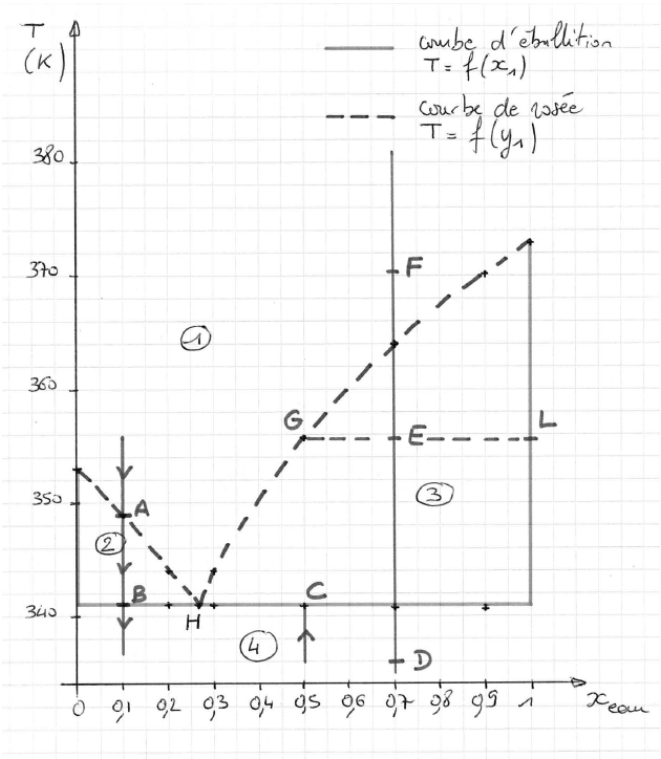
DS n°3 – CORRECTION
THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE

Correction Problème n°1 : Diagramme binaire eau-benzène (CCP PC1 2006)

Q1.
Diagramme binaire à P = 1 bar :



Q2.
On note le benzène B.
1 : 1 phase gazeuse ($H_2O_{(g)}$ + $B_{(g)}$)
2 : 1 phase liquide ($B_{(\ell)}$) et 1 phase gazeuse ($H_2O_{(g)}$ + $B_{(g)}$)
3 : 1 phase liquide ($H_2O_{(\ell)}$) et 1 phase gazeuse ($H_2O_{(g)}$ + $B_{(g)}$)
4 : 2 phases liquides $B_{(\ell)}$ et $H_2O_{(\ell)}$

Q3.
C'est un diagramme caractéristique d'une **miscibilité nulle à l'état liquide**.
L'eau est un solvant protique polaire tandis que le benzène est aprotique et apolaire.
Les interactions ne sont pas du tout du même type (liaisons H entre les molécules d'eau, interactions de Van der Waals entre les molécules de benzène), on peut prévoir une miscibilité nulle.

Q4.
Le mélange A_4 à T = 340,8 K correspond à **l'hétéroazéotrope** H.

En ce point, il y a trois phases :
2 phase liquides $B_{(\ell)}$ et $H_2O_{(\ell)}$
1 phase gazeuse ($H_2O_{(g)}$ + $B_{(g)}$) de composition $x_{eau(g)}$ = 0,26.

Nombre de paramètres intensifs : X = 6
T, P, $x(H_2O_{(\ell)})$, $x(H_2O_{(g)})$, $x(B_{(\ell)})$, $x(B_{(g)})$
Nombre de relations indépendantes entre ces paramètres intensifs : Y = 5
3 phases : $x(H_2O_{(\ell)}) = 1$; $x(B_{(\ell)}) = 1$; $x(H_2O_{(g)}) + x(B_{(g)}) = 1$
2 équilibres qui donnent deux lois d'action des masses : $H_2O_{(\ell)} = H_2O_{(g)}$ et $B_{(\ell)} = B_{(g)}$
La variance vaut v = X – Y = 6 – 5
La variance vaut 1.

Q5.
Voir la figure.
La première goutte de liquide apparaît en A à T = 348,7 K.
La dernière bulle de vapeur disparaît en B à T = 340,8 K.

Q6.
Voir la figure.
L'ébullition commence en C à T = 340,8 K.

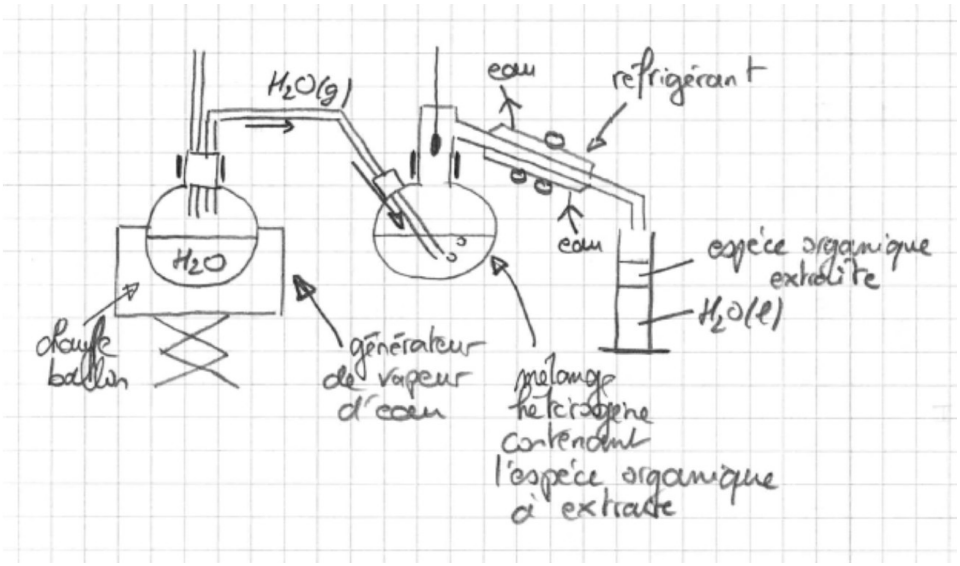
D'après le théorème de l'horizontale, la composition de la phase vapeur se lit sur la courbe de rosée (en H) : **$x(H_2O_{(g)}) = 0,26$**.

Q7.
C'est le benzène liquide qui disparaît en premier. Ensuite l'eau se vaporise encore dans le domaine 3.
Quand le benzène disparaît la température est encore à T = 340,8 K, la vapeur est toujours à la composition $x(H_2O_{(g)}) = 0,26$.

Q8.
Lors d'un entraînement à la vapeur, **on injecte de la vapeur d'eau** dans un ballon qui contient un mélange hétérogène complexe dont une molécule organique non miscible à l'eau. La vapeur d'eau est créée en chauffant un autre ballon contenant de l'eau.
La vapeur d'eau chauffe le ballon et le mélange finit par entrer en ébullition.
La vapeur qui se dégage à la composition de l'hétéroazéotrope.
Cette vapeur s'échappe du ballon et est liquéfiée par le réfrigérant.
On recueille un distillat qui contient deux phases : de l'eau liquide et l'espèce organique liquide.

Ce montage permet d'extraire une espèce organique non miscible à l'eau d'un mélange complexe.

Q9.



Q10.
$x(H_2O) = 1,4 / (1,4+0,6) = 0,70$

<u>T = 336,0 K (point D)</u>
Il y a deux phases liquides.
Une phase avec $n(H_2O_{(\ell)}) = 1,4$ mol, une autre avec $n(B_{(\ell)}) = 0,6$ mol.

<u>T = 355,6 K (point E)</u>
Il y a deux phases : 1 phase liquide ($H_2O_{(\ell)}$) et 1 phase gazeuse ($H_2O_{(g)} + B_{(g)}$)
D'après le théorème de l'horizontale $x(H_2O_{(g)}) = 0,50$.
D'après le théorème des moments $n_{(g)} = n_{tot} \times EL/GL = 2 \times (1 – 0,7)/(1 – 0,5) = 1,2$ mol
$n_{(\ell)} = n_{tot} – n_{(g)} = 2 – 1,2 = 0,8$ mol
$n(H_2O_{(g)}) = x(H_2O_{(g)}).n_{(g)} = 0,50 \times 1,2 = 0,6$ mol
$n(B_{(g)}) = n_{(g)} – n(H_2O_{(g)}) = 1,2 – 0,6$ mol $= 0,6$ mol

On a donc : $n(H_2O_{(g)}) = 0,6$ mol ; $n(B_{(g)}) = 0,6$ mol ; $n(H_2O_{(\ell)}) = 0,8$ mol

<u>T = 370,2 K (point F)</u>
Une phase gazeuse avec $n(H_2O_{(g)}) = 1,4$ mol et $n(B_{(g)}) = 0,6$ mol.

Correction Problème n°2 : Diagramme binaire HCl/H_2O (Centrale-SupElec MP 2006)

Q1.
Nature des domaines :
A : 1 phase gaz ($H_2O_{(g)}$ et $HCl_{(g)}$)
B : 1 phase gaz : ($H_2O_{(g)}$ et $HCl_{(g)}$) et 1 phase liquide ($H_2O_{(\ell)}$ et $HCl_{(\ell)}$)
C : 1 phase liquide ($H_2O_{(\ell)}$ et $HCl_{(\ell)}$)
D : 1 phase gaz : ($H_2O_{(g)}$ et $HCl_{(g)}$) et 1 phase liquide ($H_2O_{(\ell)}$ et $HCl_{(\ell)}$)

Courbes :
entre D, B et A : courbe de **rosée**
entre D, B et C : courbe d'**ébullition**

Point E :
C'est le point homoazéotrope. A cette composition, **le changement d'état du mélange se fait à température constante**.

Q2.
On se place sur la courbe d'ébullition à 25 °C pour avoir la composition de la phase liquide.
On lit **w(HCl) = 0,36**.

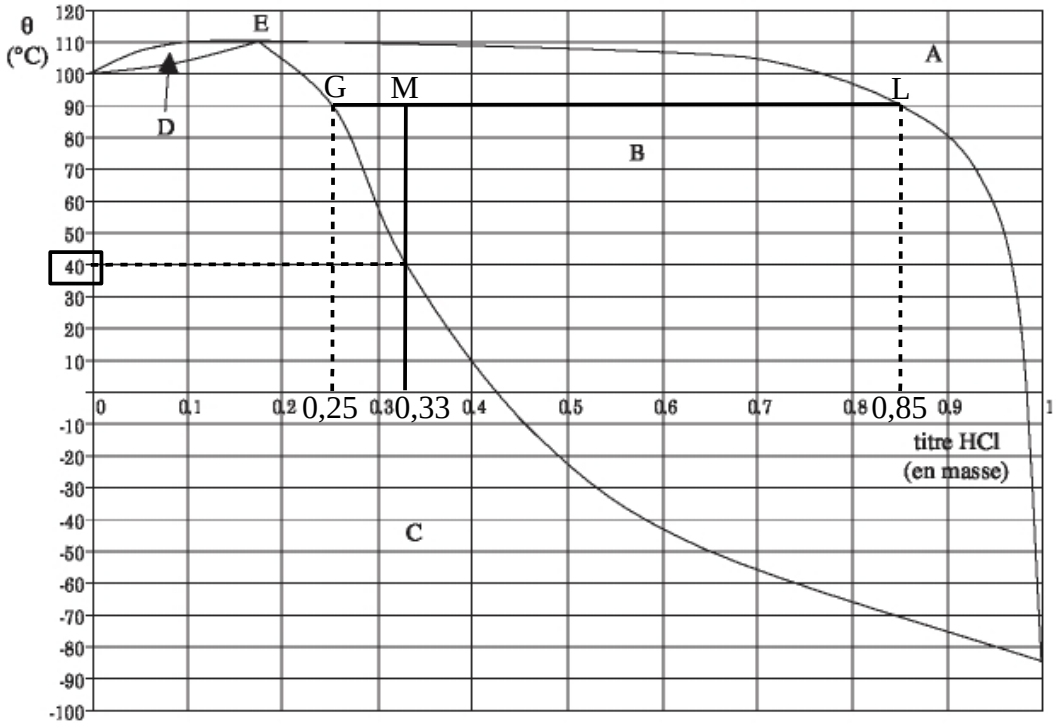
w(HCl) = m(HCl)/(m(H_2O)+m(HCl))
m(HCl) = w(HCl)).m(H_2O) / (1 – w(HCl))
m(HCl) = 0,36 × 1000 /(1 – 0,36) = 563 g

n(HCl) = m(HCl)/M(HCl) = 563 / (35,5+1,0) = 15,4 mol
HCl est un gaz supposé parfait : Cela correspond à un volume V(HCl) = n(HCl).R.T/P
V(HCl) = (15,4 × 8,31 × 298)/10^5
V(HCl) = 0,382 m³

La solubilité du HCl est donc de 382 L par kg d'eau.

Q3.
Dans 1 L de solution, il y a n(HCl) = 10,5 mol.
m(HCl) = n(HCl) × M(HCl) = 10,5 × 36,5 = 383 g
m(solution) = 1160 g (car d = 1,16)
w(HCl) = m(HCl)/m(solution) = 383/1160 = 0,33
Le titre massique en HCl de ces solutions est de 0,33.

Q4.
On se place sur la courbe d'ébullition à w(HCl) = 0,33.
On lit **T = 40 °C**.



Q5.
Par le théorème de l'horizontale,
on lit la composition de la phase liquide sur la courbe d'ébullition : $w(HCl_{(\ell)}) = 0,25$
et on lit la composition de la phase gazeuse sur la courbe de rosée : $w(HCl_{(g)}) = 0,85$

Par le théorème des moments :
$m_{(\ell)} = m_{tot} \times MG/ML = 1000 \times (0,85 - 0,33)/(0,85 - 0,25) = 867$ g

$m_{(g)} = m_{tot} - m_{(\ell)} = 1000 - 867 = 133$ g

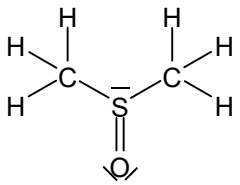
La masse de la phase liquide est de 867 g, la masse de la phase vapeur est de 133 g.

$m(HCl_{(g)}) = w(HCl_{(g)}).m_{(g)} = 0,85 \times 133 = 113$ g
$m(HCl_{(\ell)}) = w(HCl_{(\ell)}).m_{(\ell)} = 0,25 \times 867 = 217$ g

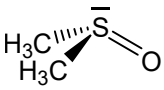
La masse de HCl dans la phase vapeur est de 113 g, dans la phase liquide de 217 g.

Correction Problème n°3 : Décomposition thermique du DMSO (CCP PC1 2006)

Q1.
nombre d'électrons de valence : 2 × 4 + 6 × 1 + 1 × 6 + 1 × 6 = 26
structure de Lewis :



Q2.
Autour de S la structure est de type AX_3E_1 et est **pyramidale (donc non plane)** :



La figure de répulsion est tétraédrique avec des angles de 109,5°.
Le doublet non-liant sur l'atome de soufre étant plus répulsif que les doublets liants, les 3 angles de liaisons (OSC_1 ; OSC_2 et C_1SC_2) sont inférieurs à 109,5°.
La double liaison étant plus répulsive que les simples, l'angle C_1SC_2 est inférieur aux angles C_1SO et C_2SO.
On a donc **$C_1SC_2 < C_1SO = C_2SO < 109,5°$.**

Q3.
$v_0 = -\,d[DMSO]/dt$
Graphiquement on peut estimer v_0 par la **pente de la tangente initiale à la courbe [DMSO] = f(t)**.

Q4.
On applique la méthode différentielle.
$v_0 = k.[DMSO]^{\alpha}$
$\ln v_0 = \ln k + \alpha.\ln[DMSO]$

On trace ln v_0 en fonction de ln [DMSO]. On doit obtenir une droite de pente α.

Q5.

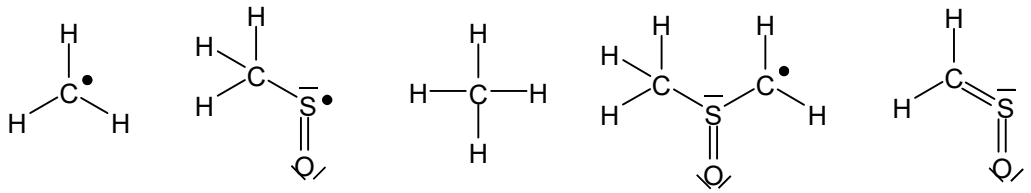
$10^3.[DMSO]_0$ (mol·L^{-1})	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6.v_0$ (mol·L^{-1}·s^{-1})	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93
ln [DMSO]	-6,215	-5,521	-5,116	-4,828	-4,605
ln v0	-13,40	-12,68	-12,26	-11,97	-11,74

La régression linéaire donne une droite d'équation Y = 1,03.X – 6,99.
La pente vaut 1,03 donc **l'ordre vis à vis du DMSO vaut α = 1**.

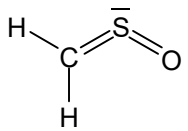
L'ordonnée à l'origine est égale à ln k : ln k = -6,99.
$k = 9,2.10^{-4}$ s^{-1}

Il est possible de calculer k par $k = v_0/[DMSO]_0$.
En moyennant les 5 valeurs obtenues, on obtient **$k = 7,8.10^{-4}$ s^{-1}**.
Cette valeur est plus correcte. En effet, avec la régression linéaire, l'ordonnée à l'origine est loin des points expérimentaux donc très sensible aux incertitudes.

Q6.
On calcule le nombre d'électrons de valence :
CH_3 : 4 + 3 × 1 = 7
$SOCH_3$: 6 + 6 + 4 + 3 × 1 = 19
CH_4 : 4 + 4 × 1 = 8
CH_2SOCH_3 : 2 × 4 + 5 × 1 + 6 + 6 = 25
CH_2SO : 4 + 2 × 1 + 6 + 6 = 18



Q7.
Autour de S la structure est de type AX_2E_1 et est **coudée**.
Autour de C la structure est de type AX_3E_0 et est trigonale plane.



Autour de S la figure de répulsion est trigonale plane avec des angles de 120°.
Le doublet non-liant sur l'atome de soufre étant plus répulsif que les doublets liants, **l'angle de liaison est inférieur à 120°**.

Q8.
AEQS à CH_3 : $d[CH_3]/dt = 0 = v_1 - v_2 + v_3 - v_4$ $v_1 + v_3 = v_2 + v_4$
AEQS à CH_2SOCH_3 : $d[CH_2SOCH_3]/dt = 0 = v_2 - v_3 - v_4$ $v_2 = v_3 + v_4$

Il vient $v_1 + v_3 = v_3 + 2.v_4$
$v_1 = 2.v_4$
$k_1.[CH_3SOCH_3] = 2.k_4.[CH_3].[CH_2SOCH_3]$

$\mathbf{[CH_2SOCH_3] = (k_1.[CH_3SOCH_3])/(2.k_4.[CH_3])}$

Q9.
$v = +d[CH_4]/dt = v_2$
$v = k_2.[CH_3].[CH_3SOCH_3]$

On a établi $v_2 = v_3 + v_4$.
En négligeant v_4 devant v_2 et v_3, il vient $v_2 = v_3$.
$k_2.[CH_3].[CH_3SOCH_3] = k_3.[CH_2SOCH_3]$
avec l'expression établie en Q8 :
$k_2.[CH_3].[CH_3SOCH_3] = k_3.(k_1.[CH_3SOCH_3])/(2.k_4.[CH_3])$
$[CH_3]^2 = (k_1.k_3)/(2.k_2.k_4)$
On injecte $[CH_3]$ dans l'expression $v = k_2.[CH_3].[CH_3SOCH_3]$.

On obtient $\mathbf{v = \sqrt{\frac{k_1.k_2.k_3}{2.k_4}}[CH_3SOCH_3]}$.

Q10.
v s'écrit $v = k.[CH_3SOCH_3]^1$ donc **la réaction admet un ordre**. **Elle admet un ordre 1 vis à vis du DMSO**.
C'est **en accord avec l'étude expérimentale faite en Q5**.

Correction Problème n°4 : Cinétique d'oxydation du monoxyde d'azote (Agrégation externe de Physique 2002)

Q1.
L'intérêt est de pouvoir faire une **dégénérescence de l'ordre sur les deux réactifs** et ainsi grâce à **l'expérience 1 déterminer l'ordre partiel vis à vis de NO**, puis grâce à **l'expérience 2 déterminer l'ordre partiel vis à vis de O_2**.

Q2.
<u>Expérience 1 :</u> $[O_2]_{initial} >> [NO]_{initial}/2$ (de plus d'un facteur 10)
On peut ainsi considérer que $[O_2](t) \approx [O_2]_{initial}$.
$v = k.[NO]^a.[O_2]^b$
$v = k.[O_2]_{initial}^b.[NO]^a$
$v = k_{app}.[NO]^a$ avec $k_{app} = k.[O_2]_{initial}^b$

On fait l'hypothèse d'un ordre 2 vis à vis de NO : a = 2.
$v = -1/2\ d[NO]/dt = k_{app}.[NO]^2$
$-d[NO]/[NO]^2 = 2.k_{app}.dt$
après intégration : $1/[NO] – 1/[NO]_{initial} = 2.k_{app}.t$
$1/[NO] = 1/[NO]_{initial} + 2.k_{app}.t$

On trace 1/[NO] en fonction de t.
On obtient un bon visuel : les points expérimentaux sont aléatoirement répartis sur le droite de régression sans courbure apparente. **L'ordre 2 est validé.**

La pente de la droite vaut $2.k_{app} = 4430\ L.mol^{-1}.min^{-1}$.
Soit $\mathbf{k_{app} = 2,22.10^3\ L.mol^{-1}.min^{-1}}$

<u>Expérience 2 :</u> $[NO]_{initial}/2 >> [O_2]_{initial}$ (de plus d'un facteur 10)
On peut ainsi considérer que $[NO](t) \approx [NO]_{initial}$.
$v = k.[NO]^a.[O_2]^b$
$v = k.[NO]_{initial}^a.[O_2]^b$
$v = k'_{app}.[O_2]^b$ avec $k'_{app} = k.[NO]_{initial}^a$

On fait l'hypothèse d'un ordre 1 vis à vis de O_2 : b = 1.
$v = -d[O_2]/dt = k'_{app}.[O_2]^1$
$d[O_2]/[O_2] = -k'_{app}.dt$
après intégration : $\ln[O_2] – \ln[O_2]_{initial} = – k'_{app}.t$
$\ln[O_2] = \ln[O_2]_{initial} – k'_{app}.t$

On trace $\ln[O_2]$ en fonction de t.
On obtient un bon visuel : les points expérimentaux sont aléatoirement répartis sur le droite de régression sans courbure apparente. **L'ordre 1 est validé.**

La pente de la droite vaut $–k'_{app} = –7,38.10^{-3}\ s^{-1}$.
Soit $\mathbf{k'_{app} = 7,38.10^{-3}\ s^{-1}}$

Constante de vitesse de la réaction k

Expérience 1 :
$k_{app} = k.[O_2]_{initial}^1$
$k = 2215/5.10^{-3}$
$k = 4,43.10^5\ L^2.mol^{-2}.min^{-1}$
$k = 7,38.10^3\ L^2.mol^{-2}.s^{-1}$

Expérience 2 :
$k'_{app} = k.[NO]_{initial}^2$
$k = 7,38.10^{-3} / (10^{-3})^2$
$k = 7,38.10^3\ L^2.mol^{-2}.s^{-1}$

Le deux résultats sont cohérents : $k = 7,38.10^3\ L^2.mol^{-2}.s^{-1}$

Q3.
$v = k.[NO]^2.[O_2]$
or $v = -1/2.d[NO]/dt = -d[O_2]/dt$

vitesse de disparition de O_2 : $-d[O_2]/dt = k.[NO]^2.[O_2]$
vitesse de disparition de NO : $-d[NO]/dt = 2.k.[NO]^2.[O_2]$

Q4.
acte 1 : $2\ NO \rightarrow N_2O_2$
molécularité 2
$v_1 = k_1.[NO]^2$

acte -1 : $N_2O_2 \rightarrow 2\ NO$
molécularité 1
$v_{-1} = k_{-1}.[N_2O_2]$

acte 2 : $O_2 + N_2O_2 \rightarrow 2\ NO_2$
molécularité 2
$v_2 = k_2.[O_2].[N_2O_2]$

Q5.
La **molécularité** d'un acte élémentaire est **le nombre de molécules intervenant dans le choc** microscopique.
L'**ordre** est la valeur de l'**exposant sur une concentration intervenant dans la loi de vitesse**.

Q6.
Dans le cas d'un intermédiaire réactionnel très réactif, qui ne s'accumule pas, on peut considérer qu'après un certain temps (dit d'induction), la concentration de cet intermédiaire reste faible et constante.
Cela donne : $d[IR]/dt = 0$

$v = -d[O_2]/dt$
$v = v_2 = k_2.[O_2].[N_2O_2]$

On applique l'AEQS à l'intermédiaire N_2O_2 : $d[N_2O_2]/dt = 0$.
Il vient $v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$
$v_1 = v_{-1} + v_2$
$k_1.[NO]^2 = k_{-1}.[N_2O_2] + k_2.[O_2].[N_2O_2]$
$[N_2O_2] = k_1.[NO]^2 / (k_{-1} + k_2.[O_2])$

$v = k_1.k_2.[O_2].[NO]^2 / (k_{-1} + k_2.[O_2])$

Dans le cas où $k_2.[O_2] << k_{-1}$, on obtient $v = k_1.k_2/k_{-1} . [O_2].[NO]^2$
ce qui est accord avec l'étude expérimentale : ordre 1 pour O_2 et 2 pour NO.

Q8.
Si $k_2.[O_2] >> k_{-1}$, l'expression de v devient $v = k_1.k_2.[O_2].[NO]^2 / (k_2.[O_2])$
soit $\mathbf{v = k_1.[NO]^2}$

La réaction est d'ordre 2 pour NO et 0 pour O_2.

On a alors $v = v_1$, l'étape 1 impose sa vitesse, c'est l'étape cinétiquement déterminante.

Q9.
$v = -d[O_2]/dt$
$v = v_1 – v_{-1}$

L'AEQS appliqué à NO_3 donne :
$d[NO_3]/dt = 0 = v_1 – v_{-1} – v_2$

v devient alors $v = v_2 = k'_2.[NO_3].[NO]$

$v_1 = v_{-1} + v_2$
$k'_1.[O_2].[NO] = k'_{-1}.[NO_3] + k'_2.[NO_3].[NO]$
$[NO_3] = k'_1.[O_2].[NO] / (k'_{-1} + k'_2.[NO])$

$v = k'_1.k'_2.[O_2].[NO]^2 / (k'_{-1} + k'_2.[NO])$

Désormais c'est [NO] qui est faible : $k'_{-1} >> k'_2.[NO]$.
On obtient $\mathbf{v = k'_1.k'_2./k'_{-1}.[O_2].[NO]^2}$

Ce mécanisme donne bien une loi avec un ordre 1 pour O_2 et 2 pour NO.

Correction Problème n°5 : Cinétique d'hydratation de la diméthylacroléine (CCP MP 1998)

A1.
Il y a **deux réactions opposées ce qui mène à un équilibre** dans lequel les concentrations ne dépendent plus du temps.
Les tableaux I et II montrent que [P] atteint un plateau. Comme l'avancement x sur ce plateau est plus faible que l'avancement maximal a (dans les deux cas c'est la DMA qui est le réactif limitant), cela prouve bien que **la réaction n'est pas totale et que la réaction atteint un état d'équilibre**.

A2.
Les tableaux I et II correspondent à des conditions où seule $[H^+]_0$ est différente. $[DMA]_0$, $[H_2O]_0$ et T sont identiques.

Dans le tableau I, $[H^+]_0$ est plus élevée. L'état d'équilibre est atteint à 181 h alors qu'il est loin d'être atteint dans le tableau II à 158 h. **x augmente plus rapidement dans le tableau I.**
Ceci prouve que H^+ joue le rôle de catalyseur.

A3.
$v = v_1 - v_{-1}$
$\mathbf{v = k_{01}.[DMA]^{\alpha}.[H_2O]^{\beta}.[H^+]^{\delta} - k_{02}.[P]^{\gamma}.[H^+]^{\delta}}$

A4.
H_2O est le solvant donc sa concentration reste **constante** au cours du temps.
H^+ est un catalyseur, il est régénéré donc on peut considérer que sa concentration reste **quasi-constante** au cours du temps.
En revanche [DMA] et [P] varient au cours du temps.

A5.
$[H_2O](t) = [H_2O]_0 = b$
$[H^+](t) = [H^+]_0 = c$
Il vient : $\mathbf{v = k'_1.[DMA]^{\alpha} - k'_2.[P]^{\gamma}}$ **avec** $\mathbf{k'_1 = k_{01}.b^{\beta}.c^{\delta}}$ **et** $\mathbf{k'_2 = k_{02}.c^{\delta}}$

A6.
à l'équilibre : v = 0
$k'_1.[DMA]_e^{\alpha} - k'_2.[P]_e^{\gamma} = 0$
$\mathbf{k'_1.[DMA]_e^{\alpha} = k'_2.[P]_e^{\gamma}}$

mol.L^{-1}	DMA	+ H_2O	= P
t=0	a	b	0
t	a-x	b	x
équilibre	a-x_e	b	x_e

$\mathbf{k'_1.(a - x_e)^{\alpha} = k'_2.x_e^{\gamma} = 0}$

B1.
On considère V = 1,0 L d'eau.
$m(H_2O) = 1000$ g ($d_{H2O} = 1,0$)
$n(H_2O) = m(H_2O)/M(H_2O) = 1000/18 = 55,6$ mol
Il vient $\mathbf{[H_2O]_0 = 55,6\ mol.L^{-1}}$

B2.
On suppose $\alpha = 1$ et $\gamma = 1$.
L'expression de A6 devient : $k'_1.(a - x_e) = k'_2.x_e$
soit $\mathbf{x_e = k'_1.a/(k'_1+k'_2)}$

L'expression de A5 devient : $v = k'_1.[DMA] - k'_2.[P]$
or $v = dx/dt$; $[DMA] = a-x$ et $[P] = x$

$dx/dt = k'_1.(a - x) - k'_2.x$
$dx/dt + (k'_1 + k'_2).x = k'_1.a$
$1/(k'_1+k'_2) . dx/dt + x = k'_1.a/(k'_1+k'_2) = x_e$
$\mathbf{1/(k'_1+k'_2) . dx/dt + x = x_e}$

Solution de l'équation sans 2nd membre : $1/(k'_1+k'_2) . dx/dt + x = 0$
$x_0 = A.\exp(-(k'_1+k'_2).t)$

Solution particulière de l'équation complète :
$x_1 = x_e$ convient

Solution de la forme : $x(t) = x_0 + x_1$
$x(t) = A.\exp(-(k'_1+k'_2).t) + x_e$

Condition initiale : $x(0) = 0$
on obtient $A = - x_e$

$\mathbf{x(t) = x_e.(1 - \exp(-(k'_1+k'_2).t))}$

B3.
$x(t) = x_e.(1 - \exp(-(k'_1+k'_2).t))$
$x_e - x = x_e.\exp(-(k'_1+k'_2).t)$
$\ln(x_e - x) = \ln(x_e) - (k'_1+k'_2).t$

On trace $\ln(x_e - x)$ en fonction de t.
Les points expérimentaux sont aléatoirement répartis sur la droite de régression sans courbure apparente. Cela valide les hypothèses : $\alpha = 1$ et $\gamma = 1$.

La droite de régression à pour pente $-(k'_{1I}+k'_{2I}) = - 0{,}0507\ h^{-1}$
$\mathbf{k'_{1I}+k'_{2I} = 0{,}0507\ h^{-1}}$

or $x_{eI} = k'_{1I}.a/(k'_{1I}+k'_{2I})$
$k'_{1I} = x_{eI}.(k'_{1I}+k'_{2I})/a_I$
$k'_{1I} = 0{,}0477 \times 0{,}0507 / 0{,}170$
$\mathbf{k'_{1I} = 0{,}0142\ h^{-1}}$

$k'_{2I} = 0{,}0507 - k'_{1I}$
$\mathbf{k'_{2I} = 0{,}0365\ h^{-1}}$

B4.
On procède de la même manière, on trace $\ln(x_e - x)$ en fonction de t.
On obtient une droite de pente $-(k'_{1II}+k'_{2II}) = -6{,}28.10^{-3}\ h^{-1}$
$k'_{1II}+k'_{2II} = 6{,}28.10^{-3}\ h^{-1}$

$k'_{1II} = x_{eII}.(k'_{1II}+k'_{2II})/a_{II}$
L'état final d'équilibre des conditions II est le même que celui des conditions I, car les conditions sont les mêmes. Il est juste atteint moins rapidement car la concentration du catalyseur H^+ est plus faible.
$x_{eII} = x_{eI} = 0{,}044\ mol.L^{-1}$
$k'_{1II} = 0{,}0477 \times 6{,}28.10^{-3} / 0{,}170$
$\mathbf{k'_{1II} = 1{,}76.10^{-3}\ h^{-1}}$

$k'_{2II} = 6{,}28.10^{-3} - k'_{1I}$
$\mathbf{k'_{2II} = 4{,}52.10^{-3}\ h^{-1}}$

B5.
<u>Réaction 1 :</u>
$k'_1 = k_{01}.b^{\beta}.c^{\delta}$
or $\beta = 1$ et on note $k_{01}.b = k_1$
$k'_1 = k_1.c^{\delta}$

on a $k'_{1I} = k_1.c_I^{\delta}$ et $k'_{1II} = k_1.c_{II}^{\delta}$
en faisant le rapport des deux expressions, il vient $(k'_{1I}/k'_{1II}) = (c_I/c_{II})^{\delta}$
soit $\ln (k'_{1I}/k'_{1II}) = \delta.\ln (c_I/c_{II})$
$\delta = \ln (k'_{1I}/k'_{1II}) / \ln (c_I/c_{II})$
$\delta = 0{,}9994...$ soit $\boldsymbol{\delta = 1}$

<u>Réaction 2 :</u>
$k'_2 = k_{02}.c^{\delta}$

on a $k'_{2I} = k_{02}.c_I^{\delta}$ et $k'_{2II} = k_{02}.c_{II}^{\delta}$
en faisant le rapport des deux expressions, il vient $(k'_{2I}/k'_{2II}) = (c_I/c_{II})^{\delta}$
soit $\ln (k'_{2I}/k'_{2II}) = \delta.\ln (c_I/c_{II})$
$\delta = \ln (k'_{2I}/k'_{2II}) / \ln (c_I/c_{II})$
$\delta = 0{,}9998...$ soit $\boldsymbol{\delta = 1}$

On trouve un ordre partiel $\delta = 1$ pour H^+ pour le sens direct et pour le sens inverse comme affirmé en A3.

B6.
$k'_1 = k_1.c$
En prenant le tableau I : $k_1 = k'_{1I}/c_I = 0{,}0142/1{,}05$
$\mathbf{k_1 = 0{,}0135\ L.mol^{-1}.h^{-1}}$

$k'_2 = k_{02}.c$
En prenant le tableau I : $k_{02} = k'_{2I}/c_I = 0{,}0365/1{,}05$
$\mathbf{k_{02} = 0{,}0348\ L.mol^{-1}.h^{-1}}$

B7.
On a établi : $v = k_{01}.[DMA].[H_2O]_0.[H^+]_0 - k_{02}.[P].[H^+]_0$
soit $v = k_1.[DMA].[H^+]_0 - k_{02}.[P].[H^+]_0$

à l'équilibre : $v = 0$
$k_1.[DMA]_e.[H^+]_0 - k_{02}.[P]_e.[H^+]_0 = 0$
ce qui donne $[P]_e/[DMA]_e = k_1/k_{02}$

$DMA + H_2O = P$ $K = [P]_e/[DMA]_e$ l'activité de l'eau solvant vaut 1

$\mathbf{K = k_1/k_{02}}$

B8.
loi d'Arrhénius $k = A.\exp(-E_a/RT)$

$k_1(308) = A_1.\exp(-E_{a1}/RT_{308})$
$k_1(298) = A_1.\exp(-E_{a1}/RT_{298})$
en faisant le rapport : $k_1(308)/k_1(298) = \exp(-E_{a1}/R \times (1/T_{308} - 1/T_{298}))$

$E_{a1} = - R.\ln(k_1(308)/k_1(298)) / (1/T_{308} - 1/T_{298})$
$E_{a1} = - 8{,}31 \times \ln(3{,}42.10^{-2}/1{,}35.10^{-2}) / (1/308 - 1/298)$
$\mathbf{E_{a1} = 70{,}9\ kJ.mol^{-1}}$

$k_{02}(308) = A_2.\exp(-E_{a2}/RT_{308})$
$k_{02}(298) = A_2.\exp(-E_{a2}/RT_{298})$
en faisant le rapport : $k_{02}(308)/k_{02}(298) = \exp(-E_{a2}/R \times (1/T_{308} - 1/T_{298}))$

$E_{a2} = - R.\ln(k_{02}(308)/k_{02}(298)) / (1/T_{308} - 1/T_{298})$
$E_{a2} = - 8{,}31 \times \ln(0{,}103/3{,}48.10^{-2}) / (1/308 - 1/298)$
$\mathbf{E_{a2} = 82{,}8\ kJ.mol^{-1}}$

B9.
$\Delta_rG° = \Delta_rH° - T.\Delta_rS°$

$\Delta_rG° = - R.T.\ln K = - R.T.\ln (k_1/k_{02}) = - R.T.\ln (A_1.\exp(-E_{a1}/RT) / A_2.\exp(-E_{a2}/RT))$
$\Delta_rG° = - R.T.\ln(A_1/A_2) + (E_{a1} - E_{a2})$

$\Delta_rH° - T.\Delta_rS° = (E_{a1} - E_{a2}) - R.T.\ln(A_1/A_2)$
Cette expression est valable pour tout T donc en identifiant on obtient :
$\mathbf{\Delta_rH° = (E_{a1} - E_{a2})}$ et $\Delta_rS° = R.\ln(A_1/A_2)$

B10.
$\Delta_r H° = 70,9 – 82,8$
$\Delta_r H° = – 11,9$ kJ.mol^{-1}

à l'équilibre : $K = [P]_e/[DMA]_e = x_e/(a-x_e)$

K(298) = 0,0477/(0,170-0,0477)
K(298) = 0,39

K(308) = 0,0276/(0,110-0,0276)
K(308) = 0,33
On voit donc que K diminue quand T augmente.

D'après la loi de Van't Hoff : $d\ln K/dT = \Delta_r H°/RT^2$
ln K diminue quand T augmente (ln est une fonction croissante)
$d\ln K/dT < 0$
On peut donc prévoir $\Delta_r H° < 0$.