

Correction du TD d'application



I Pour s'échauffer

I/A Énergie d'activation et constante de vitesse

- 1) Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données suivantes :

$T(K)$	750	800	850	900
$k(s^{-1})$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$	0,26

Réponse

On sait que $k(T) = Ae^{-\varepsilon_a/RT}$. Avec une succession de températures, on peut tracer $\ln(k(T)) = f(1/T)$ afin de vérifier la loi :

$$y = ax + b$$

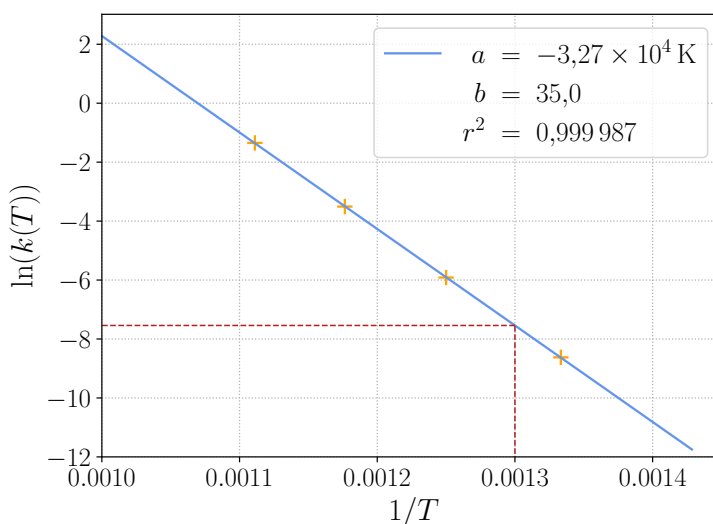
$$\ln(k(T)) \quad \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$$

$$\quad \quad -\frac{\varepsilon_a}{R} \quad \frac{1}{T} \quad \ln(A)$$

On trouve une régression de $r^2 = 0,99999$, avec $\ln A = 35,0$ et

$$-\frac{\varepsilon_a}{R} = -32,7 \times 10^3 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \boxed{\varepsilon_a = 2,7 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}$$



- 2) Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500°C ?

Réponse

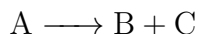
Avec la régression linéaire précédente, on doit trouver la valeur de $\ln(k)$ avec $T = 773 \text{ K}$, c'est-à-dire $1/T = 1,30 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$: par lecture graphique, on trouve $\ln(k) = -7,51$, d'où

$$\boxed{k(500^\circ\text{C}) = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$



I/B Utilisation du temps de demi-réaction

Soit la réaction



- 3) Déterminer son ordre sachant que lorsqu'on multiplie par 10 la concentration initiale de A, on divise le temps de demi-réaction par 10.

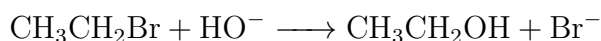
Réponse

D'après le cours, pour une réaction d'ordre 2 en A uniquement, on a $t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$ avec a le coefficient stœchiométrique du composé A. C'est la seule situation où augmenter la concentration baisse le temps de demi-réaction : l'ordre 0 a un $t_{1/2} \propto [A]_0$, et l'ordre 1 ne dépend pas de $[A]_0$: on a donc une **réaction d'ordre 2 en A**.



II Étude d'un mélange stœchiométrique

On étudie à 25 °C l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :



On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit c_0 la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de c_0 .

$c_0(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}(\text{min})$	1100	445	220	150	110

- 1) Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs.

Réponse

Si la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, cela veut dire qu'elle s'écrit

$$v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}][\text{HO}^-]$$

Leurs coefficients stœchiométriques sont égaux à -1, ce qui veut dire que chacun de ces réactifs a une concentration $c(t) = c_0 - x(t)$ à chaque instant ; ainsi

$$v = kc(t)^2$$

Cette réaction est équivalente à une réaction d'ordre 2 par rapport à un unique réactif, dont le temps de demi-réaction est

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

Pour vérifier que les données sont compatibles avec cette relation, on trace $\tau_{1/2} = f(1/c_0)$ en traçant

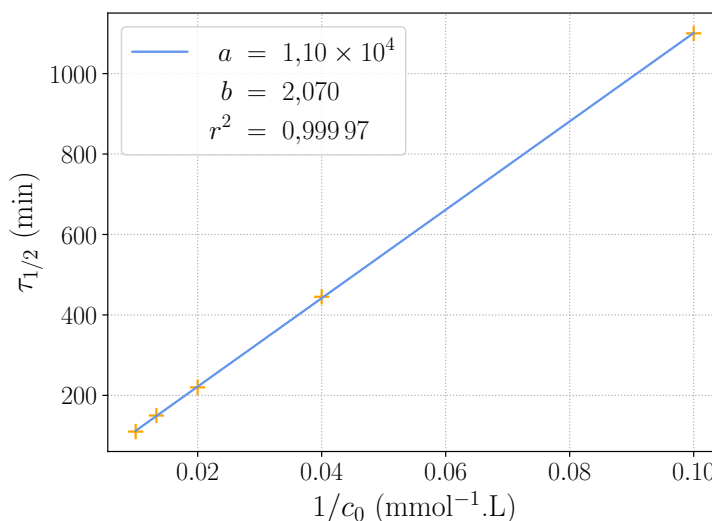
$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = t_{1/2} \\ a = 1/k \\ x = 1/c_0 \end{cases}$$

On trouve bien ici une droite avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,999\,97$, confirmant que l'**ordre global** est compatible avec 2.



Attention

Cette démarche ne prouve en rien que les ordres partiels sont chacun de 1 : ils pourraient être de $1/2$ et $3/2$ respectivement.



2) Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Réponse

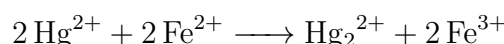
Comme déterminé dans la régression linéaire, le coefficient directeur de la droite est l'inverse de la constante de vitesse. On trouve donc

$$k = 9,10 \times 10^{-5} \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} = 9,10 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$



III Intérêt de la dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :



On suit deux expériences à 80°C par spectrophotométrie. On définit $\alpha = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$.

◇ **Expérience 1** : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$t(10^5 \text{ s})$	0,0	1,0	2,0	3,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,500	0,333	0,250	0,000

◇ **Expérience 2** : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$t(10^5 \text{ s})$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	∞
$\alpha(t)$	1,000	0,585	0,348	0,205	0,122	0,000

1) On considère que la réaction est d'ordre partiel p par rapport à Fe^{2+} et q par rapport à Hg^{2+} . Écrire l'expression de la vitesse de réaction.

Réponse

Par définition,

$$v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$$



- 2) Déterminer l'ordre global de la réaction à l'aide de l'expérience 1.

Réponse

Avec les proportions stœchiométriques, on a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]$, et par définition de α on a $[\text{Hg}^{2+}] = \alpha[\text{Hg}^{2+}]_0$. Ainsi,

$$v = k (\alpha[\text{Hg}^{2+}]_0)^{p+q} \Leftrightarrow v = k' \alpha^{p+q}$$

avec $k' = k[\text{Hg}^{2+}]_0^{p+q}$. On remarque que α évolue de manière inversement proportionnelle au temps, ce qui correspond à une cinétique d'ordre 2 (par méthode intégrale). On a donc

$$\boxed{p + q = 2}$$



- 3) Déterminer q à l'aide de l'expérience 2. En déduire p .

Réponse

Avec un large excès d'ions fer II, on se place dans l'approximation de la dégénérescence de l'ordre, c'est-à-dire que $\forall t \quad [\text{Fe}^{2+}] \approx [\text{Fe}^{2+}]_0$. Ainsi,

$$v = k_{\text{app}} (\alpha[\text{Hg}^{2+}]_0)^q \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{Fe}^{2+}]_0^p$$

Étant donné que $p + q = 2$, ni l'un ni l'autre ne peut être plus grand que 2. De plus, si $p = 0$, alors $k_{\text{app}} = k$ et la cinétique n'aurait pas changé : on suppose donc que $p = 1 = q$ et on teste cette hypothèse avec les données de l'expérience 2. Pour cela, on écrit la relation entre la vitesse de la réaction et la concentration en ions mercure et on exprime la solution de l'équation différentielle obtenue :

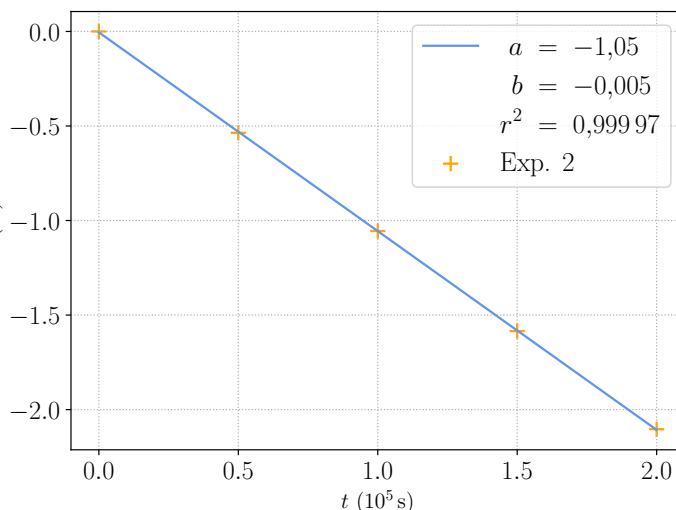
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Hg}^{2+}] \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]_0 e^{-2k_{\text{app}} t}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\alpha = e^{-2k_{\text{app}} t}}$$

On vérifie cette hypothèse en traçant $\ln \alpha = f(t)$, soit en faisant la régression linéaire

$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = \alpha \\ a = -2k_{\text{app}} \\ x = t \end{cases}$$

On trouve ici aussi une droite avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,99997$, confirmant que l'ordre partiel en mercure est compatible avec 1 : $\boxed{q = 1}$. Comme $p + q = 2$, on a forcément $\boxed{p = 1}$.



4) Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Réponse

On obtient la constante de vitesse grâce à la pente de la régression linéaire :

$$-2k_{\text{app}} = -2k[\text{Fe}^{2+}]_0 \Leftrightarrow k = \frac{2k_{\text{app}}}{2[\text{Fe}^{2+}]_0} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 2k_{\text{app}} = 1,051 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } k = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$$

