

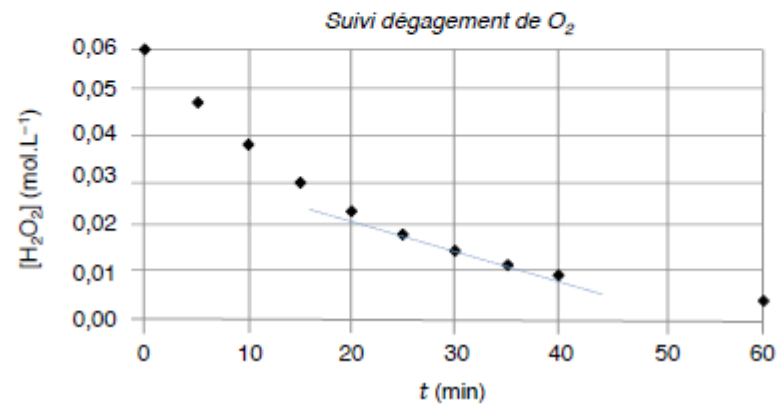
Elements de correction TD cinétique

Séance 9 exercice 1

• 3)

3) Les résultats de l'expérience sont indiqués dans le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
V_{O_2} (L)	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,5	0,54	0,59	0,61	0,68
C (mol.L ⁻¹)	0,06	0,0467	0,0375	0,030	0,0233	0,0183	0,0150	0,0108	0,0092	0,0033

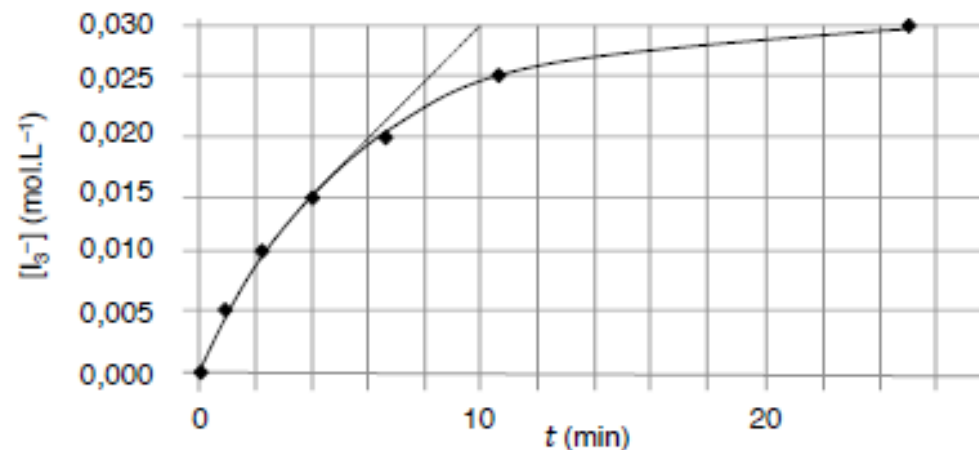


Séance 9 exercice 2

- 5)

5) Le nombre de moles d'ions I_3^- produites aux instants t_i où le retour de la coloration est observé est défini par : $(n_{I_3^-})_i = 0,0005 \times i$, d'où $[I_3^-]_{t_i} = \frac{0,0005 \times i}{V_{\text{total}}} = \frac{0,0005 \times i}{0,1}$ soit $[I_3^-]_{t_i} = 0,005 \times i$. On en déduit les valeurs et la courbe $[I_3^-] = f(t)$ suivantes :

t (min)	0,9	2,2	4,0	6,8	10,5	25
$[I_3^-]$ (mol.L ⁻¹)	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030



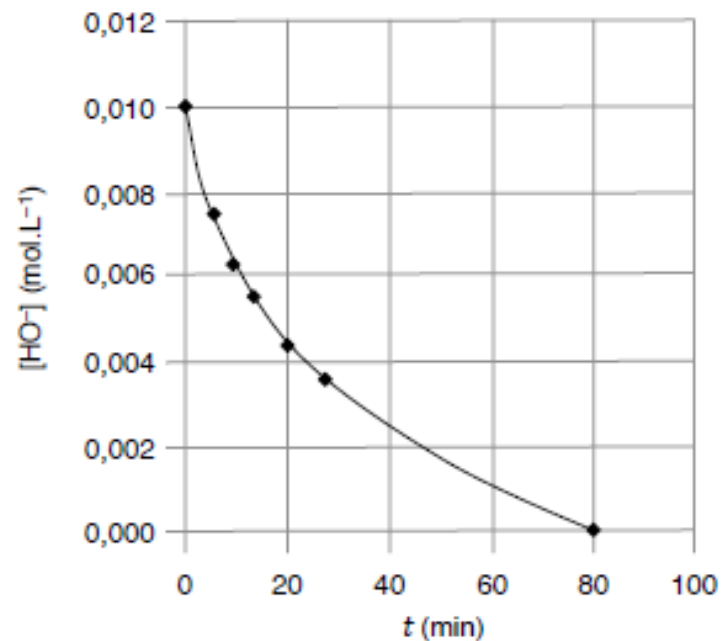
Séance 10 exercice 2

Exercice 2 : Détermination d'un ordre global de réaction

1) Tableau d'avancement en mol.L^{-1} :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+	HO^-	=	CH_3CO_2^-	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
t_0	C_0		C_0		0		0
t	$C_0 - C(t)$		$C_0 - C(t)$		$C(t)$		$C(t)$
t_{∞}	0		0		C_0		C_0

2)



Séance 10 exercice 2

6) Si l'ordre global est $a + b = 1$ alors : $-\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k [\text{HO}^-]$ et donc $\ln \frac{C_0}{[\text{HO}^-]} = k t$.

Si l'ordre global est $a + b = 2$ alors : $-\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k [\text{HO}^-]^2$ et donc $\frac{1}{[\text{HO}^-]} - \frac{1}{C_0} = k t$.

Il faut donc chercher lequel des deux ordres conduit à la meilleure linéarisation, en traçant $\ln \frac{C_0}{[\text{HO}^-]}$ et

$\frac{1}{[\text{HO}^-]} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps.

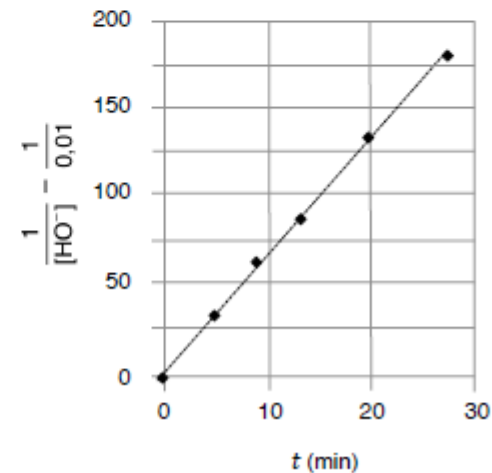
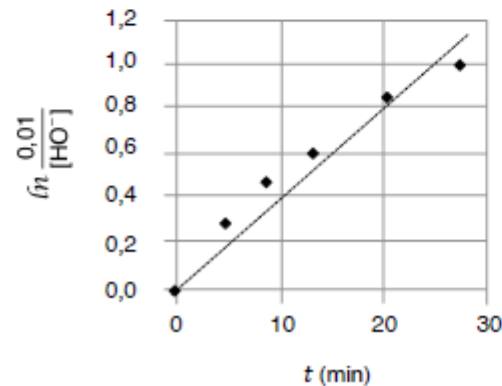
Séance 10 exercice 2

► Hypothèse d'un ordre global 1 : on trace $\ln \frac{0,01}{[\text{HO}^-]} = f(t)$.

t (min)	0	5	9	13	20	27	80 (t_{∞})
$[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹)	0,0100	0,0075	0,0063	0,0055	0,0043	0,0036	0
$\ln \frac{0,01}{[\text{HO}^-]}$	-	0,29	0,46	0,60	0,84	1,0	-

► Hypothèse d'un ordre global 2 : on trace $\frac{1}{[\text{HO}^-]} - \frac{1}{0,01} = f(t)$.

t (min)	0	5	9	13	20	27	80 (t_{∞})
$[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹)	0,0100	0,0075	0,0063	0,0055	0,0043	0,0036	0
$\frac{1}{[\text{HO}^-]} - \frac{1}{0,01}$	-	33	59	82	133	178	-



L'hypothèse d'un ordre global égal à 2 est donc validée car elle conduit à une meilleure linéarisation.

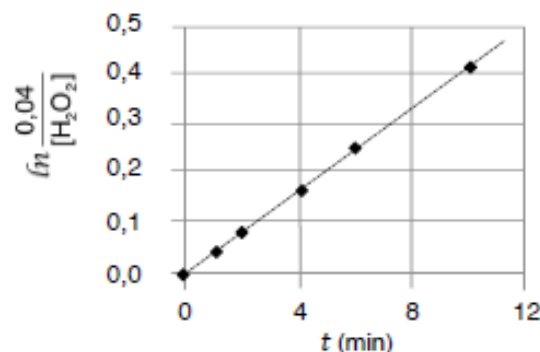
Exercice S1 : Détermination d'ordres partiels, dégénérescence d'ordre

- 1) Par définition, la vitesse volumique de de réaction est : $v(t) = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$ où $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ et $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$ sont respectivement les vitesses de disparition de H_2O_2 et I^- .

Il est à noter que comme $[\text{H}^+]$ est constante, sa vitesse de disparition est nulle.

- 2) Comme la réaction admet une loi de vitesse simple on peut écrire : $v(t) = k [\text{H}_2\text{O}_2]_t^a [\text{I}^-]_t^b$.
- 3) a) En fin de réaction, la concentration en I^- vaut $1 - 2 \times 0,04 = 0,92 \text{ mol.L}^{-1}$. On peut donc considérer $[\text{I}^-]$ comme quasiment constante quel que soit l'avancement de la réaction.
- b) Comme $[\text{I}^-]$ est quasiment constante au cours de la réaction, on a une dégénérescence d'ordre. Dans ces conditions, $v(t) = k [\text{H}_2\text{O}_2]_t^a [\text{I}^-]_t^b$ devient $v(t) = k_{app} [\text{H}_2\text{O}_2]_t^a$ où $k_{app} \approx k [\text{I}^-]_0^b$ est la constante apparente de vitesse. Si on fait de plus l'hypothèse d'un ordre partiel par rapport à H_2O_2 égal à 1 alors on a $a = 1$ et $v(t) = k_{app} [\text{H}_2\text{O}_2]_t$. Dans ces conditions on peut donc écrire l'expression différentielle de la vitesse suivante : $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{app} [\text{H}_2\text{O}_2]$ qui, en intégrant entre 0 et t , donne : $\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k_{app} t$.
- c) Pour montrer que l'hypothèse d'un ordre partiel par rapport à H_2O_2 égal à 1 est validée, il faut vérifier que $\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \ln \frac{0,04}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ est bien une fonction linéaire du temps passant par l'origine.

t (min)	1	2	4	6	8	10
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol.L ⁻¹)	0,0382	0,0367	0,0340	0,0312	0,0288	0,0266
$\ln \frac{0,04}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$	0,0460	0,0861	0,1625	0,2485	0,3285	0,4080



L'hypothèse ordre partiel par rapport à H_2O_2 égal à 1 est donc validée car elle conduit à une excellente linéarisation. Comme il n'est pas simple de tracer des droites au tableau, *pendant la séance de TE*, il est

peut-être préférable de montrer que $\frac{\ln \frac{0,04}{[\text{H}_2\text{O}_2]}}{t} = k_{app}$ est constant.

t (min)	1	2	4	6	8	10
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol.L ⁻¹)	0,0382	0,0367	0,0340	0,0312	0,0288	0,0266
$\frac{\ln \frac{0,04}{[\text{H}_2\text{O}_2]}}{t}$ (min ⁻¹)	0,0460	0,0431	0,0406	0,0414	0,0411	0,0408

On trouve alors que $k_{app} \approx 0,04 \text{ min}^{-1}$.

- 4) a) Dans cette expérience on a maintenant $[\text{I}^-]_0 = 2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$, soit la stœchiométrie de la réaction. Chaque fois qu'une molécule de H_2O_2 disparaît, deux ions I^- disparaissent. À tout moment de la réaction, on aura donc : $[\text{I}^-]_t = 2 [\text{H}_2\text{O}_2]_t$.

- b) Comme $[\text{I}^-]_t = 2 [\text{H}_2\text{O}_2]_t$, la vitesse volumique de la réaction $v(t) = k [\text{H}_2\text{O}_2]_t^a [\text{I}^-]_t^b$ devient alors $v(t) = k [\text{H}_2\text{O}_2]_t^a 2^b [\text{H}_2\text{O}_2]_t^b$ soit $v(t) = 2^b k [\text{H}_2\text{O}_2]_t^{a+b}$. Si on fait de plus l'hypothèse d'un ordre partiel par rapport à I^- égal à 1 alors $b = 1$ et $v(t) = 2 k [\text{H}_2\text{O}_2]_t^2$ (puisque l'on sait par la question 3 que $a = 1$).

Dans ces conditions on peut écrire l'expression différentielle de la vitesse : $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2 k [\text{H}_2\text{O}_2]^2$. En

intégrant entre 0 et t , cela donne : $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = 2 k t$

- c) La relation précédente peut s'écrire : $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + 2 k t$. En comparant cette relation à celle

obtenue par dosage on trouve que $48,57 = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}$ ce qui conduit à $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,02059 \text{ mol.L}^{-1}$,

comparable à la concentration initiale moins précise (0,02 mol.L⁻¹). Cela est donc compatible avec un ordre partiel de la réaction par rapport à I^- égal à 1. Par comparaison des deux relations, on trouve également $2 k = 6,1$ ce qui donne $k = 3,0 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

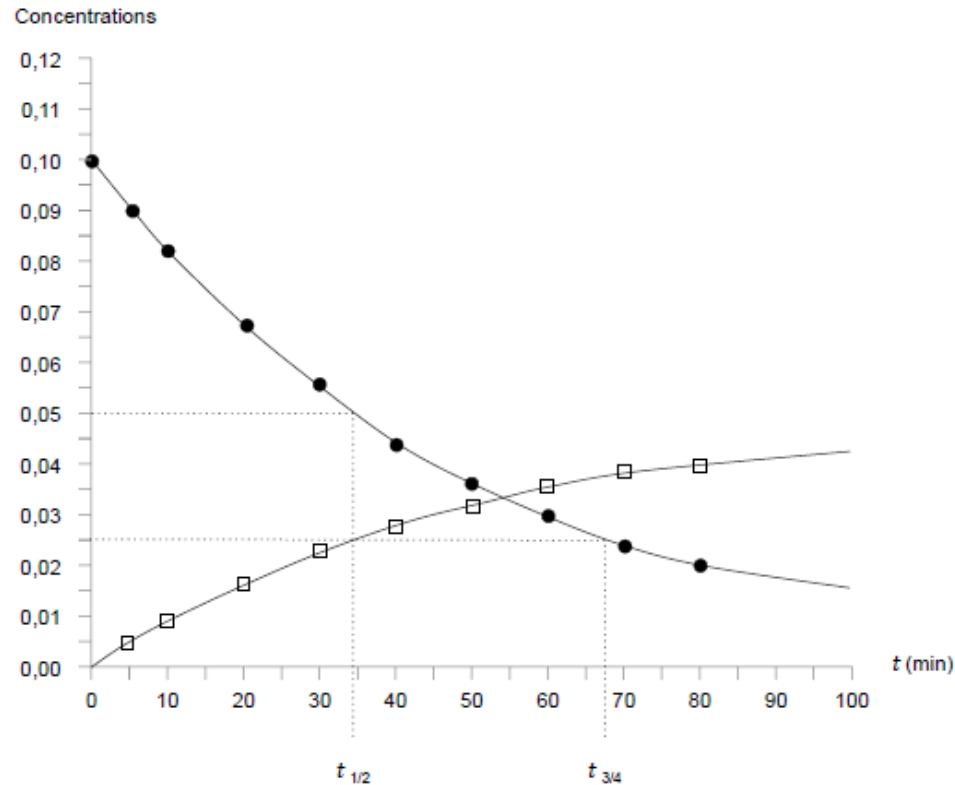
Séance 11

Exercices supplémentaires

Exercice S1 : réactions parallèles jumelles ou concurrentes

- 1) Par définition, ce sont des réactions jumelles puisque les mêmes réactifs conduisent à des produits différents.
- 2) a) La courbe de suivi de la concentration en acide montre que le temps de demi-réaction ($t_{1/2} \approx 34$ min) est aussi celui qui est obtenu en partant d'une concentration initiale en acide de moitié. On note en effet que

$t_{3/4} \approx 68 \text{ min} = 2 t_{1/2}$. Cette indépendance de $t_{1/2}$ par rapport à la concentration initiale en réactif est caractéristique d'un ordre 1.



- b) Si les deux réactions sont d'ordre 1, la vitesse de disparition de l'acide s'écrit $v = v_1 + v_2$ soit $v = (k_1 + k_2) [\text{acide}]$, ce qui correspond à un ordre 1 pour la disparition de l'acide. Pour une réaction d'ordre 1 avec des coefficients stœchiométriques égaux à 1, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$. En posant ici $k = k_1 + k_2$ alors

$$\text{il vient : } k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{34} = 0,020 \text{ min}^{-1}.$$

- c) La figure montre qu'à chaque instant, la quantité de camphre formée est la moitié de la quantité d'acide transformé. Les deux produits, camphre et diester, sont donc formés en quantité égale à la même vitesse ($v_1 = v_2$). Or on a $v_1 = k_1 [\text{acide}]$ et $v_2 = k_2 [\text{acide}]$. On en déduit $k_1 = k_2 = 0,010 \text{ min}^{-1}$.

- d) La loi de vitesse décrivant la disparition de l'acide, sous forme intégrale est $\ln \frac{[\text{acide}]}{[\text{acide}]_0} = -(k_1 + k_2) t$

Un taux de conversion de 99,9% est atteint lorsque $\frac{[\text{acide}]}{[\text{acide}]_0} = 10^{-3}$, c'est à dire à la date $t_{99,9}$ telle que

$$t_{99,9} = -\frac{\ln(10^{-3})}{0,0204} = \frac{6,91}{0,020} = 3,5 \times 10^2 \text{ min}.$$