

Correction du TD d'application



I Pour s'échauffer

I/A Énergie d'activation et constante de vitesse

- 1) On sait que $k(T) = Ae^{-\mathcal{E}_a/RT}$. Avec une succession de températures, on peut tracer $\ln(k(T)) = f(1/T)$ afin de vérifier la loi :

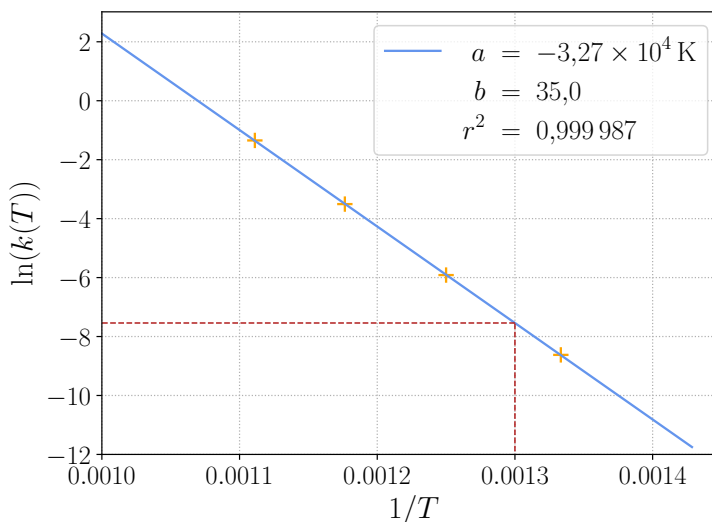
$$y = ax + b$$

$$\ln(k(T)) \quad \begin{array}{ccc} \swarrow & \downarrow & \searrow \\ -\frac{\mathcal{E}_a}{R} & \frac{1}{T} & \ln(A) \end{array}$$

On trouve une régression de $r^2 = 0,99999$, avec $\ln A = 35,0$ et

$$-\frac{\mathcal{E}_a}{R} = -32,7 \times 10^3 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_a = 2,7 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}$$



- 2) Avec la régression linéaire précédente, on doit trouver la valeur de $\ln(k)$ avec $T = 773 \text{ K}$, c'est-à-dire $1/T = 1,30 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$: par lecture graphique, on trouve $\ln(k) = -7,51$, d'où

$$\boxed{k(500^\circ\text{C}) = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

I/B Utilisation du temps de demi-réaction

- 3) D'après le cours, pour une réaction d'ordre 2 en A uniquement, on a $t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$ avec a le coefficient stœchiométrique du composé A. C'est la seule situation où augmenter la concentration baisse le temps de demi-réaction : l'ordre 0 a un $t_{1/2} \propto [A]_0$, et l'ordre 1 ne dépend pas de $[A]_0$: on a donc une **réaction d'ordre 2 en A**.



II Étude d'un mélange stœchiométrique

- 1) Si la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, cela veut dire qu'elle s'écrit



Leurs coefficients stœchiométriques sont égaux à -1, ce qui veut dire que chacun de ces réactifs a une concentration $c(t) = c_0 - x(t)$ à chaque instant ; ainsi

$$v = kc(t)^2$$

Cette réaction est équivalente à une réaction d'ordre 2 par rapport à un unique réactif, dont le temps de demi-réaction est

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

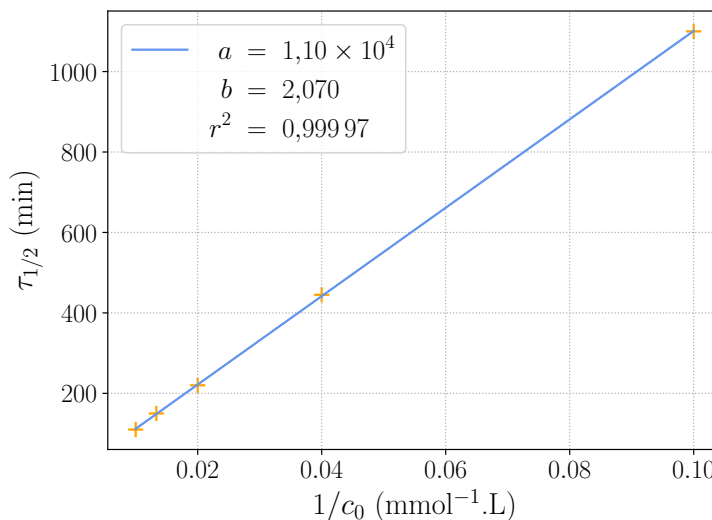
Pour vérifier que les données sont compatibles avec cette relation, on trace $\tau_{1/2} = f(1/c_0)$ en traçant

$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = t_{1/2} \\ a = 1/k \\ x = 1/c_0 \end{cases}$$

On trouve bien ici une droite avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,99997$, confirmant que l'ordre global est compatible avec 2.

Attention

Cette démarche ne prouve en rien que les ordres partiels sont chacun de 1 : ils pourraient être de 1/2 et 3/2 respectivement.



- 2) Comme déterminé dans la régression linéaire, le coefficient directeur de la droite est l'inverse de la constante de vitesse. On trouve donc

$$k = 9,10 \times 10^{-5} \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} = 9,10 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

III Intérêt de la dégénérescence de l'ordre

- 1) Par définition,

$$v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$$

- 2) Avec les proportions stœchiométriques, on a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]$, et par définition de α on a $[\text{Hg}^{2+}] = \alpha[\text{Hg}^{2+}]_0$. Ainsi,

$$v = k(\alpha[\text{Hg}^{2+}]_0)^{p+q} \Leftrightarrow v = k'\alpha^{p+q}$$

avec $k' = k[\text{Hg}^{2+}]_0^{p+q}$. On remarque que α évolue de manière inversement proportionnelle au temps, ce qui correspond à une cinétique d'ordre 2 (par méthode intégrale). On a donc

$$p + q = 2$$

- 3) Avec un large excès d'ions fer II, on se place dans l'approximation de la dégénérescence de l'ordre, c'est-à-dire que $\forall t \quad [\text{Fe}^{2+}] \approx [\text{Fe}^{2+}]_0$. Ainsi,

$$v = k_{\text{app}}(\alpha[\text{Hg}^{2+}]_0)^q \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{Fe}^{2+}]_0^p$$

Étant donné que $p + q = 2$, ni l'un ni l'autre ne peut être plus grand que 2. De plus, si $p = 0$, alors $k_{\text{app}} = k$ et la cinétique n'aurait pas changé : on suppose donc que $p = 1 = q$ et on teste cette hypothèse avec les données de l'expérience 2. Pour cela, on écrit la relation entre la vitesse de la réaction et la concentration en ions mercure et on exprime la solution de l'équation différentielle obtenue :

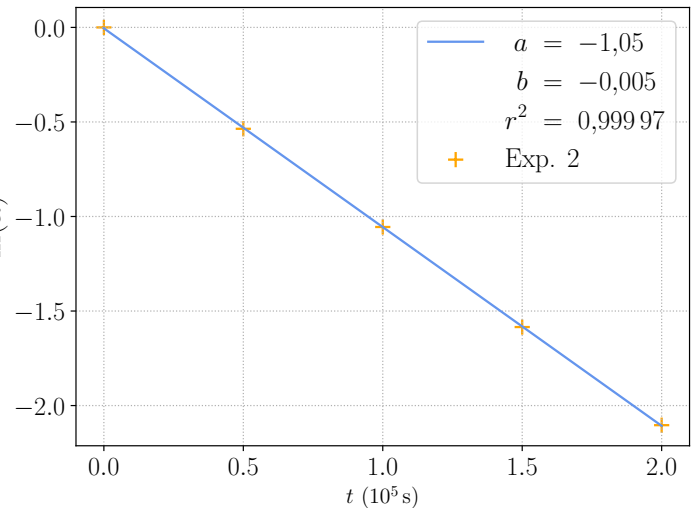
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Hg}^{2+}] \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]_0 e^{-2k_{\text{app}}t}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\alpha = e^{-2k_{\text{app}}t}}$$

On vérifie cette hypothèse en traçant $\ln \alpha = f(t)$, soit en faisant la régression linéaire

$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = \alpha \\ a = -2k_{\text{app}} \\ x = t \end{cases}$$

On trouve ici aussi une droite avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,99997$, confirmant que l'ordre partiel en mercure est compatible avec 1 : $\boxed{q = 1}$. Comme $p + q = 2$, on a forcément $\boxed{p = 1}$.



4) On obtient la constante de vitesse grâce à la pente de la régression linéaire :

$$-2k_{\text{app}} = -2k[\text{Fe}^{2+}]_0 \Leftrightarrow k = \frac{2k_{\text{app}}}{2[\text{Fe}^{2+}]_0} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 2k_{\text{app}} = 1,051 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{k = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}}$$