Correction

Cinétique

Exercice 1 : Analyse de courbes

2 | 1

- *Méthode intégrale ;*
- *Méthode différentielle.*

L'analyse des courbes se fait en se posant les questions suivantes :

- Les conditions expérimentales peuvent-elles donner accès à un ordre global ou partiel ?
- À quelle méthode correspond le tracé ? Que peut-on en déduire ?
- S'il s'agit de la méthode intégrale, quel ordre est testé par ce tracé ?
- Les données peuvent-elles être décrites par une droite ?
- Qu'en conclut-on ?

1 Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc mesurer un éventuel ordre partiel par rapport à A. La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données ne sont pas compatibles avec une modélisation linéaire, donc **la réaction n'admet pas d'ordre partiel par rapport à A, donc pas d'ordre global, mais peut potentiellement admettre un ordre partiel par rapport à B.**

2 Les conditions initiales sont stoëchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 0 par la méthode intégrale. Les données sont très bien modélisables par une droite, donc **la réaction admet un ordre global 0, et donc un ordre partiel 0 par rapport à chaque réactif**.

> *Ce cas théorique est très improbable en pratique !*

3 Comme $[B]_0 \gg [A]_0$, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc accéder à un ordre partiel par rapport à A. La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données ne sont pas modélisables par une droite, donc **si la réaction admet un ordre par rapport à A, alors cet ordre n'est pas 2.**

> *Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à A, mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 2. En l'occurence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre 1.*

4 Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc mesurer un éventuel ordre partiel par rapport à A. La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données sont bien modélisables par une droite : **la réaction admet un ordre partiel 2 par rapport à A**. En revanche, **on ne peut rien dire sur l'ordre partiel par rapport à B, ni sur l'ordre total.**

5 Les conditions initiales sont stoëchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données sont bien décrites par une modélisation linéaire, donc **la réaction admet un ordre global donné par la pente de la courbe, qui vaut ici 3/2.** Par contre, **on ne peut rien dire sur les ordres partiels**.

6 Les conditions sont telles qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc accéder à un éventuel ordre partiel par rapport à A. La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 1 par la méthode intégrale. Les données ne peuvent pas être décrites par une modélisation linéaire : **si la réaction admet un ordre par rapport à A, alors cet ordre n'est pas 1.**

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

> *Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à A, mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 1. En l'occurence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre* 3/2.

Exercice 2 : Calcul d'une énergie d'activation 1 | 2

▹ *Loi d'Arrhénius.*

La vitesse double alors que seule la température est modifiée : c'est donc la constante de vitesse qui a doublé, passant de k à $T = 300\,\mathrm{K}$ à k' à $T' = 400\,\mathrm{K}$. Ainsi, d'après la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k'}{k} = \frac{A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT'}}{A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT}} = \exp\left[-\frac{E_\mathrm{a}}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

L'énergie d'activation s'obtient en prenant le logarithme,

$$-\frac{E_\mathrm{a}}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) = \ln\frac{k'}{k} = \ln 2 \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{E_\mathrm{a} = -R\,\frac{T\,T'}{T - T'}\,\ln 2 = 6{,}91\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}.}$$

Autour de la méthode intégrale

Exercice 3 : Décoloration de l'érythrosine B 1 | 2 |

▹ *Suivi spectrophotométrique ;*
▹ *Cinétique d'ordre 1 et 2.*

1 Les concentrations initiales après mélange valent respectivement

$$[E127]_0 = \frac{C'V_{E127}}{V_\mathrm{tot}} = 2{,}8\cdot 10^{-6}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \qquad \text{et} \qquad [\mathrm{ClO^-}]_{0,1} = \frac{CV_{\mathrm{ClO^-}}}{V_\mathrm{tot}} = 8{,}0\cdot 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}.$$

Puisque $[E127]_0 \ll [\mathrm{ClO^-}]_{0,1}$, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à $[\mathrm{ClO^-}]$:

$$\boxed{v \simeq k_\mathrm{app}[E127]^\alpha \qquad \text{avec} \qquad k_\mathrm{app} = k\,[\mathrm{ClO^-}]_0^\beta.}$$

2 D'après la loi de Beer-Lambert,

$$A(t) = \varepsilon\ell\,[E127](t)$$

où ε est le coefficient d'extinction molaire du $E127$ et ℓ la longueur de la cuve de spectrophotométrie. On peut les déterminer à l'instant initial,

$$A_0 = \varepsilon\ell\,[E127]_0 \qquad \text{soit} \qquad \varepsilon\ell = \frac{A_0}{[E127]_0}$$

et finalement

$$\boxed{[E127](t) = \frac{A(t)}{A_0}[E127]_0.}$$

3 Si $\alpha = 1$, la vitesse de réaction s'écrit

$$v \underset{\text{BM}}{\overset{\uparrow}{=}} -\frac{\mathrm{d}[E127]}{\mathrm{d}t} \underset{\text{LV}}{\overset{\uparrow}{=}} k_\mathrm{app}[E127].$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Procédons par séparation de variables :

$$\frac{\mathrm{d}[E127]}{[E127]} = -k_{\text{app}}\,\mathrm{d}t\,, \qquad \text{donc} \qquad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{\mathrm{d}[E127]}{[E127]} = -k_{\text{app}} \int_0^t \mathrm{d}t \qquad \text{et} \qquad \boxed{\ln \frac{[E127](t)}{[E127]_0} = -k_{\text{app}} t}$$

Dans cette hypothèse, c'est donc la première courbe qui doit être une droite. Réciproquement, si $\alpha = 2$

$$\boxed{-\frac{\mathrm{d}[E127]}{\mathrm{d}t} = k_{\text{app}}[E127]^2\,.}$$

Par séparation des variables,

$$\frac{\mathrm{d}[E127]}{[E127]^2} = -k_{\text{app}}\,\mathrm{d}t\,, \qquad \text{d'où} \qquad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{\mathrm{d}[E127]}{[E127]^2} = -k_{\text{app}} \int_0^t \mathrm{d}t$$

ce qui donne

$$-\frac{1}{[E127](t)} + \frac{1}{[E127]_0} = -k_{\text{app}} t \qquad \text{donc} \qquad \boxed{\frac{1}{[E127](t)} = k_{\text{app}} t + \frac{1}{[E127]_0}\,.}$$

C'est alors la seconde courbe qui doit être une droite, mais celle-ci fait apparaître une courbure plus marquée que la première. On en conclut que la réaction est probablement d'ordre 1 par rapport à l'$E127$.

4 La constante de vitesse est donnée par la valeur absolue de la pente, à savoir

$$\boxed{k_{\text{app}} = 2{,}20 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}\,.}$$

5 On note dans le tableau récapitulatif que $k_{\text{app}} = k[\mathrm{ClO}^-]_0^{\beta}$ est proportionnelle à $[\mathrm{ClO}^-]_0$. On en déduit que **β est égal à 1**. Numériquement,

$$\boxed{k = \frac{k_{\text{app}}}{[\mathrm{ClO}^-]_0} = 2{,}75 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}\,.}$$

Exercice 4 : Décomposition de l'éthanal — oral CCINP PSI | 2 | 3 |

- *Suivi manométrique ;*
- *Cinétique d'ordre 2 ;*
- *Temps de demi-réaction.*

1 CH_4 est le **méthane**, CO le **monoxyde de carbone**. L'équation de réaction est

$$\boxed{\mathrm{CH_3CHO_{(g)}} \rightarrow \mathrm{CH_{4(g)}} + \mathrm{CO}\,.}$$

2

	CH_3CHO	$\rightarrow$	CH_4	+	CO
$t = 0$	n_0		0		0
t qcq	$n_0 - \xi$		ξ		ξ

3 La quantité totale de gaz n_{gaz} dans le milieu réactionnel vaut

$$n_{\text{gaz}} = n_{\mathrm{CH_3CHO}} + n_{\mathrm{CH_4}} + n_{\mathrm{CO}} = n_0 + \xi\,.$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Elle varie donc au cours de la transformation, ce qui permet d'envisager un suivi par mesure de pression. D'après la loi des gaz parfaits,

$$p = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{V} = \frac{(n_0+\xi)RT}{V} = p_0 + \frac{RT}{V}\xi\,.$$

Comme toutes les grandeurs sont connues hormis ξ, mesurer la pression p dans l'enceinte permet de suivre l'avancement de la réaction.

4 Supposons la réaction d'ordre 2 :

$$v \underset{\text{BM}}{\overset{\uparrow}{=}} -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH_3CHO}]}{\mathrm{d}t} \underset{\text{LV}}{\overset{\uparrow}{=}} k[\mathrm{CH_3CHO}]^2\,.$$

Séparons les variables,

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH_3CHO}]}{[\mathrm{CH_3CHO}]^2} = -k\,\mathrm{d}t\,,$$

puis intégrons entre $t=0$, où $[\mathrm{CH_3CHO}] = n_0/V$, et t, où $[\mathrm{CH_3CHO}] = (n_0-\xi)/V$,

$$\int_{n_0/V}^{(n_0-\xi)/V} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH_3CHO}]}{[\mathrm{CH_3CHO}]^2} = -k\int_0^t \mathrm{d}t \qquad \text{donc} \qquad -\frac{V}{n_0-\xi} + \frac{V}{n_0} = -kt$$

Cette relation peut se réécrire

$$\frac{V(-n_0+n_0-\xi)}{n_0(n_0-\xi)} = -kt \qquad \text{soit} \qquad \frac{-\xi}{n_0-\xi} = -\frac{n_0kt}{V}\,.$$

Or à l'instant intial

$$n_0 = \frac{p_0V}{RT}$$

et la pression à l'instant t s'écrit

$$p = p_0 + \frac{\xi RT}{V} \qquad \text{donc} \qquad \xi = \frac{V}{RT}(p-p_0)\,.$$

ce qui permet de remplacer

$$-\frac{p-p_0}{-p+2p_0} = -\frac{n_0kt}{V}$$

ou encore

$$-\frac{p-p_0}{p-2p_0} = \frac{n_0kt}{V}\,.$$

On y reconnaît l'expression de la fonction F, qui est bien proportionnelle au temps : **l'hypothèse d'ordre 2 est compatible** avec les résultats expérimentaux.

5 L'éthanal est évidemment limitant donc $\xi_{\max} = n_0/2$. Ainsi,

$$n_{\text{gaz}}(t_{1/2}) = n_0 + \frac{n_0}{2} = \frac{3}{2}n_0 \qquad \text{d'où} \qquad p(t_{1/2}) = \frac{3}{2}p_0\,.$$

On en déduit

$$t_{1/2} = -\frac{V}{n_0k}\frac{\frac{3}{2}p_0 - p_0}{\frac{3}{2}p_0 - 2p_0} = -\frac{V}{n_0k}\frac{\frac{1}{2}p_0}{-\frac{1}{2}p_0} \qquad \text{et} \qquad \boxed{t_{1/2} = \frac{V}{n_0k}\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 5 : Cinétique de saponification

2 | 2

- *Suivi conductimétrique ;*
- *Cinétique d'ordre 2.*

1 Solution aqueuse contenant les ions HO^- et Na^+.

2 Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda(Na^+)c_0 + \lambda(HO^-)(c_0 - x) + \lambda(HCOO^-)x \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{\sigma - [\lambda(Na^+) + \lambda(HO^-)]\,C_0}{\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-)}\,.$$

3 Conditions initiales stœchiométriques donc ordre global 2 :

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

On fait la séparation des variables etc.

$$\int_0^{x(t)} \frac{dx}{(c_0 - x)^2} = k\int_0^t dt \qquad \text{d'où} \qquad \frac{1}{c_0 - x(t)} - \frac{1}{c_0 - 0} = kt \qquad \text{soit} \qquad \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 kt\,.$$

4 La régression linéaire donne une droite de pente $c_0 k = 8{,}16 \cdot 10^{-5}\,s^{-1}$ d'où

$$k = 8{,}16 \cdot 10^{-3}\,L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

Exercice 6 : Conservation du peroxodisulfate

2 | 2 |

- *Suivi manométrique ;*
- *Cinétique d'ordre 2 ;*
- *Loi d'Arrhénius.*

1 L'équation bilan de la transformation est

$$\boxed{2\,S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2\,H_2O_{(liq)} = 4\,SO_{4(aq)}^{2-} + 4\,H_{(aq)}^+ + O_{2(g)}\,.}$$

Les mesures de pression sont adaptées au suivi cinétique de cette réaction **car elle se fait en dégageant un seul gaz et sans en consommer**. La pression peut donc facilement être reliée à l'avancement de la réaction :

$$n_{gaz}(t) = \xi(t) = \frac{V}{RT}P(t)\,.$$

2 Augmenter la température permet d'augmenter la vitesse de réaction, et donc de **mener l'étude plus rapidement**.

3 Vérifions l'hypothèse d'ordre 1 par la méthode intégrale. La réaction a lieu en solution : l'eau est donc le solvant, et il y a nécessairement dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau.

$$v \underset{\text{BM}}{\overset{}{\underset{\uparrow}{=}}} -\frac{1}{2}\frac{dC}{dt} \underset{\text{LV}}{\underset{\uparrow}{=}} kC$$

> *Attention à ne pas oublier le nombre stoëchiométrique !*

Séparons les variables,

$$\frac{dC}{C} = -2\,k\,dt \qquad \text{d'où} \qquad \int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C} = -2k\int_0^t dt \qquad \text{et} \qquad \ln C(t) - \ln C_0 = -2kt$$

La courbe étant bien une droite, on en déduit que **les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.** La constante de vitesse se déduit directement de la pente,

$$\boxed{k = 2{,}50 \cdot 10^{-3}\,min^{-1}\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

> *Attention à ne pas oublier qu'une constante de vitesse a une unité ! Elle dépend de l'ordre de la réaction, et se déduit de la loi de vitesse.*

4 La conservation se fait à $T_0 = 25\,°\mathrm{C}$ et non pas $T = 80\,°\mathrm{C}$. Il faut donc commencer par déduire des mesures précédentes la constante de vitesse k_0 à 25 °C, ce qui se fait par l'intermédiaire de la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k_0}{k} = \frac{A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT_0}}{A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT}} \qquad \text{d'où} \qquad k_0 = k\,\exp\left[-\frac{E_\mathrm{a}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] = 7{,}54 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{min}^{-1}\,.$$

> *Attention, les températures doivent être exprimées en kelvin dans la loi d'Arrhénius.*

On cherche le temps t_1 au bout duquel la variation de concentration atteint 1 %, c'est-à-dire tel que $C(t_1) = 0{,}99\,C_0$. On déduit de la question précédente que

$$\ln(0{,}99\,C_0) - \ln C_0 = -2k_0\,t_1 \qquad \text{soit} \qquad \boxed{t_1 = -\frac{1}{k_0}\ln 0{,}99 = 6{,}7 \cdot 10^3\,\mathrm{min} = 4{,}6\ \text{jours}\,.}$$

Pour que la concentration soit stable à 1 % près, il faut que la solution soit utilisée **dans les quatre jours** qui suivent sa préparation.

5 La durée de vie de la solution **ne dépend pas de sa concentration initiale** : quelle que soit cette concentration initiale, la solution est stable à 1 % près pendant un peu plus de quatre jours.

Avec Python

Exercice 7 : Méthode différentielle

1 | 2

- *Méthode différentielle ;*
- *Cinétique d'ordre 2 ;*
- *Écriture de code Python.*

Écrivons la loi de vitesse

$$v = k[E]^p\,[\mathrm{HO}^-]^q\,.$$

1 Les concentrations initiales d'ester et de HO^- sont toutes deux égales à $10\,\mathrm{mmol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$, et les nombres stoëchiométriques égaux : le mélange est stoëchiométrique. La loi de vitesse apparente s'écrit donc

$$v = k[\mathrm{HO}^-]^{p+q}\,.$$

2 On cherche v sous la forme

$$v = k[\mathrm{HO}^-]^p \qquad \text{soit} \qquad \ln v = (p+q)\ln[\mathrm{HO}^-] + \ln k$$

On calcule numériquement les vitesses de réaction en prenant

$$v(t_i) = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HO}^-]}{\mathrm{d}t}(t_i) \simeq -\frac{[\mathrm{HO}^-](t_{i+1}) - [\mathrm{HO}^-](t_{i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}}\,.$$

On trace ensuite $\ln v$ en fonction de $\ln[\mathrm{HO}^-]$ en prenant garde que les listes n'ont pas le même nombre d'éléments, puis on réalise une régression affine qui donne un coefficient directeur $p = 2{,}14 \simeq 2$.

3 Pour une loi de vitesse d'ordre 2 (cf. cours),

$$\frac{1}{[\mathrm{HO}^-]} - \frac{1}{[\mathrm{HO}^-]_0} = kt$$

En traçant la courbe, on obtient une droite passant par l'origine, ce qui valide l'ordre 2. On calcule ensuite le coefficient directeur moyen : $k = 5{,}25\,\mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

```python
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

t = np.arange(0,60,10)
HO = np.array([10,6.5,4.9,3.9,3.2,2.8])*1e-3

### 2. Méthode différentielle
v = [-(HO[i+1]-HO[i-1])/(t[i+1]-t[i-1]) for i in range(1,len(t)-1)] # liste définie en compréhension

x = np.log(HO)[1:len(t)-1] # on enlève les deux éléments extrêmes pour lesquels la vitesse ne peut pas être calculée
y = np.log(v)

plt.figure()
plt.plot(x,y,'+')

a,b=np.polyfit(x,y,1)
plt.plot(x,a*x+b) # droite de régression

print("estimation de l'ordre : p =", a)

### 3. Méthode intégrale
y2=1/HO-1/HO[0]

plt.figure()
plt.plot(t,y2,'+')

k=np.mean(y2[1:]/t[1:]) # on enlève t[0] pour ne pas diviser par 0

plt.plot(t,k*t) # droite de régression

print("constante de vitesse : k =",k)
```

Exercice 8 : Hydrolyse du saccharose

1 | 2

- *Cinétique d'ordre 1 ;*
- *Traitement de données avec Python.*

1 Vérifions l'hypothèse d'ordre 1 par la méthode intégrale. La réaction a lieu en milieu tamponné, c'est-à-dire de pH fixé. La concentrations en ions H^+ est ainsi maintenue constante : on est dans un cas de dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions H^+.

$$v \underset{\text{BM}}{\overset{}{=}} -\frac{\mathrm{d}[S]}{\mathrm{d}t} \underset{\text{LV}}{=} k_{\text{app}}\,[S]$$

Par séparation des variables,

$$\frac{\mathrm{d}[S]}{[S]} = -k_{\text{app}}\,\mathrm{d}t \qquad \text{soit} \qquad \int_{[S]_0}^{[S](t)} \frac{\mathrm{d}[S]}{[S]} = -k_{\text{app}} \int_0^t \mathrm{d}t \qquad \text{et} \qquad \ln\frac{[S](t)}{[S]_0} = -k_{\text{app}}\,t$$

c'est-à-dire que la courbe représentant $\ln[S]/[S]_0$ en fonction de t est une droite de pente $-k_{\text{app}}$.

2 Le code est le suivant, la courbe obtenue (un peu relookée) est représentée figure 1.

```python
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

t = np.array([0, 100, 250, 500, 750, 1000])
S = np.array([0.402, 0.344, 0.279, 0.198, 01.38, 0.099])
```

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

```
### Q2 : Courbe pour méthode intégrale
y = np.log(S/S[0])

plt.figure()
plt.plot(t,y,'+')
plt.xlabel('t (min)')
plt.ylabel('ln[S]/[S]_0')
plt.show()
```

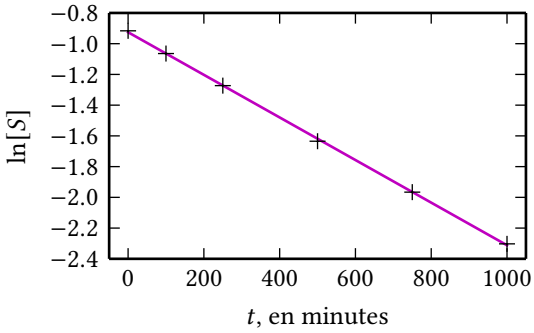

Figure 1 – Méthode intégrale appliquée à l'hydrolyse du saccharose.

3 Le code est le suivant :

```
### Q3 : constante apparente
k_app = y[1:]/t[1:] # on exclut t[0] car = 0

k_app_exp = np.mean(k_app)
u_k_app = np.std(k_app,ddof=1)/np.sqrt(len(k_app)-1)
```

4 En supposant que la réaction admet un ordre partiel α par rapport aux ions H_3O^+, la loi de vitesse s'écrit sous la forme

$$v = k\,[H_3O^+]^\alpha\,[S]\,.$$

La constante de vitesse apparente mesurée dans les expériences précédentes vaut donc

$$k_{\text{app}} = k\,[H_3O^+]^\alpha = k\,10^{-\alpha\,\text{pH}}$$

Ainsi,

$$\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}} = 10^{-\alpha(\text{pH}-\text{pH}')} \qquad \text{soit} \qquad -\alpha(\text{pH}-\text{pH}') = \log\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}}$$

où log est la fonction logarithme *décimal*. On en déduit

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{\text{pH}'-\text{pH}}\,\log\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}} = 1\,.}$$

5 La constante de vitesse k se détermine à partir de l'expression de la constante apparente,

$$\boxed{k = k_{\text{app}}\,10^{+\alpha\,\text{pH}} = 1{,}45\cdot 10^2\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\,.}$$

L'unité se détermine à partir de l'homogénéité de la loi de vitesse, sachant qu'une vitesse de réaction en solution s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

D'autres méthodes de recherche d'une loi de vitesse

Exercice 9 : Vitesses initiales

2 | 1

▹ *Autre méthode de recherche d'une loi de vitesse.*

Cherchons une loi de vitesse de la forme $v = k[\mathrm{NO_2}]^p[\mathrm{CO}]^q$.

▹ Les expériences 1 et 2 se font à la même concentration de $\mathrm{NO_2}$, donc

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[\mathrm{CO}]_2}{[\mathrm{CO}]_1}\right)^q \qquad \text{soit} \qquad 16 = 4^q \qquad \text{donc} \qquad \boxed{q = 2\,.}$$

▹ Les expériences 1 et 3 se font à la même concentration de CO, donc

$$\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{[\mathrm{NO_2}]_3}{[\mathrm{NO_2}]_1}\right)^p \qquad \text{donc} \qquad 1 = 2^p \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{p = 0\,.}$$

▹ Les trois expériences donnent la même valeur de k,

$$\boxed{k = \frac{v_\mathrm{i}}{[\mathrm{CO}]_\mathrm{i}^{\,2}} = 0{,}5\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}\,.}$$

Exercice 10 : Méthode des temps de demi-réaction

3 | 2

▹ *Temps de demi-réaction.*

> *Les expressions des temps de demi-réaction en fonction de l'ordre ne doivent pas être connues par cœur, même s'il est souhaitable d'en avoir une idée, en particulier de la relation de proportionnalité par rapport à la concentration initiale vis-à-vis d'un* ***unique*** *réactif A (attention à ne pas généraliser abusivement s'il y a plusieurs réactifs !).*

Ordre 0	*Ordre 1*	*Ordre 2*
$t_1/2 \propto [A]_0$	$t_{1/2}$ *indpt* $[A]_0$	$t_{1/2} \propto 1/[A]_0$

Cherchons la loi de vitesse sous la forme

$$v = k[\mathrm{Fe^{3+}}]^p[\mathrm{Sn^{2+}}]^q\,.$$

Les deux premières expériences sont réalisées en conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport à $\mathrm{Fe^{3+}}$, donc

$$v \simeq k_\mathrm{app}[\mathrm{Sn^{2+}}]^q \qquad \text{avec} \qquad k_\mathrm{app} = k[\mathrm{Fe^{3+}}]_0^{\,p}\,.$$

Tout se passe comme s'il n'y avait qu'un unique réactif, et on constate que le temps de demi-réaction est presque le même dans les deux expériences, ce qui suggère

$$\boxed{p = 1\,.}$$

Les expériences 3 à 6 sont réalisées en proportions stoëchiométriques puisque $[\mathrm{Fe^{3+}}] = 2[\mathrm{Sn^{2+}}]$, donc

$$v = 2^p k[\mathrm{Sn^{2+}}]^{p+q}\,.$$

Tout se passe comme s'il n'y avait qu'un unique réactif, et on constate que le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à $[\mathrm{Sn^{2+}}]_0$ (p.ex. il est divisé par deux quand la concentration double), ce qui suggère

$$p + q = 2 \qquad \text{soit} \qquad \boxed{q = 1\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Estimons maintenant la constante de vitesse, en raisonnant sur le mélange stoëchiométrique pour établir l'expression du temps de demi-réaction.

$$v \underset{\text{LV}}{\overset{}{\underset{\uparrow}{=}}} 2k[\mathrm{Sn}^{2+}]^2 \underset{\text{BM}}{\underset{\uparrow}{=}} -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Sn}^{2+}]}{\mathrm{d}t} \qquad \text{soit} \qquad \int_{[\mathrm{Sn}^{2+}]_0}^{[\mathrm{Sn}^{2+}]_0/2} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{Sn}^{2+}]}{[\mathrm{Sn}^{2+}]^2} = -2k \int_0^{t_{1/2}} \mathrm{d}t$$

ce qui donne

$$\boxed{k = \frac{1}{2t_{1/2}[\mathrm{Sn}^{2+}]_0} = 0{,}17\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}\,.}$$

> *Posez le calcul efficacement : on ne cherche pas ici la concentration à tout instant, mais à exploiter le temps de demi-réaction, d'où le choix des bornes dans la séparation de variables. De même, ce n'est pas $t_{1/2}$ mais k qu'il faut isoler.*
>
> *La valeur numérique de k peut être estimée à partir de n'importe quelle expérience en proportions stoëchiométriques ... et on peut vérifier qu'on retombe bien sur le même résultat à chaque fois, ce qui peut constituer un test de vraisemblance de la loi de vitesse trouvée.*

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr