

**TD Cinétique expérimentale**

**Exo 1** Energie d'activation.

On trace  $\ln k$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .  
Régression linéaire à la calculatrice:  $\ln k = -\frac{21791}{T} + 26,55$

A comparer avec  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$   $\Rightarrow \begin{cases} \ln A = 26,55 \\ +\frac{E_a}{R} = 21.791 \end{cases}$

$\Rightarrow A = 339 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $E_a = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1)

Exo 2.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  (que l'on note  $A$ )  $\rightarrow$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$   $\text{NH}_3$

$E$	$\text{mol}$	$\text{mol}$	$\text{mol}$	$\text{mol}$
$E$	$\text{mol}(1-\alpha)$	$\alpha$	$\alpha$	$\text{mol}(1+\alpha)$

Nbre de moles

$\alpha$ : coeff de dissociation.

a) Pression partielle en  $A$ :  $P_A = \text{mol}(1-\alpha) \frac{RT}{V} \Rightarrow P_A = (1-\alpha)P_0$   
initiale:  $P_0 = \text{mol} \frac{RT}{V}$

b) Pression totale:  $P = \text{mol}(1+\alpha) \frac{RT}{V} \Rightarrow P = (1+\alpha)P_0$   
On élimine  $\alpha$  entre les 2 relations précédentes:  $\frac{P_A + P}{P_A - P} = 2P_0$ .

2)  $P_A = 2P_0 - P$

Si la réaction est d'ordre 1, on a:  $\frac{d[P_A]}{dt} = -k[P_A]$

$\Rightarrow [P_A] = [P_A]_0 e^{-kt}$   $\Rightarrow \ln \frac{[P_A]}{[P_A]_0} = -kt$

$\Rightarrow P_A = P_0 e^{-kt}$

o Pour vérifier l'hypothèse sur l'ordre, on trace  $\ln P_A$  en fonc de  $t$ , c'est  $\ln(2P_0 - P)$  en fonc de  $t$ .

$\ln(2P_0 - P) = \ln P_0 - kt$   
On doit trouver une droite, de pente  $-k$ .

Régression linéaire:  $\ln(2P_0 - P) = 8,891 - 0,0964 \cdot t$   
 $x^2$  les probas de 1  $\Rightarrow$  hypothèse OK, la réaction est bien d'ordre 1.

On en déduit  $k = 0,0964 \text{ s}^{-1}$ .  
Comme  $v = k[A]$ ,  $k$  est en  $\text{min}^{-1}$   $\Rightarrow k = 9,64 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

(2)

**Exo 3**.  $\text{ClNO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NO}_2$

1) Réaction du 1<sup>er</sup> ordre:  $v = k[\text{ClNO}_2]$   
 $v = -\frac{d[\text{ClNO}_2]}{dt} = k[\text{ClNO}_2] \Rightarrow \frac{d[\text{ClNO}_2]}{[\text{ClNO}_2]} = -k dt$   
 $\Rightarrow \ln[\text{ClNO}_2] = -kt + \ln[\text{ClNO}_2]_0$

2) Pour  $t = 3 \text{ s}$ ,  $[\text{ClNO}_2] = \frac{1}{3} [\text{ClNO}_2]_0$  (on en a enlevé  $\frac{2}{3}$ ).  
 $\frac{2}{3}$ , il en reste  $\frac{1}{3}$ .  
 $\Rightarrow \frac{\ln[\text{ClNO}_2]_0}{3} = \ln[\text{ClNO}_2]_0 - kt$   $\Rightarrow e^{-kt} = \frac{1}{3}$   $\Rightarrow k = \frac{\ln 3}{t} = 0,37 \text{ s}^{-1}$

$k = \frac{\ln 3}{t} = 0,37 \text{ s}^{-1}$

3)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1,8 \text{ s}$   
 $t_{1/2}$  est indépendant de la quantité initiale en  $[\text{ClNO}_2]_0$ .

4)  $k' = A e^{-E_a/RT}$   
On veut  $[\text{ClNO}_2] = 0,05 [\text{ClNO}_2]_0$  à la date  $t_0$ .  
 $\Rightarrow 0,05 = e^{-kt_0}$   $\Rightarrow k' = -\frac{\ln 0,05}{t_0} = 1 \text{ s}^{-1}$

$k' = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k' = \ln A - \frac{E_a}{RT}$   
 $\Rightarrow \ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$

$$T^1 = \frac{1}{\frac{1}{T} - \frac{R}{E_a} \ln\left(\frac{k^1}{k}\right)} = 450K = 180^\circ C$$

Alors  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k^1} = 97s$

Exo 4.  $2Fe^{2+} + 2H_2O^+ = H_2O_2 + 2Fe^{3+}$

1) Réaction d'oxydation - Réaction de la rouille - Perte globale de la réaction:  $[Fe^{2+}] = [H_2O_2] \Rightarrow v = k [H_2O_2]^p [Fe^{2+}]^q$

2) Hypothèse:  $p+q=2$ . Alors  $v = k [H_2O_2]^2$

On a:  $v_{SR}(H_2O_2) = -2 \frac{d[H_2O_2]}{dt} \Rightarrow \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -2k [H_2O_2]^2$

$$\Rightarrow \frac{1}{[H_2O_2]^2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -2k$$

$$\Rightarrow \int \frac{1}{[H_2O_2]^2} = -2kt$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{1}{[H_2O_2]} \right]_0 = \left[ \frac{1}{[H_2O_2]} \right] + 2kt \Rightarrow \left[ \frac{1}{[H_2O_2]} \right]_0 = 1 + 2k [H_2O_2]_0 t$$

La loi vérifiée par l'hypothèse, on trace  $\frac{1}{[H_2O_2]}$  en f<sup>on</sup> de t.

On trouve  $\left[ \frac{1}{[H_2O_2]} \right]_0 = 1 + t$  avec  $x^2 = 1$ .

⇒ Hypothèse OK  
⇒ ordre global = 2.

On en déduit  $2k [H_2O_2]_0 = 1 \Rightarrow k = 5 \text{ s}^{-1}$

$v = k [H_2O_2]^2 \Rightarrow k \text{ en mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1} \Rightarrow k = 5 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$

3) 2<sup>e</sup> loi de Arrhenius:  $[E_a]_0 \gg [H_2O_2]_0$  méthode de détermination de l'ordre. On va supposer  $[Fe^{2+}]^q [Fe^{2+}]_0^q$ .  
Alors  $v = k [Fe^{2+}]^p [H_2O_2]^q$ .

On suppose  $p=q=1 \Rightarrow v = (k [Fe^{2+}]_0) [H_2O_2]$   
Notons  $k' = k [Fe^{2+}]_0$ . Alors  $v = k' [H_2O_2]$

Alors  $v_{SR}(H_2O_2) = -2 \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -2k' [H_2O_2]$

$$\Rightarrow \left[ \frac{1}{[H_2O_2]} \right] = \left[ \frac{1}{[H_2O_2]} \right]_0 - 2k't$$

Alors  $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right) = -2k't$

Pour vérifier l'hypothèse, on trace  $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right)$  en f<sup>on</sup> de t.

Régression linéaire:  $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right) = -0,9933 \cdot t \dots - 9,55 \cdot 10^{-3}$

$x^2$  les points de 1  $\Rightarrow$  Hypothèse OK  $\Rightarrow$  ordre 1 vis-à-vis de  $H_2O_2$

Par ailleurs:  $-2k' = -0,9933 \Rightarrow k' = 0,4966 \text{ s}^{-1}$

$$v = k' [H_2O_2] \Rightarrow k = \frac{v}{[H_2O_2]} \Rightarrow k = 0,49 \text{ s}^{-1}$$

Et finalement avec  $k' = k [Fe^{2+}]_0 = 0,5 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$

Exo 5. Temps de 1/2 de réaction

1) A  $\rightarrow$  B  $v = k [A] \Rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$\Rightarrow T_{3/4} = 2 T_{1/2}$$

2) Expérience 1. Détermination de l'ordre de la réaction:  $P_{CO_2} \propto P_{CO}$

$$v = k [CO]^x [CO_2]^y \Rightarrow v = k [CO]^x \Rightarrow T_{3/4} = 2 T_{1/2}$$

$$\left. \begin{aligned} T_{1/2} &= 34,5 \text{ min} \\ T_{3/4} &= 69 \text{ min} \end{aligned} \right\} T_{3/4} = 2 T_{1/2} \Rightarrow \text{ordre 1 ou 2. à vérifier de CO}$$

$$\alpha = 1$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Leftrightarrow k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 2,01 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Expérience 2 Idem  $P_{0,2} \gg P_{0,1} \Rightarrow v \propto k_2 [A]^{\alpha}$

$$T_{1/2} = 43 \text{ min} \Rightarrow k_2 = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0,161 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\begin{cases} k_1 = k [C_0]_A^{\beta} \\ k_2 = k [C_0]_B^{\beta} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \left( \frac{[C_0]_A}{[C_0]_B} \right)^{\beta}$$

$$\Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2} = \left( \frac{P_{0,2,0,1}}{P_{0,2,0,2}} \right)^{\beta}$$

$$\Leftrightarrow \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right) = \beta \ln \left( \frac{P_{0,2,0,1}}{P_{0,2,0,2}} \right)$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{\ln(k_1/k_2)}{\ln(P_{0,2,0,1}/P_{0,2,0,2})} = 1,5$$

Donc  $v = k [A]^{1,5} [CO]$  ordre global 2,5.

5

IP initial:  $\ln v_0 = \ln [SiO_3^{2-}] - 5,284$   
 $v^2 = 0,93939$

$$\Rightarrow \alpha = 1 \quad v \propto \ln k + \beta \ln(0,4) = -5,284$$

• On cherche  $\beta$  On prend  $[SiO_3^{2-}] = 0,100 \text{ mol.l}^{-1}$

On trace  $\ln v_0$  en f<sup>n</sup> de  $\ln [I^-]$

IP initial:  $\ln v_0 = 1,4 \ln [I^-]_0 - 5,114$   
 $\Rightarrow \beta = 1 \quad v \propto \ln k + \alpha \ln(0,4) = -5,114$

Comme  $\alpha = \beta = 1 \Rightarrow \ln k = -5,284 - \ln 0,4 = -2,981$   
 $\ln k = -5,114 - \ln 0,4 = -2,811$

$$\Rightarrow k = 5,07 \cdot 10^{-2} \text{ UST}$$

$$k = 6,01 \cdot 10^{-2} \text{ UST}$$

On fait la moyenne des 2 valeurs:  $k = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ UST}$

Comme  $v = k [SiO_3^{2-}] [I^-]$   
 $\Rightarrow k = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**Exo 7. Saponification**



De la forme  $A + OH^- \rightarrow \text{produit}$ .

Hypothèse de Ponda 1 au 2. au de A et OH:

$$v = k [A] [OH^-]$$

Hypothèse du mélange stoichiométrique  $\Rightarrow [A] = [OH^-]$

6

**Exo 6**  $SiO_3^{2-} + 2I^- = 2SiO_3^{2-} + I_2$   
 1)  $v_0 = k [SiO_3^{2-}]_0^{\alpha} [I^-]_0^{\beta} \Rightarrow \ln v_0 = \alpha \ln k + \alpha \ln [SiO_3^{2-}]_0 + \beta \ln [I^-]_0$   
 • On cherche  $\alpha$ : on prend  $[I^-]_0 = 0,100 \text{ mol.l}^{-1}$   
 On trace  $\ln v_0$  en f<sup>n</sup> de  $\ln [SiO_3^{2-}]$ .

Alors  $v = k [\text{OH}^-]^2$

(7)

Conséquence :  $\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -v \Rightarrow \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -k [\text{OH}^-]^2$

$$\Rightarrow \frac{1}{[\text{OH}^-]} = \frac{1}{[\text{OH}^-]_0} + k \cdot t \quad \Leftrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{[\text{OH}^-]_0}{1 + k[\text{OH}^-]_0 \cdot t}$$

1) Dommage au bout de  $t_1 = 20 \text{ min}$  :



A l'équivalence  $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b \Leftrightarrow C_b = [\text{OH}^-] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_b} = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Donc  $k = \frac{1}{t_1} \cdot \left( \frac{1}{[\text{OH}^-]} - \frac{1}{[\text{OH}^-]_0} \right) = 5,6 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2) Au bout de  $t_2 = t_1 + 20 \text{ min} = 40 \text{ min}$ , on a :

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{OH}^-]_0}{1 + k[\text{OH}^-]_0 \cdot t_2} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

• Retour à l'équivalence est :

$$N_e = \frac{[\text{OH}^-] \cdot V_b}{Q} = 3,6 \text{ mL}$$

3) On veut que la réaction soit totale à 1% près = I.P. relative 1% des  $\text{OH}^-$  restants :

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2} \cdot [\text{OH}^-]_0$$

Alors  $t = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{[\text{OH}^-]} - \frac{1}{[\text{OH}^-]_0} \right)$

$$\Leftrightarrow t = \frac{99}{k [\text{OH}^-]_0} = 880 \text{ min} = 14 \text{ h } 45 \text{ min}$$