

## Correction du TD

## I Pour s'échauffer

## A Énergie d'activation

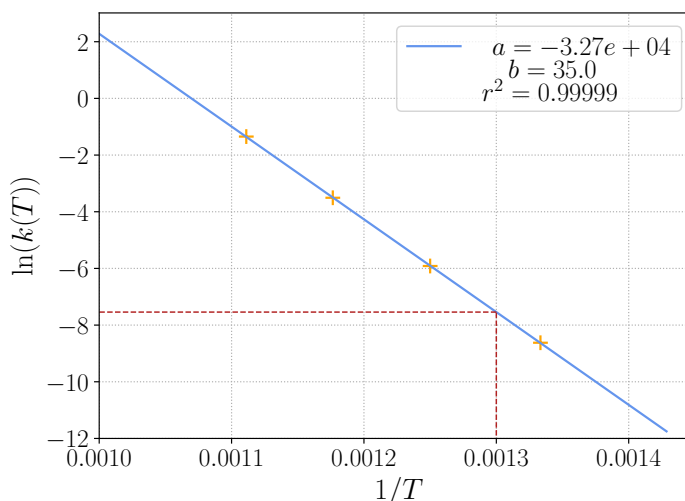
- 1) On sait que  $k(T) = Ae^{-E_a/RT}$ . Avec une succession de températures, on peut tracer  $\ln(k(T)) = f(1/T)$  afin de vérifier la loi :

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

On trouve une régression de  $r^2 = 0,999\,99$ , avec  $\ln A = 35,0$  et

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

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



- 2) 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

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

## B Temps de demi-réaction

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 Méthode intégrale

- 1) On utilise la loi du gaz parfait :

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

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

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

- 2) 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

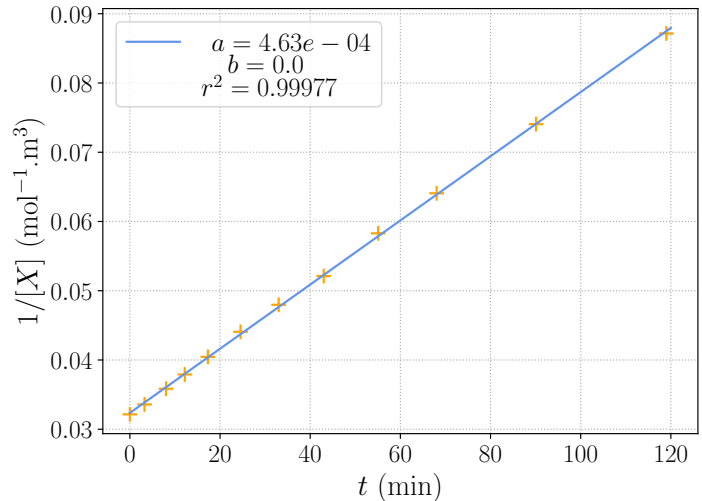
$$-\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt} = k[X]^2 \Leftrightarrow \frac{d[X]}{[X]^2} = -2k dt \Leftrightarrow -\frac{1}{[X]} = -2kt + K$$

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

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

- 3) 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 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

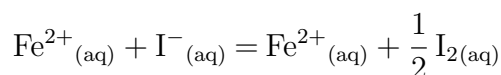
1)

Données

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 :

Résultat



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

Outil

Avec le cours, on sait que

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[\text{X}_i]}{dt}$$

pour  $\text{X}_i$  un élément de l'équation-bilan

$$0 = \sum_i \nu_i \text{X}_i$$

Application

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

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

étant donné que  $c_0$  est une constante.

2) Dans le cours, on a

Outil

Une réaction  $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$  a une loi de vitesse admettant un ordre si elle s'écrit

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

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

Résultat

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

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

Application

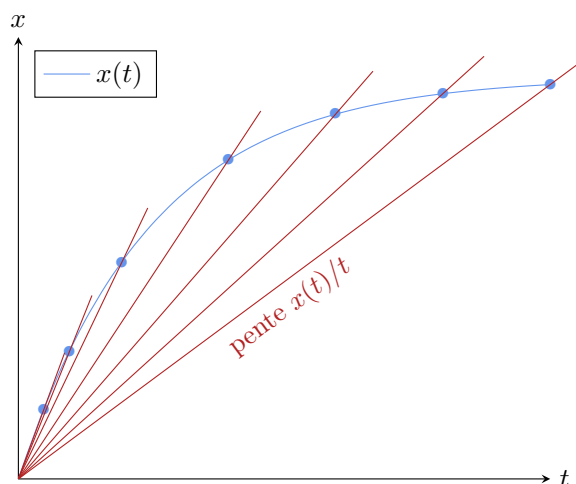
On trouve l'unité de  $k$  en étudiant celles des termes en jeu dans l'équation :

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

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

3) 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)



On peut commencer par remarquer que  $x(t)/t$  a la dimension d'une vitesse de réaction, en  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ . 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

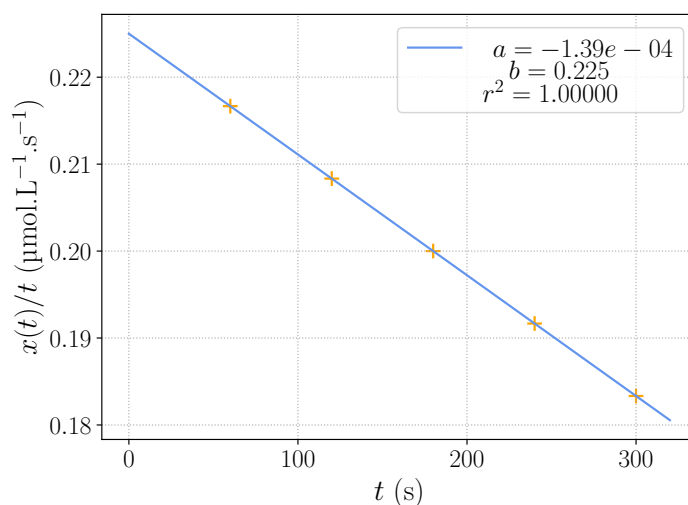
$$\frac{x(t)}{t} \approx \left. \frac{dx}{dt} \right|_0$$

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,

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



- 5) 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

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

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

$$v_{0,3} = k[\text{Fe}^{3+}]_{0,3}^a [\text{I}^-]_0^b$$

et  $v_0$  ne dépend que de la concentration en ions fer III. Comme on cherche des ordres partiels entier, 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) On pourrait mesurer  $k$  en prenant  $v_0/([\text{Fe}^{3+}]_0 \times [\text{I}^-]_0^2)$  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

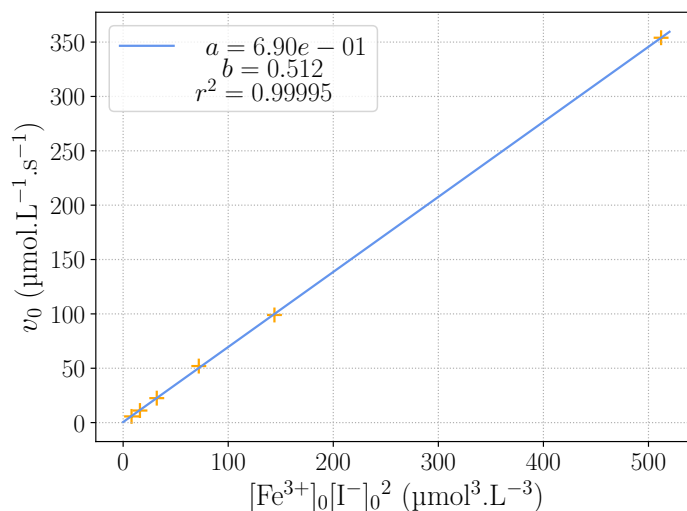
$$v_0 = f([Fe^{3+}]_0 \times [I^-]_0^2)$$

dont le coefficient directeur sera  $k$ .

On trouve alors

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

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



7)

Données

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

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

Calcul

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

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

Outil

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,

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

Résultat

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

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

Définition

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  $x(\tau) = x_f/2$ .

Calcul

Ici, on trouve donc

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

Résultat

Soit finalement

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

## IV Étude d'un mélange stœchiométrique

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



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

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

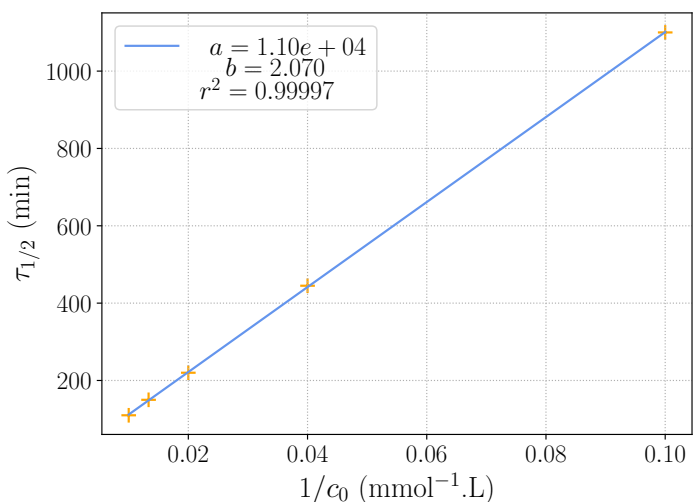
Pour vérifier que les données sont compatibles avec cette relation, on trace  $\tau_{1/2} = f(1/c_0)$  en traçant

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

On trouve bien ici une droite avec un coefficient de corrélation  $r^2 = 0,99997$ , 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) Comme déterminé dans la régression linéaire, le coefficient directeur de la droite est l'inverse de la constante de vitesse. On trouve donc

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

## V Méthode des vitesses initiales

- 1) Par définition,

$$v_0 = k[A]_0^p[B]_0^q$$

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

$$\begin{cases} v_{0,3} = k[B]_0^q \times [A]_{0,3}^p \\ v_{0,4} = k[B]_0^q \times [A]_{0,4}^p \end{cases} \Leftrightarrow \frac{v_{0,3}}{v_{0,4}} = \left( \frac{[A]_{0,3}}{[A]_{0,4}} \right)^p$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{\ln(v_{0,3}/v_{0,4})}{\ln([A]_{0,3}/[A]_{0,4})}$$

$$\text{A.N. : } p \approx 1$$

On en conclut que  $p = 1$ , en supposant l'ordre entier.

- 3) 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

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

$$\text{A.N. : } q \approx 2$$

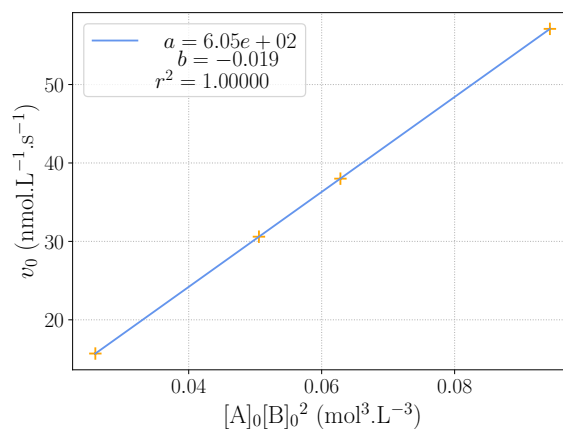
On en conclut que  $q = 2$ , en supposant l'ordre entier. L'ordre global, défini par  $p + q$ , est donc  $p + q = 3$ .

- 4) 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  $r^2 = 0,99997$ , confirmant que l'**ordre global** est compatible avec 3. Le coefficient directeur donne directement  $k$ , et on a

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



- 5) 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

1) Par définition,

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

2) 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) 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 :

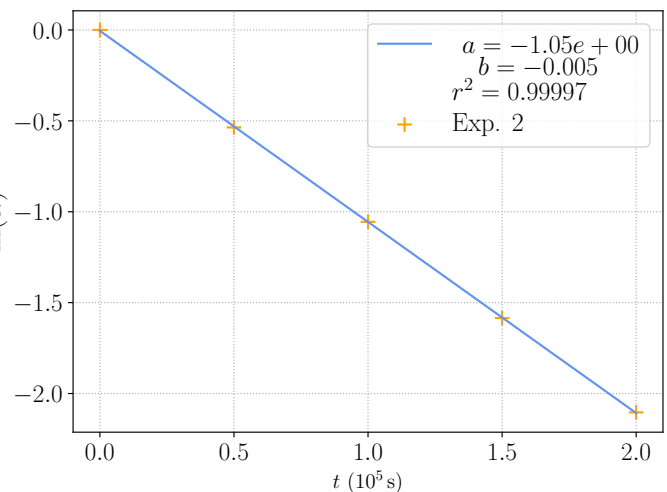
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Hg}^{2+}] \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]_0 e^{-2k_{\text{app}}t}$$

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

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 :  $q = 1$ . Comme  $p + q = 2$ , on a forcément  $p = 1$ .



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

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

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