

I - Description d'un système physico-chimique

I-1. Paramètres

Un constituant physico-chimique est un corps caractérisé par son état d'agrégation physique et sa nature chimique.

Un ensemble de constituant physico-chimique constitue un système physico-chimique. Il est dit *homogène* s'il n'est constitué que d'une seule phase physique et *hétérogène* sinon.

Dans les paramètres de description d'un système physico-chimique, on distingue les paramètres *physiques* (température T , pression totale P), éventuellement contrôlés par un opérateur et les paramètres *de composition* qui constituent la réponse du système.

Parmi ces paramètres on distingue encore les paramètres *extensifs* (additifs, liés à la quantité de matière du système) et les paramètres *intensifs* (non additifs) :

extensifs	m, n_i, V, E
intensifs	T, P, x_i, c_i, ρ

* GAZ : Pression partielle $P_i = \frac{n_i}{n} P$.

On peut aussi (plus rare) utiliser la concentration $c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$.

La densité est définie par rapport à la référence "air" : $d = \frac{\rho}{\rho_{air}}$.

* LIQUIDE : Concentration molaire $c_i = \frac{n_i}{V}$.

On utilise aussi les fractions molaires $x_i = \frac{n_i}{n}$ et massiques $w_i = \frac{m_i}{m}$. On a bien sûr $\sum x_i = 1$ et $\sum w_i = 1$.

La densité est définie par rapport à la référence "eau" : $d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$.

* SOLIDE : le solide est généralement seul dans sa phase.

I-2. Activité d'un constituant physico-chimique

Il s'agit d'une grandeur *sans dimension*, intensive, caractérisant chaque constituant physico-chimique. On retient

solide pur	$a = 1$	
liquide pur	$a = 1$	$C^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
soluté	$a_i = \frac{c_i}{C^0}$	
solvant	$a = 1$	
gaz	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	$P^0 = 1,0 \text{ bar}$

I-3. Transformations d'un système physico-chimique

Les transformations peuvent être simplement physiques (changement d'état), nucléaires (modifications des noyaux atomiques, émission de rayonnements) ou bien des réactions chimiques, au cours desquelles les éléments chimiques conservent leur intégrité mais se recombinent entre eux pour former de nouvelles liaisons et de nouvelles molécules.

De telles réactions chimiques sont traduites par une équation-bilan associée à la transformation. On y distingue les *réactifs* des *produits* A_i . Les proportions sont précisées par des *coefficients stœchiométriques algébriques* ν_i (positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs).

Symboliquement $0 = \sum \nu_i A_i$.

L'évolution temporelle de cette réaction est suivie par le paramètre d'*avancement* $\xi(t)$, homogène à une quantité de matière, tel que, pour le constituant A_i :

$$n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \xi(t).$$

L'espèce A_i disparaît pour $\xi_{max} = -\frac{n_i^0}{\nu_i}$. Le réactif qui disparaît en premier est appelé le *réactif limitant*.

Lorsqu'un seul réactif intervient dans l'équation bilan, on définit souvent le coefficient de dissociation $\alpha = \frac{n^0 - n}{n^0}$. Il s'agit du pourcentage de réactif qui s'est dissocié.

II - Évolution - Équilibre

II -1. Quotient réactionnel

Pour une réaction chimique d'équation bilan donnée $0 = \sum \nu_i A_i$, on définit le quotient réactionnel à l'instant t par le produit des activités instantanées des différents constituants A_i , à la puissance ν_i :

$$Q(t) = \prod_i [a_i(t)]^{\nu_i}$$

Cette grandeur évolue avec l'avancement de la réaction.

II -2. Constante d'équilibre

D'après la **loi d'action des masses**, lorsque l'équilibre est atteint, et *si tous les constituants de la réaction sont présents*, alors le quotient réactionnel prend une valeur particulière, qui ne dépend que de la température du système :

$$Q_{eq} = K^0(T) = \prod_i [a_{i,eq}]^{\nu_i}$$

Cette valeur particulière est appelée *constante d'équilibre* de la réaction.

Le quotient réactionnel (grandeur intensive) prend une valeur d'équilibre qui ne dépend pas des conditions initiales, mais en revanche, la valeur de l'avancement ξ_{eq} qui permet d'atteindre cet équilibre en dépend.

Combinons d'équations-bilan :

② = - ①	$K_2^0 = \frac{1}{K_1^0}$
③ = ① + ②	$K_3^0 = K_1^0 \times K_2^0$
③ = ① - ②	$K_3^0 = \frac{K_1^0}{K_2^0}$
③ = p ① + q ②	$K_3^0 = (K_1^0)^p \times (K_2^0)^q$

Remarque : Si $K^0 \gg 1$, la réaction est dite *quantitative*. On donne parfois un critère $K^0 > 10^4$, il correspond à une disparition de plus de 99% de réactifs à l'équilibre, pour une réaction de type $A + B \rightleftharpoons C$.

II -3. Évolution vers un état final

Lorsqu'une réaction est équilibrée et que tous les constituants (réactifs et produits) sont présents à l'état initial, pour prévoir le sens d'évolution de la réaction, la seule donnée de K^0 ne suffit pas à conclure, il faut calculer le quotient réactionnel à l'état initial $Q_{E.I.}$ puis le comparer à la valeur de K^0 , ou mieux, utiliser le critère de thermochimie : $\Delta_r G d\xi \leq 0$ sachant que $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_{E.I.}}{K^0}$.

$Q_{E.I.} < K^0$	$Q_{E.I.} = K^0$	$Q_{E.I.} > K^0$
$\Delta_r G < 0$ $d\xi > 0$	$\Delta_r G = 0$ $d\xi = 0$	$\Delta_r G > 0$ $d\xi < 0$
pas assez de produits trop de réactifs	équilibre	trop de produits pas assez de réactifs
sens direct \rightarrow	pas d'évolution	sens indirect \leftarrow

Attention, il peut arriver qu'un constituant disparaisse totalement du système (dissolution complète d'une espèce solide par exemple), il y a alors *rupture d'équilibre*.

Remarquons que l'équilibre atteint est un équilibre dynamique, les transformations se poursuivent, mais leur bilan est nul.

II -4. Loi de modération (ou loi de Le Chatelier)

Supposons que le système étudié ait atteint un état d'équilibre, caractérisé par $Q = K^0$. L'ajout d'un constituant actif (réactif ou produit) vient modifier la valeur de Q , il y a donc évolution du système pour retrouver la valeur $Q_{eq} = K^0$: on parle de *déplacement d'équilibre*.

Le déplacement d'équilibre tend à absorber la perturbation (on consomme le constituant actif ajouté) : l'évolution a lieu dans le sens direct si on ajoute un réactif, ou bien dans le sens indirect si on ajoute un produit. On parle de *loi de modération*.

La pression totale du système peut également modifier les équilibres si elle intervient dans l'expression de Q .

La température joue également un rôle sur les équilibres puisque la constante K° en dépend.

III - Cinétique chimique

III -1. Vitesse de formation ou de disparition

Pour un constituant physico-chimique, indépendamment de toute écriture d'équation bilan, on définit la **vitesse volumique de formation** par

$v_{i,f} \triangleq \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$. C'est une grandeur intensive. Remarquons que la deuxième égalité n'est vérifiée que si V reste constant. Cette vitesse est positive si le composé A_i se forme au cours du temps.

On définit également la **vitesse volumique de disparition** par

$v_{i,d} \triangleq -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt}$. Cette vitesse est positive si le composé A_i disparaît au cours du temps.

III -2. Vitesse de réaction

On considère à présent une réaction chimique, d'équation-bilan $0 = \sum \nu_i A_i$. On peut définir la vitesse de la réaction grâce à l'avancement $\xi(t)$.

La **vitesse volumique de réaction** est $v_r \triangleq \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.

Elle s'exprime en fonction des vitesses de formation ou de disparition des différents constituants de la réaction par $v_r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

Attention à ne pas confondre la vitesse de formation (ou disparition) liée à un constituant et la vitesse de réaction, liée à une équation bilan.

Exemple 1 : $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

Formation/Disparition : $v_{H_2,d} =$ $v_{O_2,d} =$ $v_{H_2O,f} =$

Réaction : $v_r =$

Exemple 2 : $\begin{cases} A + B \longrightarrow C & v_{r,1} \\ C \longrightarrow D + A & v_{r,2} \\ 2A \longrightarrow E & v_{r,3} \end{cases}$

Formation globale de A : $v_{A,f} = \frac{d[A]}{dt} =$

III -3. Facteurs cinétiques

Un certain nombre de paramètres peuvent influencer la rapidité de l'établissement de l'équilibre chimique. On étudiera ici essentiellement l'influence des **concentrations** et de la **température**, mais on peut également citer l'influence de la pression partielle pour des réactions en phase gazeuse (qui s'apparente à l'influence des concentrations en solution) et la catalyse (qui permet d'atteindre plus rapidement le même état d'équilibre).

Remarquons que si l'on s'intéresse ici seulement à l'établissement d'un équilibre unique, la majorité des réactions chimiques sont en réalité composées d'une succession d'actes élémentaires, qui rendent le mécanisme global complexe.

III -4. Ordre d'une réaction : définition

C'est une notion purement expérimentale, elle caractérise la vitesse volumique de réaction.

On dit d'une réaction qu'elle admet un ordre au cours du temps si sa loi de vitesse s'écrit $v_r = k \prod [A_i]_t^{q_i}$, avec A_i les réactifs uniquement.

k est la *constante de vitesse*, dont la dimension dépend de la loi cinétique,

q_i est l'*ordre partiel* de la réaction par rapport au réactif A_i , et $q = \sum q_i$ est l'ordre global de la réaction.

Dans le cas général, les réactions n'admettent pas d'ordre au cours du temps, mais la plupart d'entre elles admettent toutefois un *ordre initial* : $v_r,0 = k \prod [A_i]_0^{q_i}$.

Remarque : Dans certains cas (très) particuliers, les ordres partiels des différents réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques de l'équation bilan, on dit alors que la réaction suit la loi de Van't Hoff.

III -5. Influence de la température : loi d'Arrhénius

Expérimentalement, on constate que pour la plupart des réactions chimiques, la constante de vitesse k est fonction croissante de la température. Augmenter

la température du milieu réactionnel permet alors d'accélérer la réaction. Réciproquement, abaisser la température du milieu permet de ralentir la réaction (conservation des aliments par congélation par exemple) voire même de la bloquer cinétiquement (trempe chimique).

La loi empirique d'Arrhénius (1889) exprime cette dépendance en température de la constante de vitesse par la relation suivante :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad k = A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right),$$

E_A est l'énergie molaire d'activation, propre à la réaction, et qui donne l'ordre de grandeur de la barrière énergétique à franchir pour passer des réactifs aux produits. L'ordre de grandeur usuel est $E_A \simeq 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfait, et T la température absolue.

La deuxième formulation suppose que l'énergie d'activation soit constante, ce qui est généralement vrai, au moins au voisinage d'une température donnée. Le facteur A qui y apparaît est le facteur préexponentiel, il caractérise l'efficacité géométrique d'un choc entre molécules.

IV - Cinétique formelle

L'objectif est d'étudier des réactions de type $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ en supposant que la réaction admet un ordre entier (0, 1 ou 2) au cours du temps. On peut alors intégrer la loi de vitesse et prévoir l'allure de l'évolution de la concentration du réactif en fonction du temps. On cherche alors quelle fonction de la concentration il convient de tracer pour obtenir une droite. La comparaison avec les données réelles valide ou invalide le modèle utilisé.

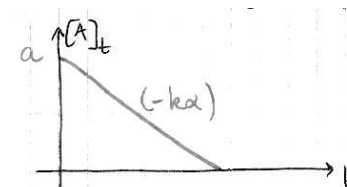
IV -1. Cinétique d'ordre 0

Hypothèse : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ avec $v_r = k[A]^0 = k$. k s'exprime ici en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On a donc $v_r \triangleq -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$ d'où, par intégration :

$$\text{Ordre 0 : } [A]_t = -\alpha k t + a, \text{ avec } a = [A]_0$$

Pour obtenir une droite, il suffit de tracer directement $[A]_t = f(t)$, dont la pente ($-k\alpha$) donnera accès à la constante de vitesse.



Le temps de 1/2 réaction, défini par $[A]_{t_{1/2}} \triangleq \frac{[A]_0}{2}$ est dans ce cas $t_{1/2} = \frac{a}{2k\alpha}$

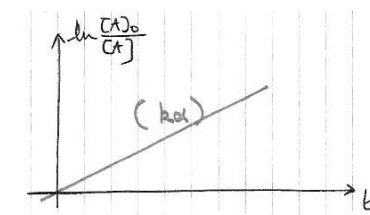
IV -2. Cinétique d'ordre 1

Hypothèse : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ avec $v_r = k[A]^1 = k[A]$. k s'exprime ici en s^{-1} .

On a donc $v_r \triangleq -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$ d'où, par intégration :

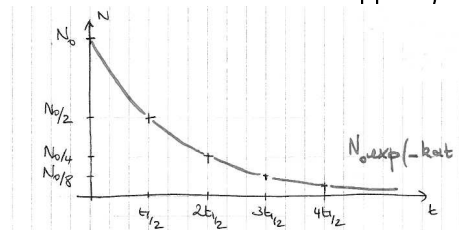
$$\text{Ordre 1 : } [A]_t = a \exp(-\alpha k t), \text{ avec } a = [A]_0$$

Pour obtenir une droite, il faut tracer $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = f(t)$, dont la pente ($k\alpha$) donnera accès à la constante de vitesse.



Le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k\alpha}$. Il est indépendant de a , ce qui est caractéristique des réactions d'ordre 1.

Ces réactions d'ordre 1 se rencontrent régulièrement pour les désintégrations nucléaires. Le temps de demi-réaction est alors appelé *période de demi-vie* :



☞ Exercice 1 : Radioisotope de l'argent

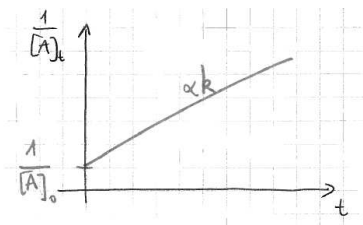
IV -3. Cinétique d'ordre 2

Hypothèse : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ avec $v_r = k[A]^2$. k s'exprime ici en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

On a donc $v_r \triangleq -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ d'où, par intégration :

$$\text{Ordre 2 : } \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t, \text{ avec } a = [A]_0$$

Pour obtenir une droite, il faut tracer $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$, dont la pente (αk) donnera accès à la constante de vitesse.



Le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = \frac{1}{k\alpha a}$.

☞ Exercice 2 : Dismutation des ions hypochlorite

V - Cinétique expérimentale

Le principe est de suivre l'évolution temporelle d'une réaction en suivant la concentration de l'un des constituants du mélange réactionnel (par exemple). On en déduit alors l'avancement de la réaction, qui permet ensuite de déterminer l'ordre de la réaction et d'améliorer notre compréhension du mécanisme réactionnel.

On peut procéder pour cela grâce à des méthodes *chimiques* (prélèvements, trempe, et dosages) ou des méthodes *physiques* (mesure d'un paramètre physique qui dépend de l'avancement recherché).

Au rang des méthodes physiques, on peut citer

- la **conductimétrie** : on mesure la conductance d'une portion de solution, qui est liée aux concentrations par la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i^0 C_i$ où λ_i^0 est la conductivité molaire ionique et C_i la concentration de l'ion i , exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$!

- la **potentiométrie** (ou pH-métrie si l'électrode indicatrice est l'électrode de verre)
- la **spectrophotométrie** : on mesure l'absorbance d'une solution, liée à la concentration d'une substance active par la loi de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)\ell C$, où $\varepsilon(\lambda)$ est appelé le coefficient d'extinction molaire et l'absorbance est définie par $A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$, avec I_0 l'intensité lumineuse mesurée avant la passage dans la solution et I celle mesurée après.

V -1. Méthode intégrale

On postule un ordre de réaction et on intègre la loi cinétique.

On exploite ensuite cette loi en traçant la fonction qui doit donner une droite, dont on cale les paramètres grâce aux données expérimentales. La régression linéaire effectuée doit donner une excellente corrélation pour être satisfaisante et valider l'hypothèse initiale faite sur l'ordre.

ORDRE	0	1	2
$v_r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} =$	k	$k[A]$	$k[A]^2$
Intégration	$[A]_t = [A]_0 - \alpha k t$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -\alpha k t$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t$
On trace	$[A]_t = f(t)$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = f(t)$	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$
Pente	$-\alpha k$	$k\alpha$	$k\alpha$

☞ Exercice 3 : Suivi par dosage redox

V -2. Méthode différentielle

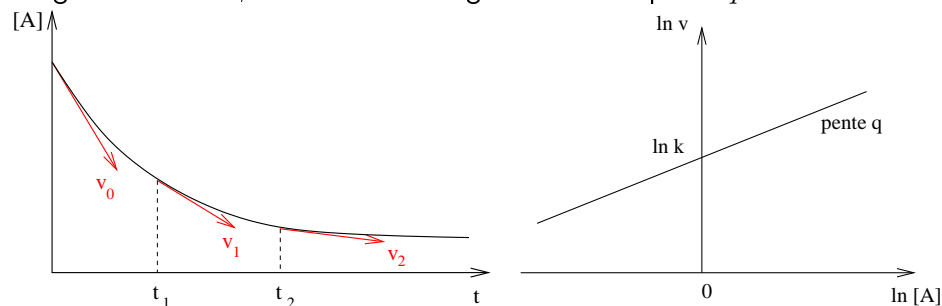
Si on n'a aucune idée préalable de l'ordre de la réaction, plutôt que de tester tous les ordres entiers possibles, on utilise la méthode de Van't Hoff, qui donne k et q , si on connaît la vitesse à tout instant.

On suppose toujours que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_r = k[A]^q$.

On a donc $\ln v_r(t) = \ln k + q \ln[A]_t$.

On trace le graphe $[A] = f(t)$, on en déduit la pente $v_r(t) = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$, et on trace alors $\ln v_r(t) = f(\ln[A])$.

Il s'agit d'une droite, d'ordonnée à l'origine $\ln k$ et de pente q .



V-3. Méthode des vitesses initiales

La vitesse à un temps t quelconque est souvent difficile à déterminer, et en général, il est plus facile de mesurer la pente à l'origine, c'est-à-dire, la *vitesse initiale*.

On réalise alors plusieurs expériences avec des concentrations initiales différentes $[A]_0$.

La vitesse initiale est donnée par $v_{r,0} = k[A]_0^{q_0}$, avec q_0 l'ordre initial de la réaction par rapport à A.

On a donc $\ln v_{r,0} = \ln k + q_0 \ln[A]_0$.

On trace alors $\ln v_{r,0} = f(\ln[A]_0)$, ce qui doit donner une droite de pente q_0 , l'ordre initial et d'ordonnée à l'origine $\ln k$, ce qui nous donne la constante de vitesse.

☞ Exercice 4 : Ordre initial d'une réaction

V-4. Méthode des temps de demi-réaction

Supposons toujours une réaction de type $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ avec une loi de vitesse $v = k[A]^q = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$.

★ Si $q = 1$, le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$, indépendant de $[A]_0 = a$.

★ Si $q = 2$, le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k a}$

★ Si $q \neq 1$ et $q \neq 2$, la loi de vitesse s'intègre en

$$-\frac{d[A]}{[A]^q} = \alpha k dt$$

$$\frac{1}{q-1} \left(\frac{1}{[A]^{q-1}} - \frac{1}{[A]_0^{q-1}} \right) = \alpha k t$$

On trouve alors le temps de demi-réaction : $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k(q-1)} \left(\frac{2^{q-1}}{a^{q-1}} - \frac{1}{a^{q-1}} \right)$,

c'est-à-dire $t_{1/2} = \frac{2^{q-1} - 1}{\alpha k(q-1)a^{q-1}}$

On a donc $\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{q-1} - 1}{k(q-1)} - (q-1) \ln a$.

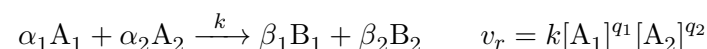
Pour différentes concentrations initiales a , on mesure $t_{1/2}$ et on trace $\ln t_{1/2}$ en fonction de $\ln a$. La pente donne l'ordre q et l'ordonnée à l'origine donne accès à la constante de vitesse k .

V-5. Technique de dégénérescence de l'ordre d'Ostwald

Les méthodes précédentes donnent l'ordre d'une réaction lorsqu'il n'y a qu'un seul constituant. S'il y a plusieurs constituants dont dépend la vitesse, elles donnent l'ordre global de la réaction.

Pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un constituant A_i , il suffit de l'isoler en mettant un large excès des autres réactifs.

Soit la réaction



Si on a un large excès de A_1 : $[A_1]_0 \gg [A_2]_0$, alors sa concentration va peu varier au cours du temps : $[A_1]_t \simeq [A_1]_0 = a_1$, et la loi de vitesse se simplifie alors en $v_r = k_{app}[A_2]^{q_2}$, avec $k_{app} = k a_1^{q_1}$.

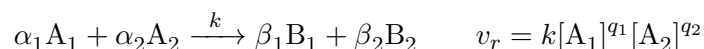
On détermine alors q_2 et k_{app} grâce à une des méthodes précédentes.

Ensuite, soit on utilise un excès de A_2 , ou bien, on peut recommencer, toujours avec un excès de A_1 , mais avec une autre concentration initiale, par exemple $[A_1]_0 = 2a_1$.

On mesure la nouvelle constante apparente $k'_{app} = (2a_1)^{q_1} k = 2^{q_1} k_{app}$. La comparaison avec k_{app} donne q_1 .

V-6. Méthode des proportions stœchiométriques

Considérons une réaction du type



Si on introduit les réactifs A_1 et A_2 en proportions stœchiométriques, c'est à dire

$$\frac{[A_1]_0}{\alpha_1} = \frac{[A_2]_0}{\alpha_2},$$

alors à tout instant, les concentrations des réactifs vérifient cette même relation de proportionnalité :

$$\begin{aligned} [A_1]_t &= [A_1]_0 - \alpha_1 \xi & [A_2]_t &= [A_2]_0 - \alpha_2 \xi \\ \frac{[A_1]_0 - \alpha_1 \xi}{\alpha_1} &= \frac{[A_1]_0}{\alpha_1} - \xi & \frac{[A_2]_0 - \alpha_2 \xi}{\alpha_2} &= \frac{[A_2]_0}{\alpha_2} - \xi \\ \frac{[A_1]_t}{\alpha_1} &= \frac{[A_2]_t}{\alpha_2} \\ [A_2]_t &= \frac{\alpha_2}{\alpha_1} [A_1]_t \end{aligned}$$

En reportant dans la loi de vitesse : $v_r = k \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{q_2} [A_1]^{q_1+q_2}$, on se ramène

donc à une méthode précédente pour déterminer $q_1 + q_2$ et $k_{app} = k \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{q_2}$.

Et si on étudie l'évolution de la vitesse en se ramenant à la concentration en A_2 , on trouve alors q_2 , et on en déduit finalement k .

Exercices

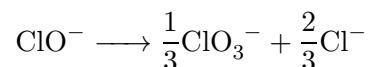
1 - Radioisotope de l'argent

L'isotope ^{110}Ag est radioactif avec une période (ou durée de demi-vie) de $T = 249$ jours. On note k la constante de vitesse (constante radioactive, parfois appelée λ), $N(t)$ le nombre de radionucléides à la date t et $N(0)$ le nombre initial de radionucléides.

- Établir l'expression de $N(t)$ en fonction de $N(0)$, k et t puis calculer la constante radioactive k en jour^{-1} .
- L'activité d'une source radioactive se mesure en becquerels (Bq), unité qui correspond au nombre de désintégrations par seconde. L'activité massique est souvent utilisée. Elle correspond à l'activité rapportée à l'unité de masse ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$). On donne $A(0) = 1,76\cdot 10^{14} \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$. Donner l'expression de l'activité $A(t)$ en fonction du temps t , de k et de $A(0)$.
- Calculer le temps (en jours) au bout duquel l'activité de l'échantillon est devenue égale à $A(t) = 5,00\cdot 10^{13} \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

2 - Dismutation des ions hypochlorite

En solution aqueuse, les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale :



La vitesse de réaction r , définie comme la vitesse de disparition des ions hypochlorite ClO^- suit une loi cinétique de second ordre, dont la constante de vitesse est notée k .

- Donner l'équation horaire de la concentration en ions hypochlorite.
- On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À $T = 343 \text{ K}$, la constante de vitesse de la solution est $k = 3,1\cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

Au bout de combien de temps, noté t_{30} , aura-t-on obtenu la disparition de 30 % des ions hypochlorite à cette température ?

- L'énergie d'activation de cette réaction au voisinage des températures considérées ici est $E_a = 47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Quel serait, à la température $T' = 363 \text{ K}$ le temps t'_{30} nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement de 30 % à partir de la même solution initiale ?

On donne $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3 - Suivi par dosage redox

La réaction $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ est suivie en prélevant des échantillons de 20 cm^3 , à l'instant t , qui seront dosés par un volume v de permanganate, en milieu acide, à $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On trouve :

$t \text{ (min)}$	0	5	10	20	30	40
$v \text{ (cm}^3\text{)}$	40	32	26	16,6	11	7

- Écrire l'action de MnO_4^- ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) sur l'eau oxygénée H_2O_2 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$).
- Montrer que ces données permettent d'interpréter une loi cinétique du premier ordre. Calculer k .

4 - Ordre initial d'une réaction

Pour la réaction $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2$, on a réalisé deux séries d'expériences à 25°C .

- On mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction avec une valeur constante de $[\text{I}^-]_0 = 3,45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des valeurs variables de $[\text{Fe}^{3+}]_0$.

$[\text{Fe}^{3+}]_0 \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	1,43	7,51	17,31	24,21
$v_0 \text{ (}\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	0,15	0,79	1,82	2,54

Déterminer l'ordre partiel par rapport à Fe^{3+} .

2. Cette fois-ci, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ est maintenu constant et c'est $[\text{I}^-]_0$ qui varie.

$[\text{I}^-]_0 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	3,45	8,31	11,82	14,11
$v_0 \text{ (} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0,15	0,87	1,75	2,52

Déterminer l'ordre partiel par rapport à I^- .

3. En déduire la loi de vitesse et calculer la valeur de la constante de vitesse.