

TD révison cinétique chimique - correction

ex 7 : décomposition thermique du DMSO.

1°  $v_0 = - \frac{d[DMSO]}{dt} \Big|_{t=0} \rightarrow$  opposé du coeff. directeur de la tangente à l'origine à la courbe  $[DMSO] = f(t)$

2°  $v_0 = k [DMSO]^a \Leftrightarrow \ln(v_0) = \ln(k) + a \ln[DMSO]_0$

$\rightarrow$  on trace  $\ln(v_0) = f(\ln[DMSO]_0)$  et on fait une régression linéaire.  
 $\rightarrow$  les pts sont globalement alignés et répartis aléatoirement autour de la droite moyenne : modèle linéaire valide.

$\rightarrow$  coefficient directeur :  $a = 1.03 \rightarrow [a = 1]$   
 $\rightarrow$  ordonnée à l'origine :  $b = -7.04 \rightarrow k = 903 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
 (valeur de  $k$  peu fiable due à l'exp.)

3° AEQS à  $CH_3^{\bullet}$  :  $\frac{d[CH_3^{\bullet}]}{dt} = 0 \Leftrightarrow v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0$  (Eq1)

AEQS à  $\dot{C}H_2SOCH_3^{\bullet}$  :  $\frac{d[\dot{C}H_2SOCH_3^{\bullet}]}{dt} = 0 \Leftrightarrow 2v_2 - v_3 - v_4 = 0$  (Eq2)

(Eq1) + (Eq2)  $\Leftrightarrow v_1 = 2v_4$  d'après la loi de Van't Hoff :  $k_1 [DMSO] = 2k_4 \frac{[CH_3^{\bullet}]}{[CH_2SOCH_3^{\bullet}]}$

soit  $[CH_2SOCH_3^{\bullet}] = \frac{k_1 [DMSO]}{2k_4 [CH_3^{\bullet}]}$  (Eq3)

4°  $v_0 = \frac{d[CH_4]}{dt} = v_2 = k_2 [CH_3^{\bullet}] [DMSO]$   
 [IR] à exprimer.

⚠ l'énoncé est peu précis  $\Rightarrow$  j'aurais dû le modifier (mouons qui ne sont plus au prog)  
 "en négligeant  $v_4$  devant les vitesses des autres actes élémentaires"

(Eq1) devient  $v_1 - v_2 + v_3 = 0$

loi de Van't Hoff.

(Eq2) devient  $v_2 - v_3 = 0 \Leftrightarrow v_2 = v_3 \Leftrightarrow k_2 [CH_3^{\bullet}] [DMSO] = k_3 [CH_2SOCH_3^{\bullet}]$

$\Leftrightarrow [CH_2SOCH_3^{\bullet}] = \frac{k_2}{k_3} [CH_3^{\bullet}] [DMSO]$

en utilisant (Eq3),  $\frac{k_2}{k_3} [CH_3^{\bullet}] [DMSO] = \frac{k_1 [DMSO]}{2k_4 [CH_3^{\bullet}]} \Leftrightarrow [CH_3^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2k_2 k_4}}$

D'où  $v_0 = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}} [DMSO]$

5° d'après l'expression précédente ordre 1 pour DMSO en accord avec l'étude expérimentale.

6° on note  $k = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}}$  et on applique la loi d'Arrhenius à toutes les constantes de vitesse.

$A e^{-E_a/RT} = \sqrt{\frac{A_1 A_2 A_3}{2A_4}} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{2RT} - \frac{E_{a2}}{2RT} - \frac{E_{a3}}{2RT} + \frac{E_{a4}}{2RT}\right]$

par identification  $E_a = \frac{E_{a1} + E_{a2} + E_{a3} - E_{a4}}{2}$

ex 8 étude d'une réaction d'oxydo-réduction.

1°) on voit que  $t_{1/2}$  augmente quand  $C_0$  diminue  $\rightarrow$  on peut supposer un ordre global 2.  
 en effet,  $v_0 = k [Co^{3+}]^\alpha [Fe^{2+}]^\beta$  et  $[Co^{3+}] = [Fe^{2+}]$  (mélange stœch.)

d'où  $v_0 = k [Co^{3+}]^{\alpha+\beta}$  avec  $\alpha+\beta=2$

$v_0 = k [Co^{3+}]^2$   
 $v_0 = -\frac{d[Co^{3+}]}{dt}$  ... (calcul du cours à refaire)  $\frac{1}{[Co^{3+}]} - \frac{1}{C_0} = kt$

à  $t = t_{1/2}$   $[Co^{3+}] = \frac{C_0}{2}$  soit  $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$

on trace la courbe  $t_{1/2} = f(1/C_0)$  et on fait une régression linéaire.

$\rightarrow$  les pts sont globalement alignés et répartis aléatoirement autour de la droite moyenne : ordre global 2 valide

2°)  $v_0 = k [Co^{3+}]_0^\alpha [Fe^{2+}]_0^\beta \Leftrightarrow \ln(v_0) = \ln(k) + \beta \ln[Fe^{2+}]_0 + \alpha \ln[Co^{3+}]_0$

on trace la courbe  $\ln(v_0) = f(\ln[Co^{3+}]_0)$  et on fait une rég. lin.

$\rightarrow$  les pts sont globalement alignés et répartis aléatoirement autour de la droite moyenne : modèle valide.

$\rightarrow$  coefficient directeur :  $\alpha = 1,00 \rightarrow \boxed{\alpha = 1}$  et  $\boxed{\beta = 1}$

3°) exp I : coeff directeur  $\alpha = 2,08 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{k}$  soit  $k = 481 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$   
 exp II : ordonnée à l'origine  $b = -0,206 = \ln(k) + \ln[Fe^{2+}]_0$   
 $\Rightarrow k = 8,14 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$= 8,01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

les résultats concordent à peu près

5°)  $v_0 = k(C_0)^2 = (C_0)^2 (a + b[H^+]^x)$

si  $x = -1$   $v_0 = (C_0)^2 a + (C_0)^2 b \times \frac{1}{[H^+]}$  et  $[H^+] = 10^{-pH}$

on trace la courbe  $v_0 = f(10^{pH})$  et on fait une rég. lin.

$\rightarrow$  les pts sont globalement alignés et répartis aléatoirement autour de la droite moy.

$\rightarrow$  modèle valide :  $\boxed{x = -1}$

$\rightarrow$  coeff. directeur :  $b = 4 \cdot 10^{-7}$  d'où  $b = 0,4 \text{ s}^{-1}$   
 ordonnée à l'origine :  $(C_0)^2 a = 4,04 \cdot 10^{-6}$  d'où  $a = 4,04 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

6°)  $k = a + b \cdot 10^{pH}$  d'où  $10^{pH} = \frac{k-a}{b} \Leftrightarrow \boxed{pH = \log\left(\frac{k-a}{b}\right)}$

AN :  $\underline{pH = 1}$

$$(7^{\circ}) \quad v_p(\text{Fe}^{3+})_2 = v_1 = k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Co}^{3+}]$$

$$(8^{\circ}) \quad v_p(\text{Fe}^{3+})_b = v_3 = k_3 [\text{CoOH}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}] \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{CoOH}^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{3+}] (\text{C}^{\circ})} \Leftrightarrow [\text{CoOH}^{2+}] = \frac{K_2 [\text{Co}^{3+}] \text{C}^{\circ}}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{d'où} \quad v_p(\text{Fe}^{3+})_b = K_2 k_3 (\text{C}^{\circ}) \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Co}^{3+}]}{[\text{H}^+]}$$

$$(9^{\circ}) \quad v_p(\text{Fe}^{3+}) = \left( k_1 + \frac{K_2 k_3 (\text{C}^{\circ})}{[\text{H}^+]} \right) [\text{Fe}^{2+}] [\text{Co}^{3+}]$$

$$(10^{\circ}) \quad \text{on a bien} \quad k = k_1 + \frac{K_2 k_3 (\text{C}^{\circ})}{[\text{H}^+]} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} a = k_1 \\ b = k_3 K_2 \text{C}^{\circ} \end{cases}$$

$$(11^{\circ}) \quad \boxed{k_1 = a} \quad \boxed{k_3 = \frac{b}{K_2 (\text{C}^{\circ})}}$$