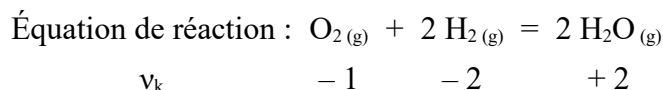


Correction activité S1.5 : Cinétique I – Facteurs cinétiques

activité 5.1 Formation de l'eau : généralités, définitions et cinétique

a°)



b°) $\xi = \frac{\Delta n_k}{v_k} = \frac{n_k - (n_k)_0}{v_k}$ soit aussi : $n_k = (n_k)_0 + v_k \times \xi$

	O ₂ (g)	+ 2 H ₂ (g)	= 2 H ₂ O(g)	
Au début	2	3	0	(n _k) ₀
En cours	2 - ξ	3 - 2ξ	2ξ	n _k (ξ)
À la fin	2 - ξ _{max}	3 - 2ξ _{max}	2ξ _{max}	(n _k) _{final}
=>	n(O ₂) _f = 1/2	n(H ₂) _f = 0	n(H ₂ O) _f = 3	

Ici, le réactif en défaut est H₂ et la réaction est totale quand ξ_{max} = 3/2 mol.

c°) $v_d(\text{réactif}) = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt} \geq 0 \Rightarrow v_d(\text{O}_2) = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ et $v_d(\text{H}_2) = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$

et $v_f(\text{produit}) = +\frac{d[\text{produit}]}{dt} \geq 0 \Rightarrow \frac{v_f(\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{1}{v_k} \times \frac{[B_k](t)}{dt} = -\frac{[\text{O}_2]}{dt} = v_d(\text{O}_2) = -\frac{1}{2} \times \frac{[\text{H}_2]}{dt} = \frac{v_d(\text{H}_2)}{2} = \frac{1}{2} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{v_f(\text{H}_2\text{O})}{2}$$

d°) L'ordre global n = 1 + 1 = 2 et v = k [O₂] [H₂]

activité 5.2 Lois empiriques de vitesse

a°) $v = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]^p [\text{OH}^-]^q$ avec k = constante de vitesse, p et q les ordres partiels respectivement de C₂H₅I et OH⁻ et n = p + q = ordre globale.

Si la vitesse est d'ordre 2 on sait que n = 2, mais on ne peut pas connaître p et q ; il existe au moins trois possibilités : p = q = 1 ; p = 2 et q = 0 ou p = 0 et q = 2.

Par contre, on peut retrouver l'unité de la constante de vitesse k qui sera en L.mol⁻¹.s⁻¹.

b°) $v = k [\text{P}]^1 [\text{H}_3\text{O}^+]^1$

On peut dire que seules les concentrations de la propanone (P) et des ions oxonium (H₃O⁺) sont des facteurs cinétiques, les autres non ; l'ordre partiel du diiode (I₂) est nul [I₂]⁰ = 1 ; l'eau est le solvant et les autres espèces sont des produits.

De plus, on peut aussi qualifier ses ions oxonium (H₃O⁺) de catalyseur, car ce ne sont pas des réactifs.

La vitesse admet un ordre deux : n = p + q = 1 + 1 = 2

Pour que la vitesse soit constante, il faut que les concentrations la propanone (P) et des ions oxonium (H₃O⁺) soient constantes au cours de la transformation (en large excès par rapport au réactif limitant : le diiode).

L'ordre de réaction est alors nul : v = k' = k [P]₀ [H₃O⁺]₀ = cste.

activité 5.3 Loi empirique d'Arrhenius

a°) $k(T) = A \times \exp\left(\frac{E_a}{R T}\right)$ avec $R =$ constante des gaz parfaits,

$E_a =$ énergie d'activation, c'est une grandeur expérimentale positive (**J.mol⁻¹**),

$T =$ la température absolue en Kelvin (**K**)

et $A =$ facteur constant qui est indépendant de T et qui a la même unité que k .

b°) $\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right)$ avec pente $= -\frac{E_a}{R}$ et $y_0 = \ln(A)$

$\Rightarrow E_a = -\text{pente} \times R$ et $A = e^{y_0}$

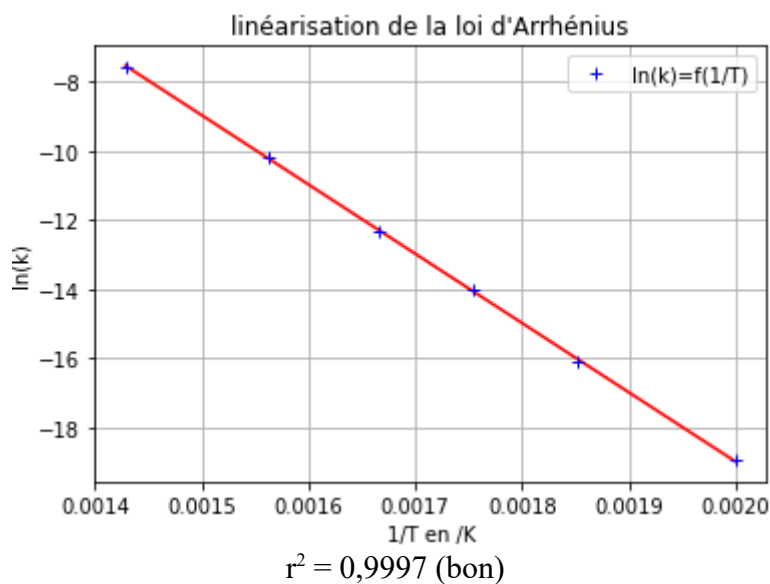
c°) Pour simplifier, par la suite on notera k à la place de $k(T)$

À l'œil, les points pour $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ semblent alignés.

On effectue alors la régression linéaire $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine.

Soit pente $= -2,01.10^4$ K et $y_0 = 21,16$.

d°) $E_a = -\text{pente} \times R = 8,314 \times 2,01.10^4 = 167 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = e^{y_0} = 1,5.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

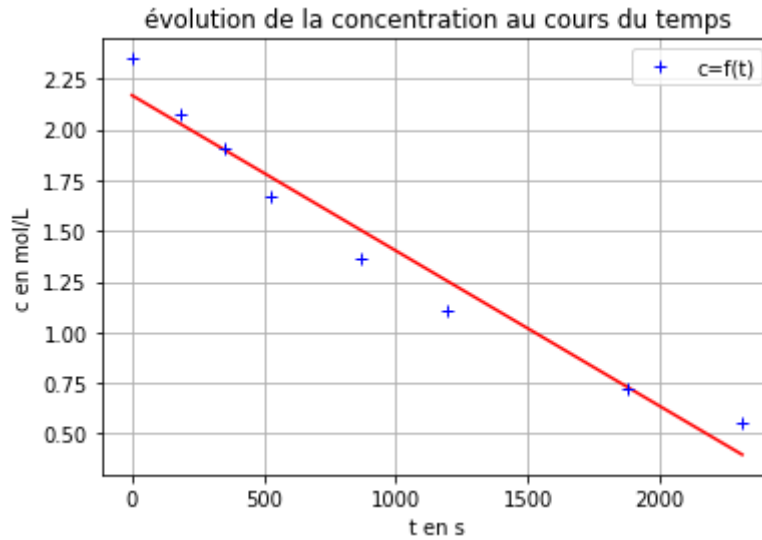


$\Rightarrow k(T) = 1,5.10^9 \times e^{\frac{-20100}{T}}$

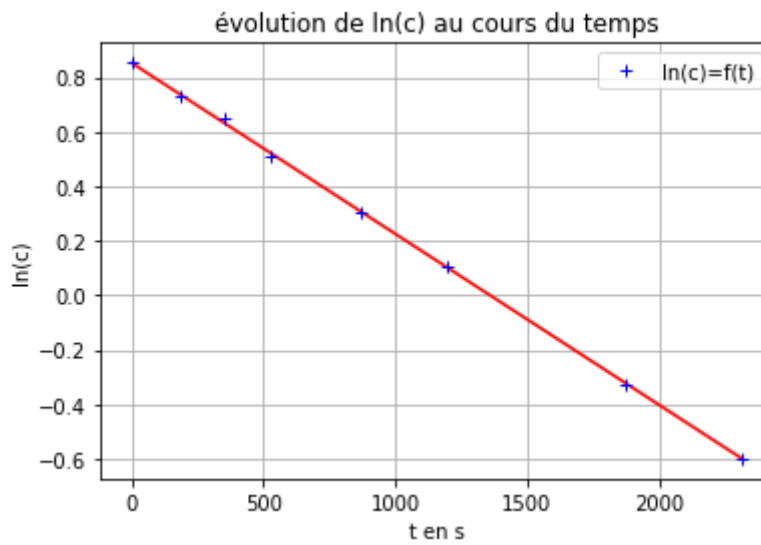
activité 5.4 Application de la méthode de la régression linéaire

Soit les régressions linéaires sous la forme ($y = a t + b$) avec le temps t en abscisse.

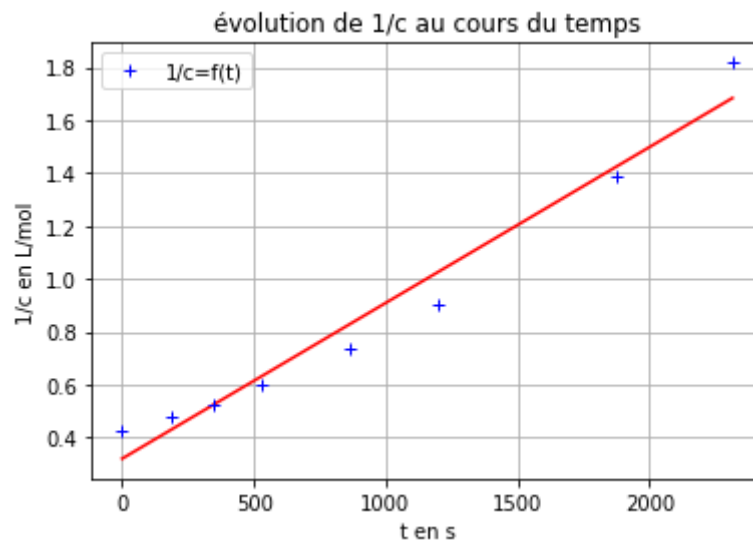
La première régression linéaire $c = f(t)$ donne : $r^2 = 0,9625$ (pas bon)



La deuxième régression linéaire $\ln(c) = f(t)$ donne : $r^2 = 0,9998$ (pas bon)



La troisième régression linéaire $1/c = f(t)$ donne : $r^2 = 0,9658$ (pas bon)



$\ln(c(t)) = f(t)$ est le graphe qui est le proche d'une droite à l'œil nu (meilleur r^2 aussi).

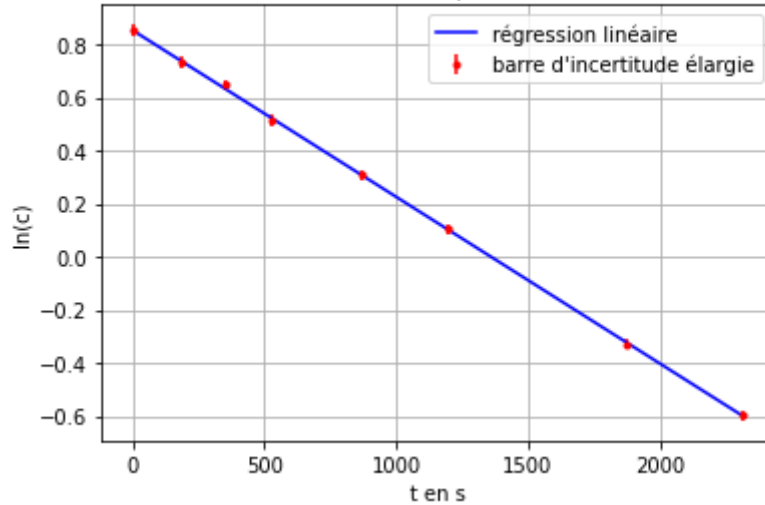
La deuxième régression linéaire donne la pente $a = -6,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et l'ordonnée à l'origine $b = 0,853$

$\Rightarrow (y = a t + b)$ donne par identification : $\ln(c(t)) = -6,28 \cdot 10^{-4} t + 0,853$

Avec les incertitudes-type sur c on peut représenter 3 types de diagrammes :

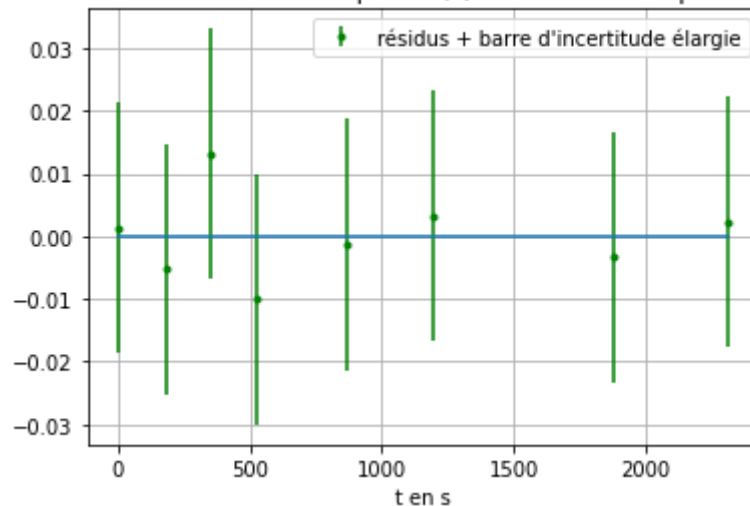
Celui des points avec les barres d'incertitude élargie à $2 \cdot u_y$, où $u(\ln(c)) = u(c)/c$ est noté u_y :

évolution de $\ln(c)$ au cours du temps avec les barres d'incertitude



Celui des résidus $r = (\ln(c) - y(\text{modèle}))$ avec les barres d'incertitude élargie :

tracé des résidus pour $\ln(c)$ au cours du temps



Celui des écarts normalisés $E_N = (\ln(c) - y(\text{modèle}))/u(\ln(c))$:

tracé des écarts normalisés pour $\ln(c)$ au cours du temps

