

Correction du TD d'entraînement

★ I Utilisation de la méthode intégrale

1) On utilise la loi du gaz parfait :

$$\frac{n_B}{V} = \frac{p_B}{RT} \Leftrightarrow c_B = \frac{p_{B,0}}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} p_{B,0} = 0,843 \text{ bar} = 8,43 \times 10^{-4} \text{ Pa} \\ R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ T = 326 \text{ K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{c_B = 31,5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}} \Leftrightarrow \boxed{c_B = 31,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Faites bien attention aux unités utilisées dans l'application numérique, qui viennent ici de celles de l'équation d'état des gaz parfait.

2) Faisons l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 2. Pour simplifier les écritures, notons $X = C_4H_6$. Une loi de vitesse d'ordre 2 en X signifie qu'elle s'écrit

$$v = k[X]^2 \quad \text{mais on a aussi} \quad v = -\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt}$$

grâce au lien entre vitesse de disparition d'un réactif et vitesse d'une réaction. Avec une séparation des variables, cela se traduit par

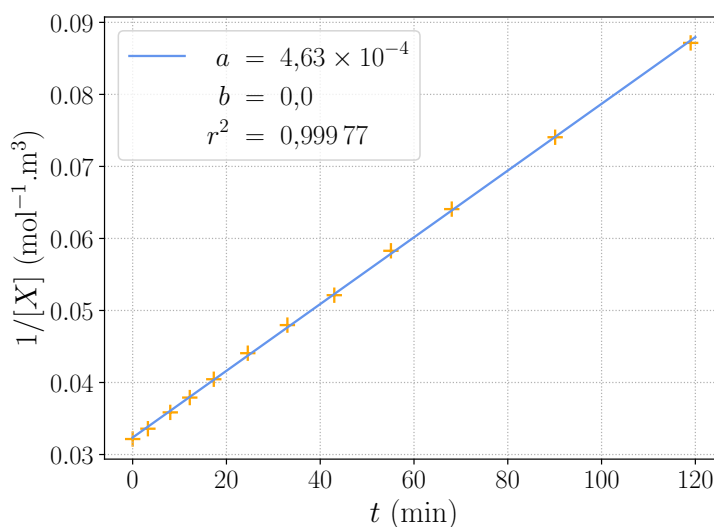
$$-\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt} = k[X]^2 \Leftrightarrow \frac{d[X]}{[X]^2} = -2k dt \Leftrightarrow -\frac{1}{[X]} = -2kt + K$$

en primitivant de part et d'autre. On trouve K par la condition initiale : $[X](t=0) = c_{B,0}$. On a donc $\boxed{K = -1/c_{B,0}}$ et finalement

$$\boxed{\frac{1}{[X]} = \frac{1}{c_{B,0}} + 2kt}$$

Pour vérifier cet ordre 2, il suffit donc de tracer

$$y = ax + b \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = \frac{1}{[X]} \\ [X] = \frac{p_B}{RT} \\ a = 2k \\ x = t \\ b = \frac{1}{c_{B,0}} \end{cases}$$



On observe que la régression passe bien par tous les points, et on trouve également $r^2 = 0,9997$, validant l'ordre 2. Le coefficient directeur valant $2k$, on trouve finalement

$$\boxed{k = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1} = 2,32 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{min}^{-1}}$$

- 3) Pour un système d'ordre 2, on a $t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$ avec a le coefficient stœchiométrique arithmétique de l'élément A. Ici, le coefficient stœchiométrique du butadiène est 2, et on a donc

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k c_{B,0}} \Leftrightarrow \boxed{t_{1/2} = 70,0 \text{ min}}$$

- 4) On cherche donc t_{99} tel qu'il ne reste que 1% de $c_{B,0}$, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} [X](t = t_{99}) &= \frac{1}{100} c_{B,0} \Leftrightarrow \frac{100}{c_{B,0}} = \frac{1}{c_{B,0}} + 2kt_{99} \Leftrightarrow t_{99} = \frac{1}{2k} \times \frac{99}{c_{B,0}} \\ \Leftrightarrow \boxed{t_{99} = 99t_{1/2}} &\quad \text{donc} \quad \boxed{t_{99} = 6930 \text{ min} = 115,5 \text{ h} = 4,8125 \text{ jours}} \end{aligned}$$

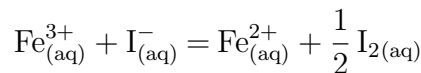
II Utilisation de la méthode différentielle



Même sans connaître le principe de l'oxydo-réduction, la réaction étudiée met en contact les ions iodure, donc I^- , et les ions fer III, donc Fe^{3+} . Par déduction les produits sont les autres composés cités, c'est-à-dire I_2 et Fe^{2+} . La manière la plus simple de l'équilibrer serait avec des nombres entiers et notamment 2 devant chaque élément sauf I_2 , mais on nous demande de l'écrire avec un nombre stœchiométrique de 1 devant les espèces du fer.

1)

En tant qu'équation-bilan et donc qu'équation, il suffit de diviser chaque côté par 2 pour obtenir :



Il n'est en effet pas choquant d'avoir des coefficients stœchiométriques qui ne sont pas entiers dans une équation-bilan.



Or, par le lien vitesse-concentration, on a

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$$

pour X_i un élément de l'équation-bilan

$$0 = \sum_i \nu_i X_i$$



Si on veut exprimer v en fonction de la concentration en ions iodure, on a donc

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{dc_0 - x}{d} \Leftrightarrow \boxed{v = \frac{dx}{dt}}$$

étant donné que c_0 est une constante.

- 2) Par définition,



Une réaction $aA + bB = cC + dD$ a une loi de vitesse admettant un ordre si elle s'écrit

$$v = k[A]^p[B]^q$$

avec p l'ordre partiel par rapport au réactif A et q l'ordre partiel par rapport au réactif B.



Ici, les réactifs sont les ions fer III et les ions iodure, donc la vitesse s'écrirait donc

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^p[\text{I}^-]^q$$

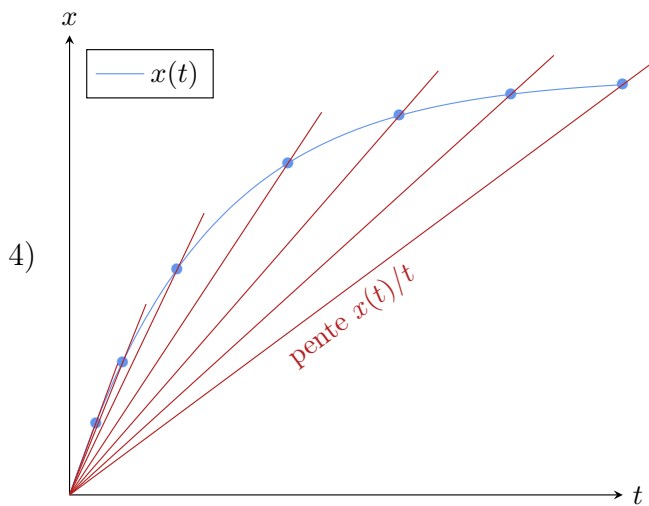


On trouve l'unité de k en étudiant celles des termes en jeu dans l'équation :

$$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = [k] \times (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{a+b}$$

donc la dimension de k est $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{1-a-b}\text{s}^{-1}$.

- 3) Dans la dernière partie du cours, nous avons introduit le concept du dosage par titrage, et exposé la nécessité de **ralentir la réaction** pour qu'un volume de solution prélevé à un instant t mais dosé par méthode chimique à un instant ultérieur ait une évolution négligeable entre ces deux instants : cette pratique s'appelle la **trempe chimique**, et une des manières de réaliser une trempe chimique est de fortement diluer la solution prélevée. En effet, la vitesse étant liée à la concentration en les réactifs (pour une réaction admettant un ordre), on peut « geler » l'état de la réaction en augmentant le volume du solvant et donc en réduisant la concentration des éléments.



On peut commencer par remarquer que $x(t)/t$ a la dimension d'une vitesse de réaction, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Il faut ensuite remarquer que $x(t)/t = (x(t) - x(0))/(t - 0)$ avec un avancement nul à $t = 0$; si t est suffisamment petit, on a donc

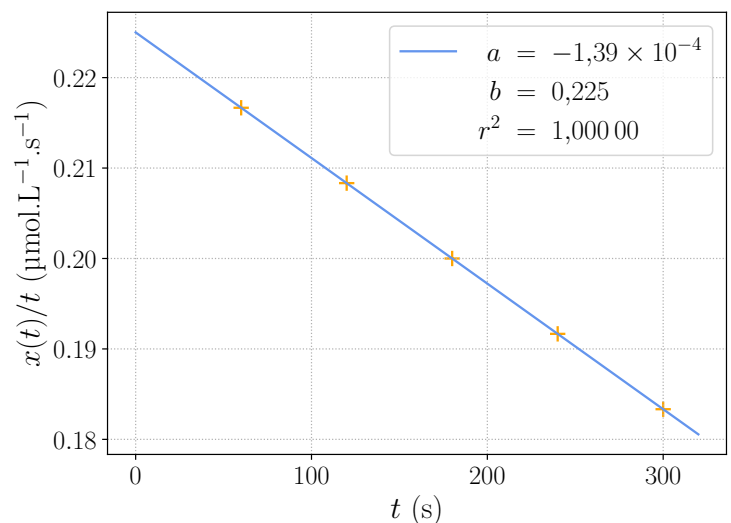
$$\frac{x(t)}{t} \approx \left. \frac{dx}{dt} \right|_0$$

et ainsi $x(t)/t$ est une approximation de la vitesse de la réaction ; c'est ce qu'on appelle l'approximation de la tangente par la sécante. En faisant la régression linéaire jusqu'en 0, on trouvera bien la vitesse en 0.

On réalise cette régression avec $y = x(t)/t$, $x = t$ et $b = v_0$, pour obtenir le résultat suivant :

On trouve alors, grâce à l'ordonnée à l'origine,

$$v_0 = 2,25 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



- 5) Pour déterminer les valeurs de p et q , il faut utiliser des expériences dans lesquelles l'une des deux concentrations est fixe alors que l'autre non : ça revient au même principe que la dégénérescence de l'ordre.

Ici, dans les expériences 1, 2 et 3 par exemple, on a $[I^-]_0 = \text{cte}$. Dans ce cas, à chaque fois on a

$$v_{0,1} = k[Fe^{3+}]_{0,1}^p [I^-]_0^q$$

$$v_{0,2} = k[Fe^{3+}]_{0,2}^p [I^-]_0^q$$

$$v_{0,3} = k[Fe^{3+}]_{0,3}^p [I^-]_0^q$$

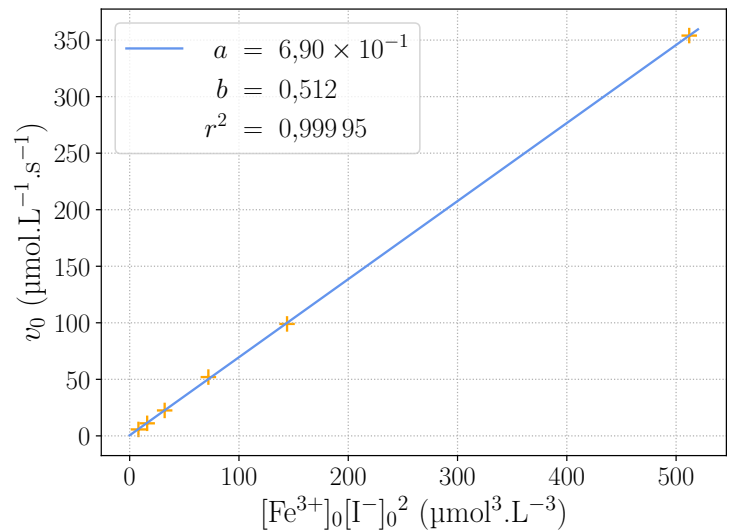
et v_0 ne dépend que de la concentration en ions fer III. Comme on cherche des ordres partiels entiers, on en déduit qu'il suffit d'étudier comment varie v_0 à une modification simple de la concentration initiale en ions fer III pour déduire l'ordre : ici par exemple, en multipliant par 2 cette concentration initiale, la vitesse est multipliée par environ 2 à chaque fois. Le seul ordre partiel p permettant cette relation est bien évidemment un ordre partiel égal à 1 : on en déduit $p = 1$.

De même, avec des expériences où la concentration initiale en ions fer III est fixe, par exemple pour les 1 et 4, on a une variation de v_0 dépendante uniquement de la concentration initiale en ions iodure. Or, on remarque cette fois que multiplier par 3 cette concentration multiplie par 9 la vitesse initiale : le seul ordre partiel entier qui permet que $3^q = 9$ est bien évidemment 2, et on en déduit $q = 2$.

- 6) On pourrait mesurer k en prenant $v_0 / ([Fe^{3+}]_0 \times [I^-]_0^2)$ à chaque fois et en faisant la moyenne, mais pour avoir la meilleure estimation avec ces données la régression linéaire est plus efficace : les éventuelles variabilités de mesure se combinent toutes ensemble pour avoir une estimation combinée dépendante, plutôt qu'une estimation moyennée où les valeurs sont supposées indépendantes. Ainsi, on trace

$$v_0 = f([Fe^{3+}]_0 \times [I^-]_0^2)$$

dont le coefficient directeur sera k .



On trouve alors

$$k = 6,90 \times 10^{-1} \mu\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow k = 6,90 \times 10^{11} \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



Les conditions de cette question sont celles des proportions stœchiométriques : en effet, comme les deux réactifs ont le même coefficient stœchiométrique **et que celui-ci est égal à 1**, leurs deux concentrations à un instant t valent $c_0 - x$. Ainsi, la vitesse de réaction s'écrit

$$v = k(c_0 - x)(c_0 - x)^2 = k(c_0 - x)^3 = \frac{dx}{dt}$$

7)



en la reliant à la question 1). Comme pour l'ordre 2, on résout cette équation en séparant les variables :

$$\frac{dx}{(c_0 - x)^3} = k dt \quad (3.1)$$



On doit, de cette équation, en trouver une primitive. Pour effectuer ce raisonnement, il est plus simple de partir d'une forme simple à dériver qui donnerait celle à gauche du signe égal. Or, on sait que pour u une fonction,

$$(u^\alpha)' = \alpha u' u^{\alpha-1}$$

Donc si $\alpha = -2$, on aura u^{-3} en dérivant, ce qui correspond à notre équation à nous. Cependant, il faut faire attention aux constantes et signes \pm dans de telles situations : calculons la dérivée en entier.

$$(u^{-2})' = -2u' u^{-3}$$

Soit

$$u : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+ \quad \Rightarrow \quad du : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+ \\ x \mapsto c_0 - x \quad \Rightarrow \quad x \mapsto -dx$$

On a donc

$$d((c_0 - x)^{-2}) = -2(-dx)(c_0 - x)^{-3}$$

Et en prenant la primitive de chaque côté,

$$\int d((c_0 - x)^{-2}) = \int -2(-dx)(c_0 - x)^{-3}$$



On peut donc résoudre l'équation différentielle 3.1 par intégration, pour obtenir

$$\frac{1}{(c_0 - x)^2} = 2kt + K \quad \text{et} \quad \frac{1}{c_0^2} = K \quad \text{donc} \quad \boxed{\frac{1}{(c_0 - x)^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt}$$



Or, par définition, le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel l'avancement est à la moitié de sa valeur finale, c'est-à-dire $x(\tau) = x_f/2$.



Ici, on trouve donc

$$x(\tau) = \frac{c_0}{2} \Leftrightarrow \frac{1}{(c_0 - \frac{c_0}{2})^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k\tau \Leftrightarrow \frac{4}{c_0^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k\tau$$



Soit finalement

$$\boxed{\tau = \frac{3}{2kc_0^2}}$$



III Méthode des vitesses initiales

1) Par définition,

$$v_0 = k[A]_0^p[B]_0^q$$

2) Comme dans l'exercice II, il suffit de trouver deux expériences où $[B]_0$ est constante pour voir comment v_0 varie par multiplication de $[A]_0$. Ici, dans les expériences 3 et 4, $[B]_0 = 0,448 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On a donc

$$\begin{cases} v_{0,3} = k[B]_0^q \times [A]_{0,3}^p \\ v_{0,4} = k[B]_0^q \times [A]_{0,4}^p \end{cases} \Leftrightarrow \frac{v_{0,3}}{v_{0,4}} = \left(\frac{[A]_{0,3}}{[A]_{0,4}} \right)^p$$

$$\Leftrightarrow \boxed{p = \frac{\ln(v_{0,3}/v_{0,4})}{\ln([A]_{0,3}/[A]_{0,4})}}$$

A.N. : $\boxed{p \approx 1}$

On en conclut que $\boxed{p = 1}$, en supposant l'ordre entier.

- 3) On fait de même avec les expériences 1 et 2 par exemple, où cette fois c'est $[A]_0$ qui est constante. On trouve alors

$$\boxed{q = \frac{\ln(v_{0,1}/v_{0,2})}{\ln([B]_{0,1}/[B]_{0,2})}}$$

A.N. : $\boxed{q \approx 2}$

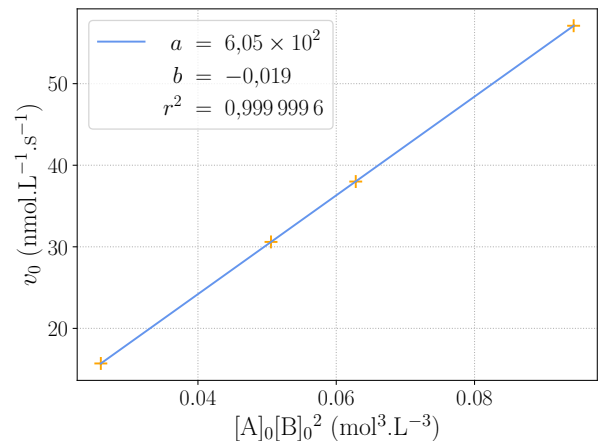
On en conclut que $\boxed{q = 2}$, en supposant l'ordre entier. L'ordre global, défini par $p + q$, est donc $\boxed{p + q = 3}$.

- 4) Pour plus de précision, on peut tracer une régression linéaire de $v_0 = f([A]_0[B]_0^2)$ avec

$$y = ax \quad \text{avec} \quad \begin{cases} y = v_0 \\ a = k \\ x = [A]_0[B]_0^2 \end{cases}$$

On trouve bien ici une droite avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,99997$, confirmant que l'**ordre global** est compatible avec 3. Le coefficient directeur donne directement k , et on a

$$\boxed{k = 6,05 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$



- 5) Si le mélange est stœchiométrique, cela veut dire que les concentrations des réactifs sont égaux à chaque instant, soit $[A] = [B]$. Ainsi, la loi de vitesse serait

$$\begin{aligned} & \boxed{v = k[A]^3 = -\frac{d[A]}{dt}} \\ & \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A](t)^3 \\ & \Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A](t)^3} = -k \int_{t=0}^t dt \\ & \Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A](t)} d\left(-\frac{1}{2}[A]^2\right) = -k \int_{t=0}^t dt \\ & \Leftrightarrow -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A](t)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = -k(t-0) \\ & \Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{[A](t)^2} = 2kt + \frac{1}{[A]_0^2}} \end{aligned}$$

$\times(-1)$
 Séparation et \int
 $([A]^{-2})' = -2 \frac{d[A]}{[A](t)^3}$
 On intègre
 $\times(-2)$