TD Préparation DS3 – Correction
CINÉTIQUE

Correction Problème n°1 : Cinétique d'oxydation des ions iodure (I^-) par les ions péroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) (CCP MP 2006)

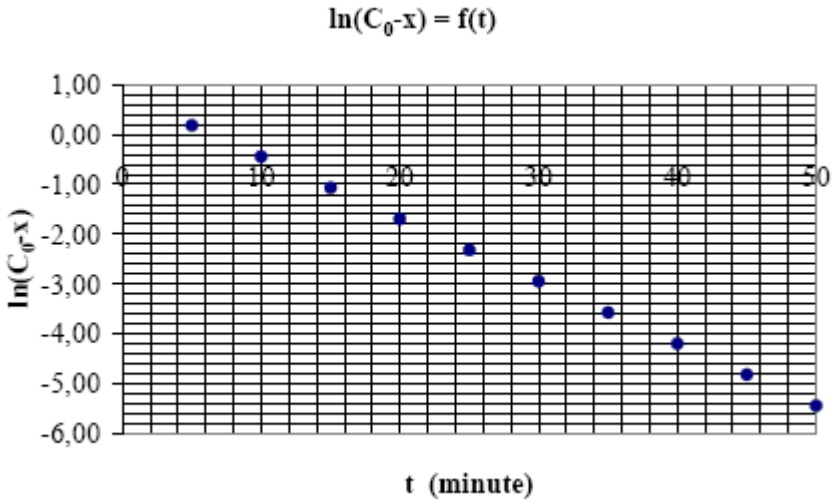
1.1.
$v = k.[I^-]^{\alpha}.[S_2O_8^{2-}]^{\beta}$

1.2.
$[I^-]_0/3 >> [S_2O_8^{2-}]_0/1$ (d'au moins au facteur 10)
On peut se placer en dégénérescence de l'ordre en considérant que $[I^-] = cte = [I^-]_0$.
L'expression de la vitesse devient :
$v = k_1.[S_2O_8^{2-}]^{\beta}$ avec $k_1 = k.[I^-]_0^{\alpha}$

1.3.
En notant x l'avancement volumique, $[I_3^-] = x$, $[S_2O_8^{2-}] = C_0 - x$.
$v = +d[I_3^-]/dt = dx/dt$

$v = dx/dt = k_1.(C_0 - x)^{\beta}$

2.1.



Le tracé de $\ln(C_0-x)$ en fonction de t donne une droite. Ceci est cohérent avec un ordre 1.
En effet, si $\beta = 1$, alors $dx/dt = k_1.(C_0 - x)$.
$dx/(C_0 - x) = k_1.dt$
en intégrant, $(-\ln(C_0 - x)) - (-\ln(C_0)) = k_1.t$
$\ln(C_0 - x) = \ln(C_0) - k_1.t$ on retrouve l'équation d'une droite.

On en déduit $\beta = 1$.

La pente de la droite vaut $-k_1$.
En prenant les deux valeurs extrêmes, $k_1 = (0{,}20 - (-5{,}4)) / (50 - 5) = 0{,}124$
k_1 est homogène à un temps^{-1} ($k_1.t$ n'ayant pas d'unité).
$k_1 = 0{,}124$ min^{-1}

2.2.1.
On s'intéresse à l'essai 2 effectué à la même température que l'essai 1.
$k_1 = k.[I^-]_0^{\alpha}$
On remarque qu'en doublant $[I^-]_0$ (de 200 à 400 mmol.L^{-1}) alors k_1 double aussi (de 0,124 à 0,249 min^{-1}).
Nécessairement $\alpha = 1$.

2.2.2.
$k = k_1 / [I^-]_0$
essai 2 : $k(28,8) = 6,2.10^{-4}$ L.mmol^{-1}.min^{-1}
essai 3 : $k(37,1) = 9,0.10^{-4}$ L.mmol^{-1}.min^{-1}

2.2.3.
loi de d'Arrhénius : $k = A.\exp(-E_a/RT)$
En faisant le rapport : $k(37,1)/k(28,8) = \exp(-E_a/RT_1) / \exp(-E_a/RT_2)$
$k(37,1)/k(28,8) = \exp(-E_a/R . (1/T_1 - 1/T_2))$
$E_a = R.\ln(k(37,1)/k(28,8)) / (1/T_2 - 1/T_1)$
$E_a = 8,314 \times \ln (9,0/6,2) / (1/(28,8+273,2) - 1/(37,1+273,2))$
$E_a = 35,0$ kJ.mol^{-1}

Correction Problème n°2 : Étude cinétique de la réaction de formation de l'eau (CCP PC 2005)

1.
Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui sont formées puis consommées lors de la réaction :
$H^\bullet$; $HO_2^\bullet$; $HO^\bullet$.

2.
La vitesse est définie comme vitesse de formation de H_2O :
$v = +d[H_2O]/dt = v_4$
$v = k_4.[HO^\bullet].[H_2]$ *(on va chercher à exprimer $[HO^\bullet]$)*

L'AEQS à $H^\bullet$ donne :
$d[H^\bullet]/dt = 0 = 2.v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5$ (1)

L'AEQS à $HO_2^\bullet$ donne :
$d[HO_2^\bullet]/dt = 0 = v_2 - v_3$ d'où $v_2 = v_3$ $k_2.[H^\bullet].[O_2] = k_3.[HO_2^\bullet].[H_2]$

L'AEQS à $HO^\bullet$ donne :
$d[HO^\bullet]/dt = 0 = 2.v_3 - v_4$ d'où $2.v_3 = v_4$ $2.k_3.[HO_2^\bullet].[H_2] = k_4.[HO^\bullet].[H_2]$

(1) avec $v_2 = v_3$ donne $2.v_1 + v_4 = v_5$
$2.k_1.I_0 + k_4.[HO^\bullet].[H_2] = k_5.[H^\bullet]$ *(il faut exprimer $[H^\bullet]$ en fonction de $[HO^\bullet]$)*

$v_2 = v_3$ et $2.v_3 = v_4$ donc $2.v_2 = v_4$
$2.k_2.[H^\bullet].[O_2] = k_4.[HO^\bullet].[H_2]$
$[H^\bullet] = k_4.[HO^\bullet].[H_2] / (2.k_2.[O_2])$

En reportant : $2.k_1.I_0 + k_4.[HO^\bullet].[H_2] = k_5.k_4.[HO^\bullet].[H_2] / (2.k_2.[O_2])$
$4.k_1.k_2.I_0.[O_2] = k_4.[HO^\bullet].[H_2].(k_5 - 2.k_2.[O_2])$
$k_4.[HO^\bullet].[H_2] = 4.k_1.k_2.I_0.[O_2] / (k_5 - 2.k_2.[O_2]) = v_4$

On obtient $v = \dfrac{4.k_1.k_2.I_{0.}[O_2]}{k_5 - 2.k_2.[O_2]}$;
ce qui est bien la forme souhaitée $v = \dfrac{A.[O_2]}{B - C.[O_2]}$ avec $A = 4.k_1.k_2.I_0$; $B = k_5$ et $C = 2.k_2$.

3.
Dans le cas où la concentration en O_2 est choisie de sorte que $k_5 = 2.k_2.[O_2]$ alors le dénominateur est nul et la **vitesse de formation de l'eau devient infinie**.
Cela modélise **l'emballement de la réaction et l'explosion du mélange $O_2 + H_2$**.

Correction Problème n°3 : Radiochronomètre uranium – plomb (Agro-Véto TB 2024)

1.
L'acte élémentaire A → B suit le loi de Van't Hoff, la réaction est d'ordre 1 vis à vis de A :
$v = k.[A]$

2.
$v = -d[A]/dt = k.[A]$
$d[A]/[A] = -k.dt$
On intègre entre l'instant initial et un instante quelconque :
$\ln([A]/[A]_0) = -k.t$
Il vient $[A] = [A]_0.\exp(-k.t)$

3.
Au temps de demi-vie $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$
$\ln(1/2) = -k.t_{1/2}$
$t_{1/2} = \ln(2)/k$

4.
$k = \ln(2)/t_{1/2}$
$k_{235} = 9{,}85.10^{-10}$ a^{-1}
$k_{238} = 1{,}55.10^{-10}$ a^{-1}

5.
$\ln([A]/[A]_0) = -k.t$
soit **$t = 1/k \times \ln([A]_0/[A])$**

La mesure de [A] à un instant t ne permet pas de dater un échantillon car la concentration initiale $[A]_0$ n'est pas connue.

6.

mol.L^{-1}	A	→	B
t=0	$[A]_0$		0
t	$[A]_0$-x		x

$[A] = [A]_0 - [B]$
$[A]_0 = [A] + [B]$

$[B] = [A]_0 - [A]$
$[B]/[A] = [A]_0/[A] - 1$
$[A] = [A]_0.\exp(-k.t)$ donne $[A]_0/[A] = 1/\exp(-k.t) = \exp(k.t)$

Il vient $[B]/[A] = \exp(k.t) - 1$
ce qui est bien l'expression demandée avec a = k et b = 1.

En mesurant [B]/[A] à un instant t, il est désormais possible de calculer t sans connaître $[A]_0$.

7.
Il vient $[B]/[A] = \exp(k.t) - 1$
$t = 1/k \times \ln([B]/[A] + 1)$

zircon n°1 :
avec ^{238}U : $t = 1/1{,}55.10^{-10} \times \ln(0{,}965 + 1)$ $t = 4{,}36$ Ga
avec ^{235}U : $t = 1/9{,}85.10^{-10} \times \ln(71{,}9 + 1)$ $t = 4{,}35$ Ga

zircon n°2 :
avec ^{238}U : $t = 1/1{,}55.10^{-10} \times \ln(0{,}797 + 1)$ $t = 3{,}78$ Ga
avec ^{235}U : $t = 1/9{,}85.10^{-10} \times \ln(58{,}8 + 1)$ $t = 4{,}15$ Ga

Pour le **zircon n°2**, les deux âges sont différents ce qui signifie que **l'hypothèse d'un système fermé n'est pas valable**.

En revanche pour le **zircon n°1**, l'hypothèse d'un système fermé est valable et **l'âge de la roche est de 4,35 Ga**.