

Corrigé des applications de
cours du chapitre C2

Application n°1: Déterminer les ordres partiels et l'ordre global d'une réaction chimique

$$1. \quad v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^2$$

$$\left. \begin{array}{l} - q_{\text{CO}} = 1 \\ - q_{\text{Cl}_2} = 2 \end{array} \right\} q = 3$$

$$2. \quad v = k [\text{NO}_2]^2$$

$$\left. \begin{array}{l} - q_{\text{NO}_2} = 2 \\ - q_{\text{CO}} = 0 \end{array} \right\} q = 2$$

Application n°2: Détermination de l'énergie d'activation par la loi d'Arrhenius

Q1) D'après la loi d'Arrhenius, $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

D'où $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$

↑
ordonnée
à l'origine

↑
pente.

Q2)

$\frac{1}{T} \text{ (en K}^{-1}) \times 10^{-3}$	3,4	3,2	3,1	3,0	3,0
$\ln(k) \text{ (en s}^{-1})$	-1,06	-0,402	+0,207	+0,789	1,33

Q3) Régression linéaire : $r = 0,99999$, belle pente $\rightarrow$ modèle vérifié.

$$a = -\frac{E_a}{R} = -6,02 \times 10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$b = 19,1 \text{ s}^{-1}$$

Q4) D'où $t_a \approx 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $A = 2,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

Application n° 3 : Oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène

Q1) À l'instant initial: $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{1} = \frac{[\text{I}^\ominus]_0}{3}$

Or, $\forall t \in \mathbb{R}^+$, $[\text{H}_2\text{O}_2](t) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - x$
 $[\text{I}^\ominus](t) = [\text{I}^\ominus]_0 - 3x$

D'où $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2](t) + x$
 $\frac{[\text{I}^\ominus]_0}{3} = \frac{[\text{I}^\ominus](t)}{3} + x$

Donc $\forall t \in \mathbb{R}^+$, $[\text{H}_2\text{O}_2](t) = \frac{[\text{I}^\ominus](t)}{3}$

Par ailleurs, $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^{q_1} [\text{I}^\ominus]^{q_2}$

$\Rightarrow v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^{q_1} (3 [\text{H}_2\text{O}_2]^{q_2})$

$\Rightarrow v = 3^{q_2} k [\text{H}_2\text{O}_2]^{q_1} [\text{H}_2\text{O}_2]^{q_2}$

$\Rightarrow v = k_{\text{app}} [\text{H}_2\text{O}_2]^q$ où $\begin{cases} k_{\text{app}} = 3^{q_2} k \\ q = q_1 + q_2 \end{cases}$

Q2) On avait montré que $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2](t)} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + k_{\text{app}} t$ ($\alpha = 1$).

Si la représentation graphique $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = f(t)$ est une droite, alors l'ordre global 2 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est compatible.

C2

(3)

On obtient une représentation affine avec $r = 0,9996$ ✓

$$\begin{cases} a = k_{app} = 2,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ b = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = 99,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \text{ (cohérent } [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Application n°4: Action de la soude sur le bromoéthane

$$[\text{HO}^\ominus]_0 = 10 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc appliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre: $[\text{HO}^\ominus](t) \approx [\text{HO}^\ominus]_0$ pour toute l'expérience.

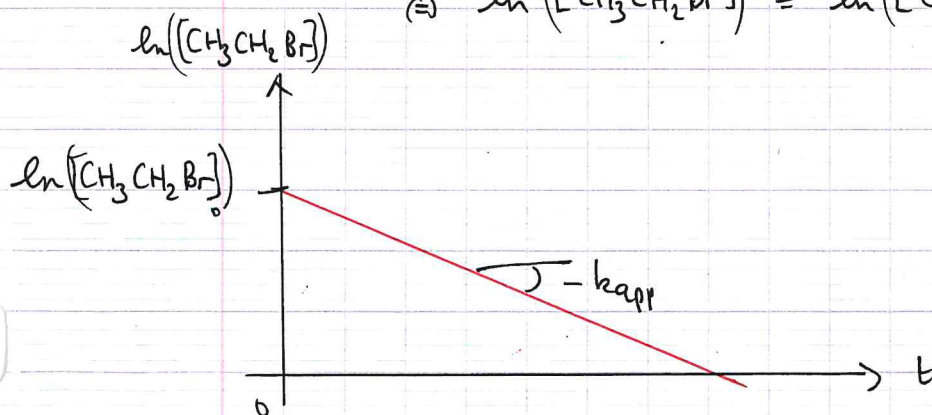
$$\begin{aligned} \text{D'où } v &= k [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]^{q_1} [\text{HO}^\ominus]^{q_2} \\ \Leftrightarrow v &= k [\text{HO}^\ominus]^{q_2} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]^{q_1} \\ \Leftrightarrow v &= k_{app} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]^{q_1} \text{ avec } k_{app} = k [\text{HO}^\ominus]_0^{q_2} \end{aligned}$$

Il y a cette réaction est d'ordre partiel $q_1 = 1$ par rapport au $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$.

Tracons $\ln([\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]) = f(t)$ et voyons si on obtient une droite.

$$\text{En effet, } \ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}](t)}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]_0}\right) = -k_{app} t.$$

$$\Leftrightarrow \ln([\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]) = \ln([\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]_0) - k_{app} t.$$



$$r^2 = 0,99990 \quad \checkmark$$

On trouve $-k_{app} = -8,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$$\Rightarrow \underline{k_{app} = 8,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$

Application n°5 : Isolation d'un alcène

Q1) $[R]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg [I_2]_0 = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On applique la méthode de la dégénérescence de l'ordre.

D'où $[R](t) \approx [R]_0$ à tout instant.

Ainsi : $v = k [I_2]^{q_1} [R]^{q_2}$

$$\Rightarrow \underline{v = k_{app} [I_2]^{q_1} \text{ avec } k_{app} = k [R]_0^{q_2}}$$

Q2) $\frac{d[I_2]}{dt}(t_n) = \frac{[I_2](t_{n+1}) - [I_2](t_{n-1})}{t_{n+1} - t_{n-1}}$

Il faut bien faire attention aux indices $n+1$ et $n-1$: il ne faut pas générer l'erreur "out of range" qui signifie que le code a voulu piocher une valeur non présente dans la liste.

Par exemple si $L = [1, 2, 3, 4, 5]$ alors $L[0] = 1$

$$L[1] = 2$$

$\vdots$

$$L[4] = 5$$

mais $\text{len}(L) = 5$

Pour la boucle for, on parcourt les éléments de I_2 entre $I_2[1]$ et $I_2[\text{len}(I_2)-1]$ pour bien pouvoir prélever $I_2[0]$ et $I_2[\text{len}(I_2)]$.

Q3) La liste d'I2dt comporte $\text{len}(I2) - 2$ éléments, donc 5 éléments.

Q4) Ligne 10 : $dI2dt.append((I2[i+1] - I2[i-1]) / (t[i+1] - t[i-1]))$
 Ligne 13 : on fait du "slicing" → on ne prend que les éléments de la liste de I2 pour calculer $\text{len}(I2)$ en s'assurant qu'ils correspondent bien au nombre d'éléments de la liste d'I2dt.

Q5) La réaction admet un ordre partiel de 1 par rapport à I_2 .

Application n° 6 : Temps de demi-réaction

$q=0$ $[A](t) = [A]_0 - \alpha k t$

Il vient : $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow [A]_0 - \alpha k t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$

$$\Leftrightarrow \alpha k t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$

$q=1$ $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - \alpha k t$

Il vient : $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) = \ln([A]_0) - \alpha k t_{1/2}$

$$\Leftrightarrow \ln([A]_0) - \ln(2) = \ln([A]_0) - \alpha k t_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow \alpha k t_{1/2} = \ln(2)$$

$$\Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}$$

Seul cas où $t_{1/2}$
ne dépend pas de
 $[A]_0$!

$q=2$ $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$

C2

6

$$\text{Il vient: } [A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow \alpha k t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$

$$\Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$$