

□ Exercice 8.1. Vrai Faux

1. La vitesse volumique de réaction s'écrit : $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$.

Vrai ✗

Faux □

2. Soit la réaction $\alpha R = \beta P$. La concentration du réactif $[R]$, associé à une réaction d'ordre 2, suit une loi de décroissance exponentielle dans le temps.

Vrai □

Faux ✗

3. Le temps de demi-réaction associé à une réaction d'ordre 1 dépend du temps.

Vrai □

Faux ✗

4. D'après la loi d'Arrhénius, plus la température est élevée, plus la vitesse volumique de réaction est importante.

Vrai ✗

Faux □

5. Une réaction est d'ordre nul lorsque la vitesse volumique de réaction ne dépend pas de la concentration en réactif.

Vrai ✗

Faux □

□ Exercice 8.2. Déterminer un ordre par la méthode différentielle (numérique)

On étudie la pyrolyse en phase gazeuse d'un composé A : A = produit. On définit la vitesse de réaction, en phase gazeuse : $v(t) = \frac{1}{\nu_A} \frac{dP_A(t)}{dt}$

On cherche à montrer que la réaction admet un ordre global initial de sorte que la loi de vitesse s'écrit à $t = 0$: $v_0 = k \times P_{A_0}^q$.

On a déterminé par 5 expériences la vitesse initiale v_0 de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale $P_{A_0}^q$ du composé A :

$P_{A_0}(Pa)$	8550	13700	27600	39500	55300
$v_0 (Pa.min^{-1})$	46,2	119	484	989	1936

1) Appliquer le logarithme népérien à l'expression de v_0 . En déduire que l'on peut tracer une régression linéaire pour trouver l'ordre initial q et la constante de vitesse k de la réaction. Préciser les expressions de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

$$\ln(v_0) = \ln(k) + q \times \ln(P_{A_0})$$

On trace $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln(P_{A_0})$.

Le coefficient directeur vaut A = q et l'ordonnée à l'origine B = $\ln(k)$.

2) Compléter le programme python Exo7_1.py et exécuter le script pour tracer la régression linéaire en question. Donner les valeurs numériques de q et k.

On obtient q = 2 et k = $6,28 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

□ Exercice 8.3. Déterminer une évolution temporelle par la méthode d'Euler (Numérique)

1)

$$V = k \times P_A^q = -\frac{dP_A}{dt}$$

$$\frac{dP_A}{dt} + k \times P_A^q = 0$$

2)

$$\frac{P_{A_{t_{i+1}}} - P_{A_{t_i}}}{t_{i+1} - t_i} + k \times P_{A_{t_i}}^q = 0$$

$$P_{A_{t_{i+1}}} = -k \times P_{A_{t_i}}^q \times \Delta t + P_{A_{t_i}}$$

4) Graphiquement : $t_{1/2} \approx 150 \text{ s}$

□ Exercice 8.4. Déterminer un ordre par la méthode du temps de demi-réaction (Numérique)

1)

$$V = k \times [Fe^{2+}]^{q_1} \times [Co^{3+}]^{q_2} = k \times [Fe^{2+}]^{q_1+q_2} = k \times [Fe^{2+}]^q$$

2) Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction s'écrit :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [R]_0} = \frac{1}{k [Fe^{2+}]_0}$$

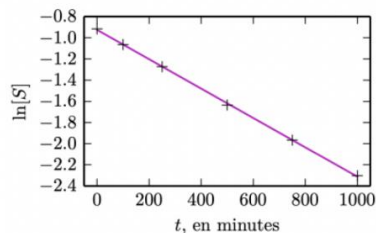
On trace $t_{1/2}$ en fonction de $1/[Fe^{2+}]_0$.

On obtient un coefficient $R^2 \approx 1$, on peut raisonnablement affirmer que la réaction est d'ordre global 2.

3) On élimine l'ordre 1 car les conditions initiales modifient ici $t_{1/2}$ et l'ordre 0 car quand la concentration des réactifs diminue, $t_{1/2}$ augmente.

□ Exercice 8.4. Hydrolyse du saccharose

1. Même principe que pour la question 3 de l'exercice 5 : on vérifie l'ordre 1 par la méthode intégrale, avec cette fois dégénérescence de l'ordre en H_3O^+ . Le graphique ci-dessous montre que le tracé de $\ln([S])$ en fonction de t est une droite : l'ordre 1 est bien vérifié.



2. La valeur de la pente donne la valeur de k_{app} :

$$k_{app} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Remarque : 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.

3. Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. Sans aller plus loin dans la résolution, on peut estimer à partir des données de l'énoncé qu'il est de l'ordre de 500 min.

4. En supposant que la réaction admet un ordre partiel 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 :

$$k_{app} = k 10^{-\alpha pH}$$

Ainsi,

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

On en déduit alors :

$$\alpha = \frac{1}{pH' - pH} \log \left(\frac{k_{app}}{k'_{app}} \right) = 1$$

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

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

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 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

□ Exercice 8.5. Exercice bilan

1 - Oui dans le sens direct car $K^0 \gg 1$

2 - On dresse un tableau d'avancement :

	$S_2O_8^{2-}$	+	$2I^-$	=	$2SO_4^{2-}$	+	I_2
EI	$C_1 V_1$		$C_0 V_0$		-		-
EF	$C_1 V_1 - \xi$		$C_0 V_0 - 2\xi$		2ξ		ξ

À l'équivalence, la totalité des réactifs est exactement consommée, donc :

$$\begin{cases} C_1 V_{1, \text{éqv}} - \xi_{\text{éqv}} = 0 \\ C_0 V_0 - 2\xi_{\text{éqv}} = 0 \end{cases} \Rightarrow C_1 V_{1, \text{éqv}} = \frac{1}{2} C_0 V_0 \Rightarrow C_0 = 2 C_1 \frac{V_{1, \text{éqv}}}{V_0} = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut déterminer le volume à l'équivalence par un suivi conductimétrique.

3.1 - On écrit la loi de vitesse initiale :

$$v_0 = k[S_2O_8^{2-}]_0^p [I^-]_0^q \Rightarrow \ln v_0 = \ln k + p \ln[S_2O_8^{2-}]_0 + q \ln[I^-]_0$$

On peut donc faire une régression linéaire de $\ln v_0$ en fonction de $\ln[S_2O_8^{2-}]_0$; en utilisant uniquement les expériences 1,4 et 5, $[I^-] = \text{cste}$ donc on obtient une droite de pente $p = 1$.

De même, avec les expériences 1,2 et 3, on obtient $q = 1$.

On peut ensuite réécrire la loi de vitesse initiale :

$$v_0 = k[S_2O_8^{2-}]_0 [I^-]_0 \Rightarrow \ln v_0 = \ln k + \ln([S_2O_8^{2-}]_0 [I^-]_0)$$

On réalise alors la régression linéaire de $\ln v_0$ en fonction de $\ln([S_2O_8^{2-}]_0 [I^-]_0)$; on obtient alors en ordonnée à l'origine

$$\ln k = -3,01 \Rightarrow k = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.2 - L'expérience 4 correspond aux proportions stœchiométriques ; on peut alors écrire à tout instant $[S_2O_8^{2-}] = 2[I^-]$, donc :

$$v = k[S_2O_8^{2-}] [I^-] = 2k[S_2O_8^{2-}]^2 = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

ce qui conduit après intégration à

$$[S_2O_8^{2-}](t) = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{1 + 2k[S_2O_8^{2-}]_0 t}$$

Cela conduit à un temps de demi-vie :

$$[S_2O_8^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2} \Rightarrow 2k[S_2O_8^{2-}]_0 t_{1/2} = 1$$

$$1 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = \underline{203 \text{ s} = 3 \text{ min } 23 \text{ s}}$$

4 – On écrit la loi d'Arrhénius aux deux températures :

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{-\mathcal{E}_A/RT_1} \\ k_2 = Ae^{-\mathcal{E}_A/RT_2} \end{cases} \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\mathcal{E}_A}{RT_2} - \frac{\mathcal{E}_A}{RT_1} \Rightarrow \mathcal{E}_A = R \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{1/T_2 - 1/T_1} = \underline{52,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$