

# Correction du TD

## I Pour s'échauffer

### 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

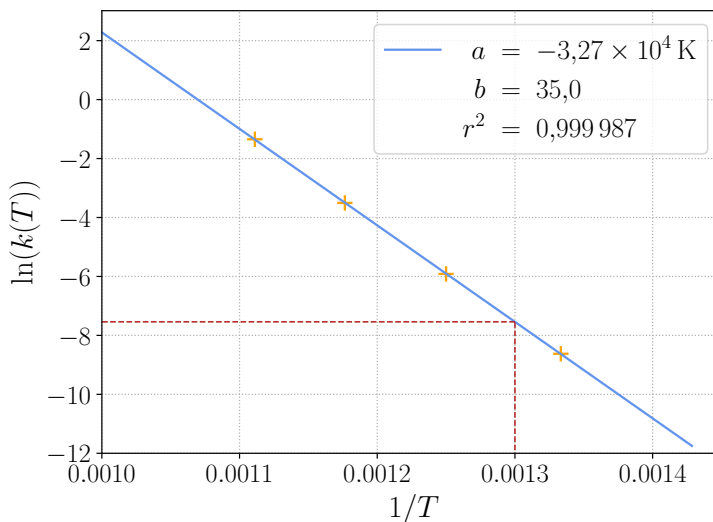
On sait que  $k(T) = Ae^{-E_a/RT}$ . Avec une succession de températures, on peut tracer  $\ln(k(T)) = f(1/T)$  afin de vérifier la loi :

$$\ln(k(T)) = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

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

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

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



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

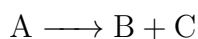
### Réponse

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

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

### 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**


---

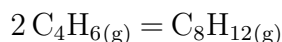
D'après le cours, pour une réaction d'ordre 2 en A uniquement, on a  $t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$  avec  $a$  le coefficient stoechiométrique du composé A. C'est la seule situation où augmenter la concentration baisse le temps de demi-réaction : l'ordre 0 a un  $t_{1/2} \propto [A]_0$ , et l'ordre 1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



## II Utilisation de la méthode intégrale

---

À température élevée et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène se dimérise en 4-vinylcyclohexène suivant la réaction totale d'équation



Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume  $V$  constant, maintenu à température constante  $T = 326 \text{ K}$ . On mesure alors la pression partielle en butadiène  $p_B$  dans le récipient en fonction du temps :

$t(\text{min})$	0	3,25	8,02	12,18	17,3	24,55	33,0	43,0	55,08	68,05	90,1	119
$p_B(\text{bar})$	0,843	0,807	0,756	0,715	0,670	0,615	0,565	0,520	0,465	0,423	0,366	0,311

- 1) Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale  $p_B$  et de la température  $T$  suffit pour calculer la concentration initiale  $c_B$  en buta-1,3-diène.

---

**Réponse**


---

On utilise la loi du gaz parfait :

$$\frac{n_B}{V} = \frac{p_B}{RT} \Leftrightarrow \boxed{c_B = \frac{p_{B,0}}{RT}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} p_{B,0} = 0,843 \text{ bar} = 8,43 \times 10^{-4} \text{ Pa} \\ R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ T = 326 \text{ K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{c_B = 31,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \Leftrightarrow \boxed{c_B = 31,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Faites bien attention aux unités utilisées dans l'application numérique, qui viennent ici de celles de l'équation d'état des gaz parfait.



- 2) Montrer que les résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2. Déterminer alors la constante de vitesse à cette température.

---

**Réponse**


---

Faisons l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 2. Pour simplifier les écritures, notons  $X = \text{C}_4\text{H}_6$ . Une loi de vitesse d'ordre 2 en X signifie qu'elle s'écrit

$$v = k[X]^2 \quad \text{mais on a aussi} \quad v = -\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt}$$

grâce au lien entre vitesse de disparition d'un réactif et vitesse d'une réaction. Comme dans le cours, cela se traduit par

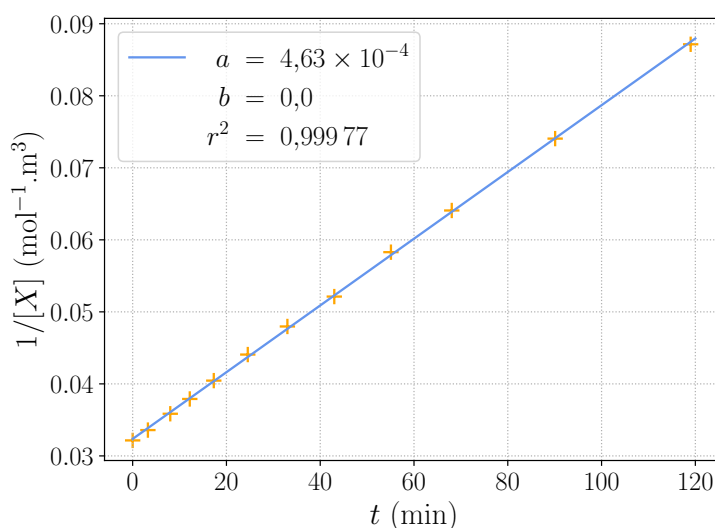
$$-\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt} = k[X]^2 \Leftrightarrow \frac{d[X]}{[X]^2} = -2kdt \Leftrightarrow -\frac{1}{[X]} = -2kt + K$$

en primitivant de part et d'autre. On trouve  $K$  par la condition initiale :  $[X](t=0) = c_{B,0}$ . On a donc  $K = -1/c_{B,0}$  et finalement

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{c_{B,0}} + 2kt$$

Pour vérifier cet ordre 2, il suffit donc de tracer

$$y = ax + b \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = \frac{1}{[X]} \\ [X] = \frac{p_B}{RT} \\ a = 2k \\ x = t \\ b = \frac{1}{c_{B,0}} \end{cases}$$



On observe que la régression passe bien par tous les points, et on trouve également  $r^2 = 0,9997$ , validant l'ordre 2. Le coefficient directeur valant  $2k$ , on trouve finalement

$$k = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 2,32 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

- 3) Déterminer le temps de demi-réaction du système précédent.

### Réponse

Pour un système d'ordre 2, on a  $t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$  avec  $a$  le coefficient stœchiométrique arithmétique de l'élément A. Ici, le coefficient stœchiométrique du butadiène est 2, et on a donc

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kc_{B,0}} \Leftrightarrow t_{1/2} = 70,0 \text{ min}$$

- 4) On admet souvent qu'une réaction est pratiquement terminée lorsque au moins 99% du réactif limitant a été consommé. Déterminer la durée d'évolution du système précédent ; exprimer cette durée en fonction du temps de demi-réaction.

### Réponse

On cherche donc  $t_{99}$  tel qu'il ne reste que 1% de  $c_{B,0}$ , c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} [X](t = t_{99}) &= \frac{1}{100} c_{B,0} \Leftrightarrow \frac{100}{c_{B,0}} = \frac{1}{c_{B,0}} + 2kt_{99} \Leftrightarrow t_{99} = \frac{1}{2k} \times \frac{99}{c_{B,0}} \\ \Leftrightarrow t_{99} &= 99t_{1/2} \quad \text{donc} \quad t_{99} = 6930 \text{ min} = 115,5 \text{ h} = 4,8125 \text{ jours} \end{aligned}$$

### III Utilisation de la méthode différentielle

La réaction étudiée est l'oxydation des ions iodure par les ions ferriques Fe(III). Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les couples  $I_2/I^-$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , toutes les espèces étant dissoutes dans l'eau.

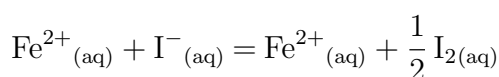
- 1) Écrire l'équation-bilan de l'oxydation des ions iodure par les ions fer (III), en affectant les espèces du fer du nombre stœchiométrique 1. Si la concentration d'ions iodure passe de  $c_0$  à  $c_0 - x$  entre 0 et  $t$ , comment définit-on par rapport à  $x$  la vitesse volumique de la réaction ?

**Réponse**



Même sans connaître le principe de l'oxydo-réduction, la réaction étudiée met en contact les ions iodure, donc  $I^-$ , et les ions fer III, donc  $Fe^{3+}$ . Par déduction les produits sont les autres composés cités, c'est-à-dire  $I_2$  et  $Fe^{2+}$ . La manière la plus simple de l'équilibrer serait avec des nombres entiers et notamment 2 devant chaque élément sauf  $I_2$ , mais on nous demande de l'écrire avec un nombre stœchiométrique de 1 devant les espèces du fer.

En tant qu'équation-bilan et donc qu'équation, il suffit de diviser chaque côté par 2 pour obtenir :



Il n'est en effet pas choquant d'avoir des coefficients stœchiométriques qui ne sont pas entiers dans une équation-bilan.



Avec le cours, on sait que

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$$

pour  $X_i$  un élément de l'équation-bilan

$$0 = \sum_i \nu_i X_i$$



Si on veut exprimer  $v$  en fonction de la concentration en ions iodure, on a donc

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{dc_0 - x}{dt} \Leftrightarrow \boxed{v = \frac{dx}{dt}}$$

étant donné que  $c_0$  est une constante.



- 2) On suppose une cinétique avec ordre, de constante de vitesse  $k$  ; on note  $a$  l'ordre partiel par rapport aux ions fer (III) et  $b$  l'ordre partiel par rapport aux ions iodure. Comment s'écrit la vitesse  $v$  ? Quelle est alors l'unité usuelle de  $k$  (au besoin en fonction de  $a$  et de  $b$ ) ?

**Réponse**

Dans le cours, on a



Une réaction  $aA + bB = cC + dD$  a une loi de vitesse admettant un ordre si elle s'écrit

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

avec  $\alpha$  l'ordre partiel par rapport au réactif A et  $\beta$  l'ordre partiel par rapport au réactif B.



Ici, les réactifs sont les ions fer III et les ions iodure, donc la vitesse s'écrirait donc

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{I}^-]^b$$



On trouve l'unité de  $k$  en étudiant celles des termes en jeu dans l'équation :

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = [k] \times (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{a+b}$$

donc la dimension de  $k$  est  $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-a-b} \text{s}^{-1}$ .



- 3) À la date  $t$  après le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique, on prélève à la pipette 5 mL de solution et on dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité d'iode formée. Justifier l'intérêt cinétique de cette dilution.

#### Réponse

Dans la dernière partie du cours, nous avons introduit le concept du dosage par titrage, et exposé la nécessité de **ralentir la réaction** pour qu'un volume de solution prélevé à un instant  $t$  mais dosé par méthode chimique à un instant ultérieur ait une évolution négligeable entre ces deux instants : cette pratique s'appelle la **trempe chimique**, et une des manières de réaliser une trempe chimique est de fortement diluer la solution prélevée. En effet, la vitesse étant liée à la concentration en les réactifs (pour une réaction admettant un ordre), on peut « geler » l'état de la réaction en augmentant le volume du solvant et donc en réduisant la concentration des éléments.

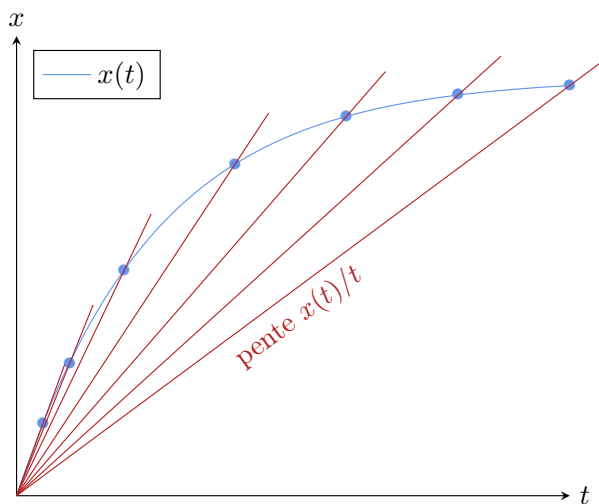


- 4) Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous,  $x$  se rapportant à la quantité d'ions iodure qui ont été oxydés dans le milieu réactionnel à la date du prélèvement.

$t(\text{s})$	60	120	180	240	300
$x(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	13	25	36	46	55

Que représente la grandeur  $x(t)/t$ ? Pourquoi diminue-t-elle en cours de réaction? Représenter graphiquement cette grandeur en fonction de  $t$  à partir du tableau ci-dessus, avec en abscisse  $t \in (0 ; 300) \text{ s}$ ; en déduire une estimation de la valeur initiale  $\left. \frac{dx}{dt} \right|_0$ .

#### Réponse



On peut commencer par remarquer que  $x(t)/t$  a la dimension d'une vitesse de réaction, en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Il faut ensuite remarquer que  $x(t)/t = (x(t) - x(0))/(t - 0)$  avec un avancement nul à  $t = 0$  ; si  $t$  est suffisamment petit, on a donc

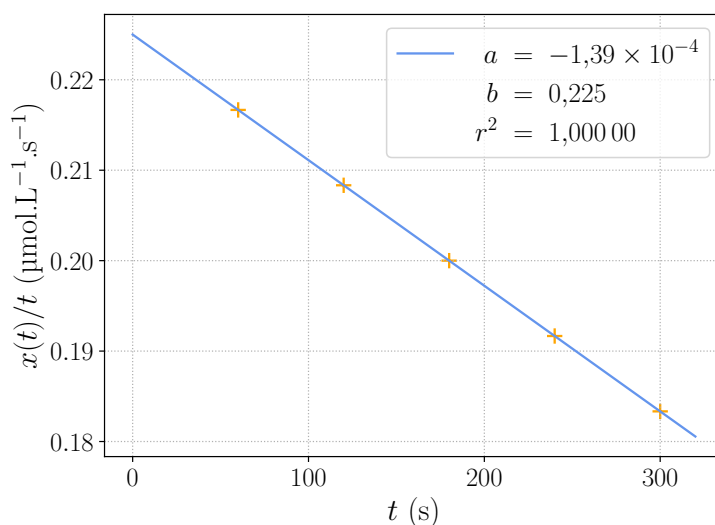
$$\frac{x(t)}{t} \approx \left. \frac{dx}{dt} \right|_0$$

et ainsi  $x(t)/t$  est une approximation de la vitesse de la réaction ; c'est ce qu'on appelle l'approximation de la tangente par la sécante. En faisant la régression linéaire jusqu'en 0, on trouvera bien la vitesse en 0.

On réalise cette régression avec  $y = x(t)/t$ ,  $x = t$  et  $b = v_0$ , pour obtenir le résultat suivant :

On trouve alors, grâce à l'ordonnée à l'origine,

$$v_0 = 2,25 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



- 5) Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de  $\left. \frac{dx}{dt} \right|_0$  pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

$c_0 = [\text{I}^-]_0$	$(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	2	2	2	6	6	8
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	$(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	2	4	8	2	4	8
$\left. \frac{dx}{dt} \right _0$	$(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	5,7	11,1	22,5	52	99	354

En déduire les valeurs de  $a$  et  $b$ , supposées entières.

### Réponse

Pour déterminer les valeurs de  $a$  et  $b$ , il faut utiliser des expériences dans lesquelles l'une des deux concentrations est fixe alors que l'autre non : ça revient au même principe que la dégénérescence de l'ordre.

Ici, dans les expériences 1, 2 et 3 par exemple, on a  $[\text{I}^-]_0 = \text{cte}$ . Dans ce cas, à chaque fois on a

$$\begin{aligned} v_{0,1} &= k[\text{Fe}^{3+}]_{0,1}^a [\text{I}^-]_0^b \\ v_{0,2} &= k[\text{Fe}^{3+}]_{0,2}^a [\text{I}^-]_0^b \\ v_{0,3} &= k[\text{Fe}^{3+}]_{0,3}^a [\text{I}^-]_0^b \end{aligned}$$

et  $v_0$  ne dépend que de la concentration en ions fer III. Comme on cherche des ordres partiels entiers, on en déduit qu'il suffit d'étudier comment varie  $v_0$  à une modification simple de la concentration initiale en ions fer III pour déduire l'ordre : ici par exemple, en multipliant par 2 cette concentration initiale, la vitesse est multipliée par environ 2 à chaque fois. Le seul ordre partiel  $a$  permettant cette relation est bien évidemment un ordre partiel égal à 1 : on en déduit  $a = 1$ .

De même, avec des expériences où la concentration initiale en ions fer III est fixe, par exemple pour les 1 et 4, on a une variation de  $v_0$  dépendante uniquement de la concentration initiale en ions iodure. Or, on remarque cette fois que multiplier par 3 cette concentration multiplie par 9 la vitesse initiale : le seul ordre partiel entier qui permet que  $3^b = 9$  est bien évidemment 2, et on en déduit  $b = 2$ .

- 6) Déterminer la constante de vitesse  $k$  définie à la question 2) ; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.

### Réponse

On pourrait mesurer  $k$  en prenant  $v_0/([Fe^{3+}]_0 \times [I^-]_0^2)$  à chaque fois et en faisant la moyenne, mais pour avoir la meilleure estimation avec ces données la régression linéaire est plus efficace : les éventuelles variabilités de mesure se combinent toutes ensemble pour avoir une estimation combinée dépendante, plutôt qu'une estimation moyennée où les valeurs sont supposées indépendantes. Ainsi, on trace

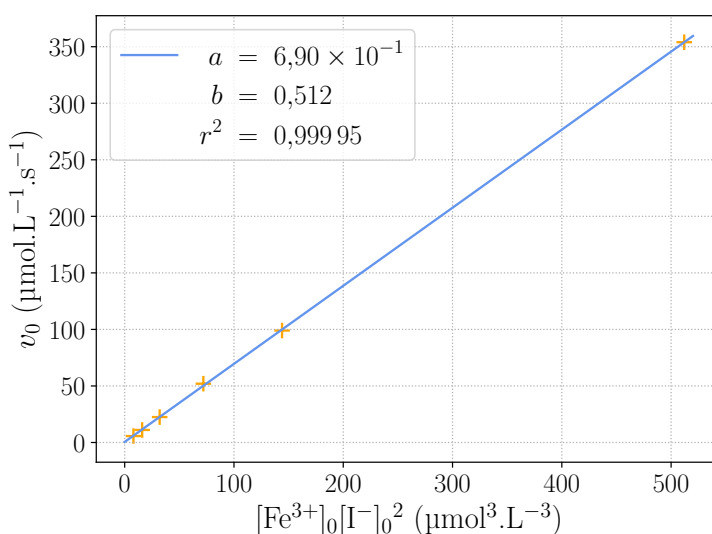
$$v_0 = f([Fe^{3+}]_0 \times [I^-]_0^2)$$

dont le coefficient directeur sera  $k$ .

On trouve alors

$$k = 6,90 \times 10^{-1} \mu\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{k = 6,90 \times 10^{11} \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$



- 7) Dans l'hypothèse d'un état initial ne contenant que les deux réactifs à la même concentration  $c_0$ , établir la relation littérale donnant  $x(t)$  sous la forme :

$$\text{« expression en } (x, c_0) = \text{expression en } (k, t) \text{ »}$$

En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction  $\tau$  et la concentration  $c_0$ .

### Réponse



Les conditions de cette question sont celles des proportions stœchiométriques introduites dans le cours : en effet, comme les deux réactifs ont le même coefficient stœchiométrique, leurs deux concentrations à un instant  $t$  valent  $c_0 - x$ . Ainsi, la vitesse de réaction s'écrit

$$v = k(c_0 - x)(c_0 - x)^2 = k(c_0 - x)^3 = \frac{dx}{dt}$$



en la reliant à la question 1). Comme pour l'ordre 2, on résout cette équation en séparant les différentielles :

$$\frac{dx}{(c_0 - x)^3} = k dt \quad (3.1)$$



On doit, de cette équation, en trouver une primitive. Pour effectuer ce raisonnement, il est plus simple de partir d'une forme simple à dériver qui donnerait celle à gauche du signe égal. Or, on sait que pour  $u$  une fonction,

$$(u^\alpha)' = \alpha u' u^{\alpha-1}$$

Donc si  $\alpha = -2$ , on aura  $u^{-3}$  en dérivant, ce qui correspond à notre équation à nous. Cependant, il faut faire attention aux constantes et signes  $\pm$  dans de telles situations : calculons la dérivée en entier.

$$(u^{-2})' = -2u' u^{-3}$$

Soit

$$\begin{array}{ccc} u : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+ & & du : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+ \\ x \mapsto c_0 - x & \Rightarrow & x \mapsto -dx \end{array}$$

On a donc

$$d((c_0 - x)^{-2}) = -2(-dx)(c_0 - x)^{-3}$$

Et en prenant la primitive de chaque côté,

$$\int d((c_0 - x)^{-2}) = \int -2(-dx)(c_0 - x)^{-3}$$



On peut donc résoudre l'équation différentielle 3.1 par intégration, pour obtenir

$$\frac{1}{(c_0 - x)^2} = 2kt + K \quad \text{et} \quad \frac{1}{c_0^2} = K \quad \text{donc} \quad \boxed{\frac{1}{(c_0 - x)^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt}$$



Or, par définition, le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel l'avancement est à la moitié de sa valeur finale, c'est-à-dire  $x(\tau) = x_f/2$ .



Ici, on trouve donc

$$x(\tau) = \frac{c_0}{2} \Leftrightarrow \frac{1}{(c_0 - \frac{c_0}{2})^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k\tau \Leftrightarrow \frac{4}{c_0^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k\tau$$





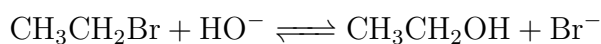
Soit finalement

$$\tau = \frac{3}{2kc_0^2}$$



## IV 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  $c(t) = c_0 - \xi(t)$  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

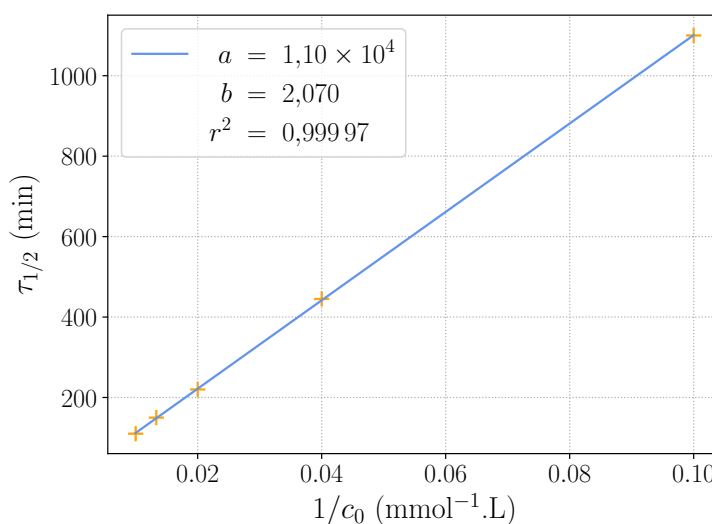
$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = \tau_{1/2} \\ a = 1/k \\ x = 1/c_0 \end{cases}$$

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

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



## V Méthode des vitesses initiales

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25 °C, où l'on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales  $[\text{A}]_0$  en cyclohexène et  $[\text{B}]_0$  en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Le volume du mélange est constant et égal à 1 L. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Expérience	1	2	3	4
$[\text{A}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,470	0,470	0,470	0,313
$[\text{B}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,235	0,328	0,448	0,448
$v_0 \text{ (} 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	15,7	30,6	57,1	38,0

- 1) On désigne par  $p$  et  $q$  les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène (A) et au chlorure d'hydrogène (B). Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de  $p$  et  $q$ .

**Réponse**

Par définition,

$$v_0 = k[\text{A}]_0^p [\text{B}]_0^q$$



- 2) Déterminer  $p$ .

**Réponse**

Comme dans l'exercice III, il suffit de trouver deux expériences où  $[\text{B}]_0$  est constante pour voir comment  $v_0$  varie par multiplication de  $[\text{A}]_0$ . Ici, dans les expériences 3 et 4,  $[\text{B}]_0 = 0,448 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On a donc

$$\begin{aligned} \begin{cases} v_{0,3} = k[\text{B}]_0^q \times [\text{A}]_{0,3}^p \\ v_{0,4} = k[\text{B}]_0^q \times [\text{A}]_{0,4}^p \end{cases} &\Leftrightarrow \frac{v_{0,3}}{v_{0,4}} = \left( \frac{[\text{A}]_{0,3}}{[\text{A}]_{0,4}} \right)^p \\ &\Leftrightarrow p = \frac{\ln(v_{0,3}/v_{0,4})}{\ln([\text{A}]_{0,3}/[\text{A}]_{0,4})} \\ \text{A.N. : } &\boxed{p \approx 1} \end{aligned}$$

On en conclut que  $\boxed{p = 1}$ , en supposant l'ordre entier.



- 3) Détermine  $q$ ; en déduire l'ordre global de la réaction.

**Réponse**

On fait de même avec les expériences 1 et 2 par exemple, où cette fois c'est  $[A]_0$  qui est constante. On trouve alors

$$q = \frac{\ln(v_{0,1}/v_{0,2})}{\ln([B]_{0,1}/[B]_{0,2})}$$

A.N. :  $q \approx 2$

On en conclut que  $q = 2$ , en supposant l'ordre entier. L'ordre global, défini par  $p + q$ , est donc  $p + q = 3$ .



- 4) Calculer la constante cinétique de la réaction.

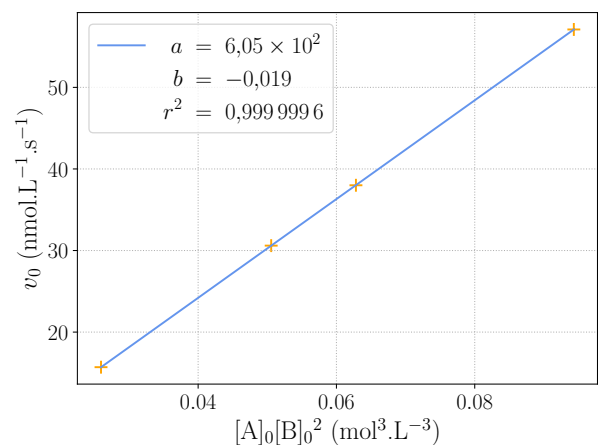
**Réponse**

Pour plus de précision, on peut tracer une régression linéaire de  $v_0 = f([A]_0[B]_0^2)$  avec

$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = v_0 \\ a = k \\ x = [A]_0[B]_0^2 \end{cases}$$

On trouve bien ici une droite avec un coefficient de corrélation  $r^2 = 0,999\,97$ , confirmant que l'**ordre global** est compatible avec 3. Le coefficient directeur donne directement  $k$ , et on a

$$k = 6,05 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



- 5) Dans le cas d'un mélange stœchiométrique en A et B, déterminer la loi de vitesse de la réaction en fonction de  $[A]$ . En déduire l'équation différentielle satisfaite par  $[A](t)$ .

**Réponse**

Si le mélange est stœchiométrique, cela veut dire que les concentrations des réactifs sont égales à chaque instant, soit  $[A] = [B]$ . Ainsi, la loi de vitesse serait

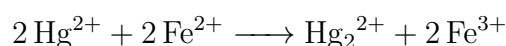
$$v = k[A]^3 = -\frac{d[A]}{dt}$$

Celle-ci pourrait se résoudre en séparant les différentielles : cf. exercice III.



## VI 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	$\infty$
$\alpha(t)$	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	$\infty$
$\alpha(t)$	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  $\text{Fe}^{2+}$  et  $q$  par rapport à  $\text{Hg}^{2+}$ . 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  $\alpha$  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  $\alpha$  évolue de manière inversement proportionnelle au temps, ce qui correspond à une cinétique d'ordre 2 (par méthode intégrale). On a donc

$$p + q = 2$$



- 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 :

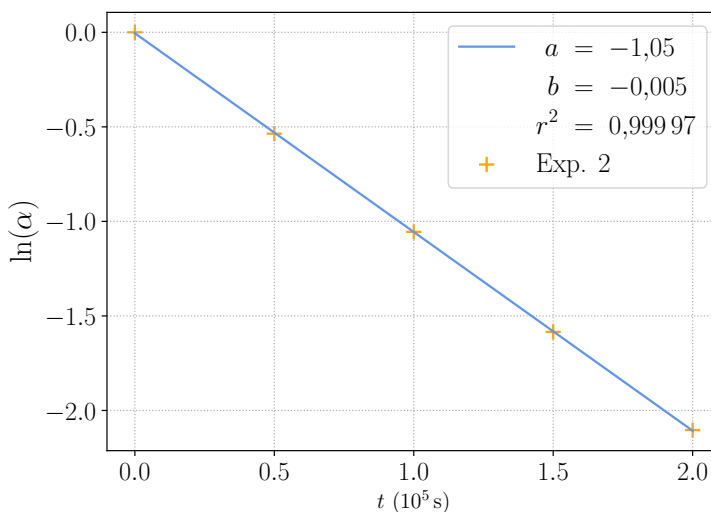
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Hg}^{2+}] \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]_0 e^{-2k_{\text{app}}t}$$

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

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  $r^2 = 0,999\,97$ , confirmant que l'ordre partiel en mercure est compatible avec 1 :  $q = 1$ . Comme  $p + q = 2$ , on a forcément  $p = 1$ .



4) Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

### Réponse

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

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

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

