{,}49.10^{-3}\ s^{-1}$**

à $t_{1/2}$, $P(N_2O_5) = P_0/2$

$P_0/2 = P_0.\exp(-k.t_{1/2})$

$k.t_{1/2} = \ln(2)$

$t_{1/2} = \ln(2)/k$

$t_{1/2}$ = 126 s = 2 min 6 s

On remarque que l'expression de $t_{1/2}$ est indépendante de la pression initiale P_0.

Donc en doublant P_0, le temps de demi-réaction est inchangé.

Correction Problème n°6 : Suivi cinétique d'une réaction par lévitation magnétique (G2E 2017)

Q1.
Principe de stabilité : Les électrons occupent les niveaux d'énergie par énergie croissante. L'ordre des niveaux peut être donné par la **règle de Klechkowsky** : l'énergie est une fonction croissante de $n+\ell$ et à $n+\ell$ identiques fonction croissante de n.

Principe de Pauli : deux électrons ne peuvent pas avoir les quatre mêmes nombres quantiques (n,ℓ,m_ℓ,m_s) dans un atome.

Règle de Hund : les électrons occupent des niveaux d'énergie dégénérés de manière à avoir un spin total maximal.

Q2.
Gd^{3+} a pour configuration électronique [Xe] $6s^0\ 4f^7$.
Donc l'atome Gd a pour configuration [Xe] $6s^2\ 4f^8$.
Le gadolinium est donc sur la 6ème ligne et **dans le bloc f** (8ème colonne).

Q3.
D'après la règle de Hund, le remplissage $4f^7$ s'effectue ainsi :

Gd^{3+} possède donc 7 électrons célibataires.

Q4.
La technique de lévitation magnétique présentée au document 1 nécessite des espèces les plus sensibles possible au champ magnétique, ayant donc **le plus grand nombre possible d'électrons célibataires.**
À l'aide de la règle de Hund, on voit qu'un élément du bloc s ne présente au plus qu'un électron célibataire (s^1), 3 pour le bloc p (p^3), 5 pour le bloc d (d^5). P**our maximiser le nombre d'électrons célibataires, on a donc intérêt à utiliser Gd^{3+} qui en présente le nombre maximal possible.**

Q5.
- Le document 2 montre que la **hauteur de lévitation diminue avec le temps**. Cela est bien cohérent avec l'évolution de la réaction R_1, qui « rallonge » la chaîne carbonée greffée sur le polymère. **Les billes étant de plus en plus lourdes, elles montent moins haut.**
- On observe même que la **hauteur tend vers une limite**, correspondant à un **état d'équilibre**, atteint à 60 min.

Q6.
d'après l'énoncé, on a $v = k.[A]^\alpha.[B]^\beta$
on introduit 0,216 mmol de A et 1,75 mmol de B, soit 8 fois plus.
B est en excès devant A, donc on réalise une dégénérescence de l'ordre sur B.
On considère que $[B](t) = cte = [B]_0$.
$v = k.[B]_0^\beta.[A]^\alpha$
soit $\mathbf{v = k_{app}.[A]^\alpha}$ **avec** $\mathbf{k_{app} = k.[B]_0^\beta}$

Q7.
Avec la suivi de ln[A] en fonction du temps, il est possible d'**obtenir l'ordre partiel α**.

Supposons un ordre 1.
$v = k_{app}.[A]$
$v = -d[A]/dt$
$-d[A]/dt = k_{app}.[A]$
$d[A]/[A] = -k_{app}.dt$
Par intégration entre (t=0, $[A]_0$) et (t,[A]), on obtient :
$\ln([A]/[A]_0) = -k_{app}.t$
$\mathbf{\ln[A] = \ln[A]_0 - k_{app}.t}$

On remarque qu'à température fixée, le tracé de ln[A] en fonction de t donne bien des droites. L'ordre supposé est donc validé, α = 1.

Le coefficient directeur des droites vaut $-k_{app}$.
On estime graphiquement, le plus soigneusement possible la pente en prenant les coordonnées de deux points extrêmes du segment.

point 1 : (5 min ; -0,4) ; point 2 (40 min ; -4,0)
$-k_{app} = ((-4) - (-0,4))/(40 – 5) = -0,10$

à 280 K, k_{app} = 0,10 min^{-1}

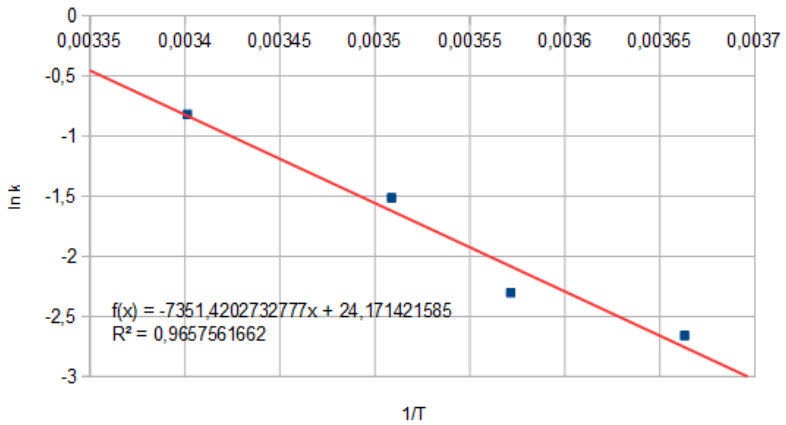
Q8.
On procède de la même manière à chaque température :

T (K)	273	280	285	294
Point 1	(10 min ; -0,5)	(5 min ; -0,4)	(2 min ; -0,3)	(1min ; -0,4)
Point 2	(40 min ; -2,6)	(40 min ; -4,0)	(15 min ; -3,2)	(8 min ; -3,5)
k_{app} (min^{-1})	0,070	0,10	0,22	0,44

Loi d'Arrhénius : $k = A.\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R}.\frac{1}{T}$

On trace ln k en fonction de 1/T.
La pente de la droite vaut $-E_a/R$.



- Les points sont globalement alignés, le modèle est validé même si le coefficient de corrélation n'est pas très bon. Ceci est la conséquence de la détermination graphique des pentes à chaque température qui n'est pas très précise.
- On remarque que les linéarisations affectées à chaque températures sont elles-mêmes entachées d'incertitudes.

$-E_a/R = -7351$
soit E_a = 61 kJ·mol^{-1}