

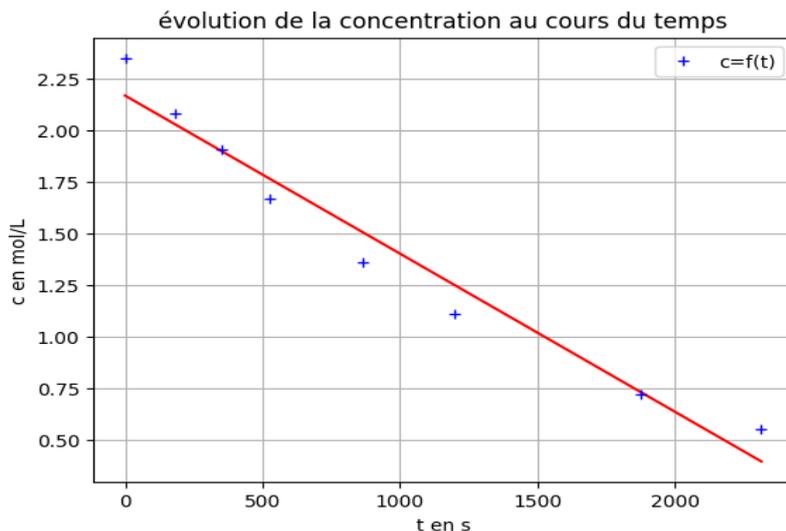
Correction activité S1.6 : Cinétique II – Détermination d'un ordre de réaction

activité 6.1 Étude de la dissociation de N_2O_5

1°) On note $[N_2O_5] = C \Rightarrow v = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dt} = k C^n$

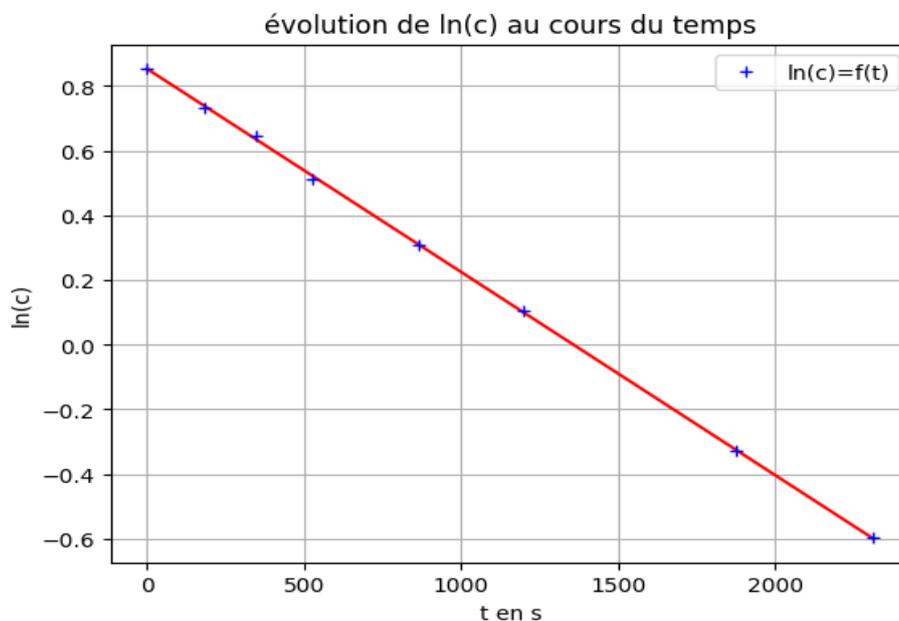
a°) Si la réaction est d'ordre nul $v = k$, alors on doit vérifier : $C(t) = C_0 - 2k t$

Ce n'est pas le cas, car les points ne semblent pas alignés avec la droite de régression ($r^2 < 0,99$).

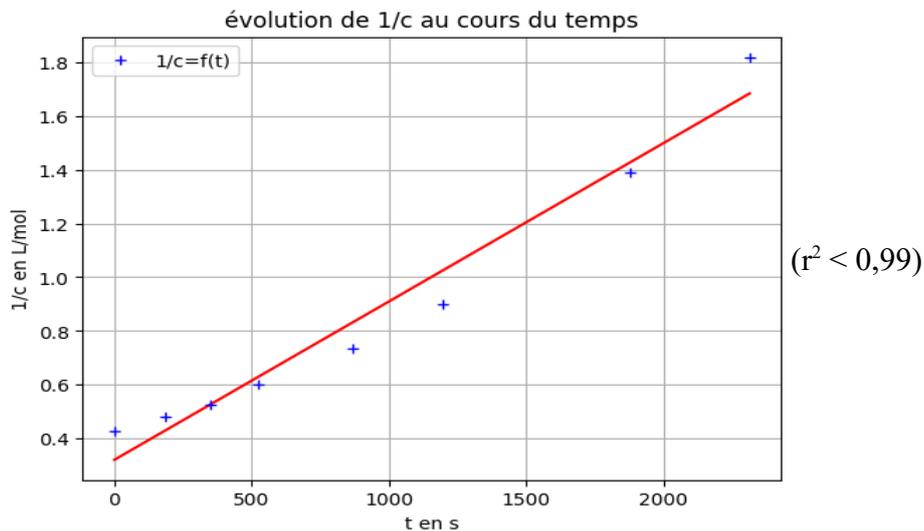


b°) Ordre 1 : $v = k C \Rightarrow \ln(C(t)) = \ln(C_0) - 2k t$; ordre 2 : $v = k C^2 \Rightarrow \frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + 2k t$

Les points les plus alignés correspondent à $\ln(C) = f(t)$ donc l'ordre de la réaction qui est vérifié est 1.



pente = $-6.28e-04$ /s $y_0 = 0.85$
 $k_{moy} = 6.32e-04$ avec $u(k_{moy}) = 8.1e-06$ par calcul direct
 ($r^2 > 0,999$)



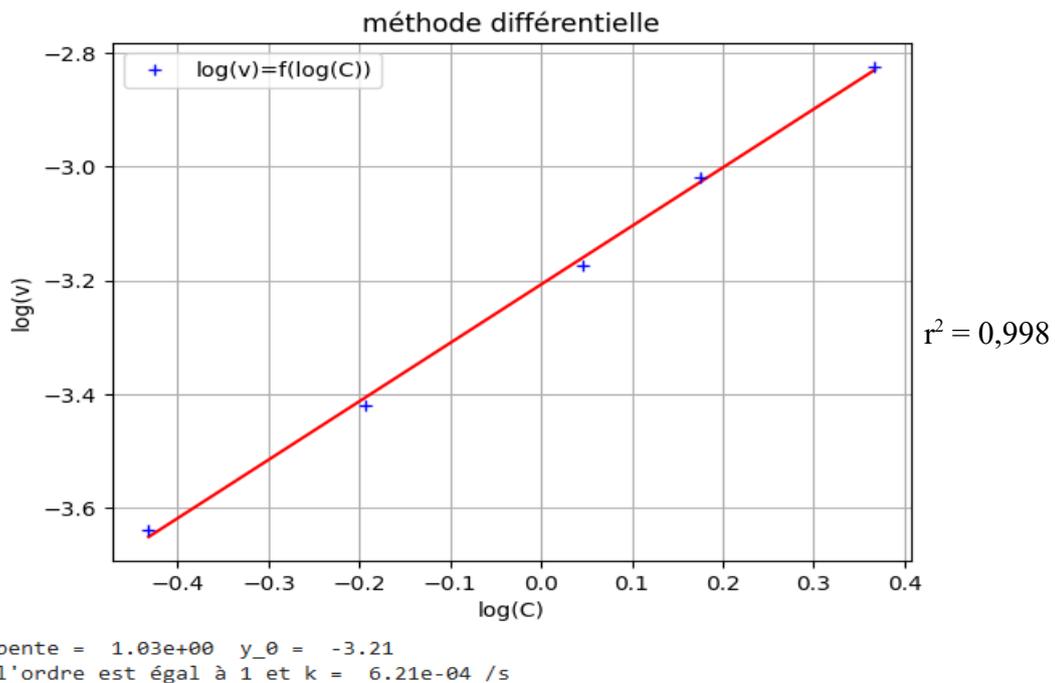
c°) Soit $\ln(C(t)) = \ln(C_0) - 2k t$, on a $2k = 6,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \Rightarrow k = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et

à $t_{1/2}$ pour $C(t) = \frac{C_0}{2}$, on vérifie la relation $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = 1,10 \cdot 10^3 \text{ s}$.

2°)

a°) On a déterminé la pente de la courbe $[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$ et $v = -\frac{\text{pente}}{\alpha} = -\frac{\text{pente}}{2}$.

b°) Méthode différentielle : $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^n \Rightarrow \log v = \log k + n \times \log [\text{N}_2\text{O}_5]$



On étudie la fonction $\log v = f(\log [\text{N}_2\text{O}_5])$ et les points semblent alignés.

Par identification, on a la pente de la fonction qui est égale à l'ordre n, soit ici $n = 1$ et l'ordonnée à l'origine qui est égale à $\log k = -3,21$

$\Rightarrow k = 10^{-3,21} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

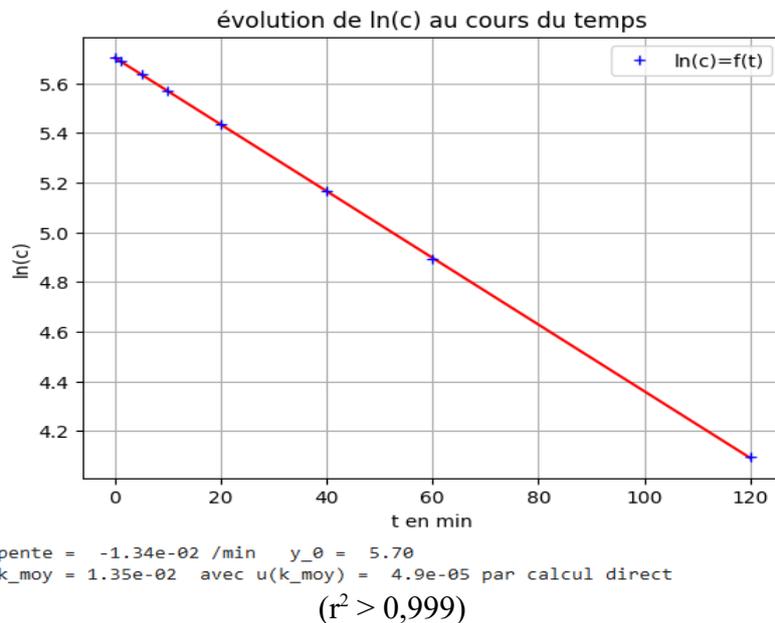
activité 6.2 Cinétique de l'addition du dibrome sur les alcènes

1°) En observant les conditions initiales, on constate que l'un des réactifs (A) est en large excès, le système est dans les conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport à l'alcène.

$$[A]_0 \gg [Br_2]_0 \Rightarrow [A] = [A]_0 \text{ et } v = k[A]^p[Br_2]^q = k'[Br_2]^q \text{ avec } k' = k[A]^p_0$$

Si la réaction est d'ordre $q = 1$ par rapport à Br_2 , alors on peut écrire : $v = -\frac{d[Br_2]}{dt} = k'[Br_2]$

En intégrant, on obtient : $\ln[Br_2] = \ln[Br_2]_0 - k't$; on vérifie que $\ln[Br_2] = f(t)$ est une droite



La pente vaut $-1,34 \cdot 10^{-2} \Rightarrow k' = -\text{pente} = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le réactif limitant Br_2 a disparu à moitié.

$$\text{Alors : } \ln 2 = k' t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = 51,6 \text{ min}$$

2°) On remarque les données suivantes : $k'_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

$$[A]_{01} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [Br_2]_{01} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad k'_1 = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$[A]_{02} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [Br_2]_{02} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad k'_2 = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k'_1 = k[A]_{01}^p \text{ et } k'_2 = k[A]_{02}^p \Rightarrow \frac{k'_2}{k'_1} = \left(\frac{[A]_{02}}{[A]_{01}} \right)^p = 2^p \Rightarrow p = \frac{\log\left(\frac{k'_2}{k'_1}\right)}{\log(2)}$$

On en déduit : $p = 1$. L'ordre total de la réaction est donc 2.

$$\text{Finalement : } k = \frac{k'}{[A]_0} = 0,45 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

activité 6.3 Réaction de Diels-Alder

$$1^\circ) \quad M(\text{CPD}) = M(\text{C}_5\text{H}_6) = 5 \times 12,0 + 6 \times 1,0 = 66,0 \text{ g.mol}^{-1};$$

$$\text{et} \quad M(\text{FDM}) = M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 4 \times 16,0 = 144,0 \text{ g.mol}^{-1};$$

$$\text{et} \quad V_t = 40,0 + 12,0 = 52,0 \text{ mL};$$

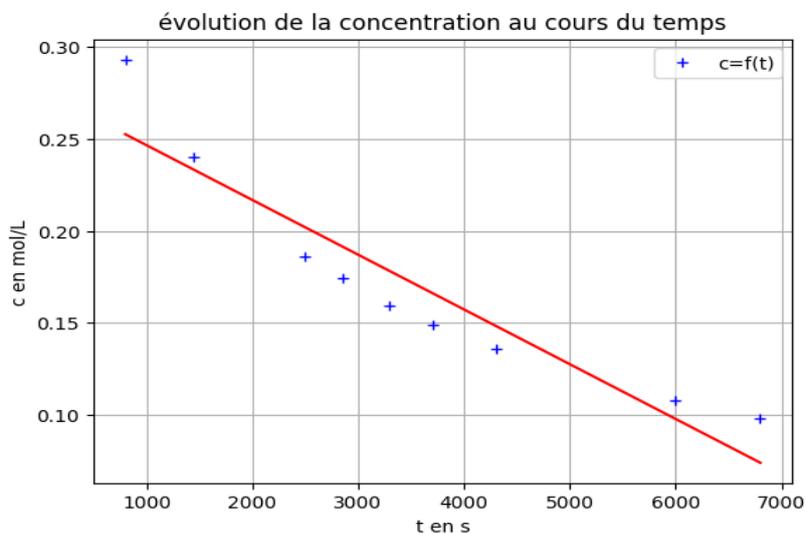
$$\text{donc } [\text{CPD}]_0 = \frac{1,38}{66 \times 52 \cdot 10^{-3}} = 0,4 \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{FDM}]_0 = \frac{3,00}{144 \times 52 \cdot 10^{-3}} = 0,4 \text{ mol.L}^{-1};$$

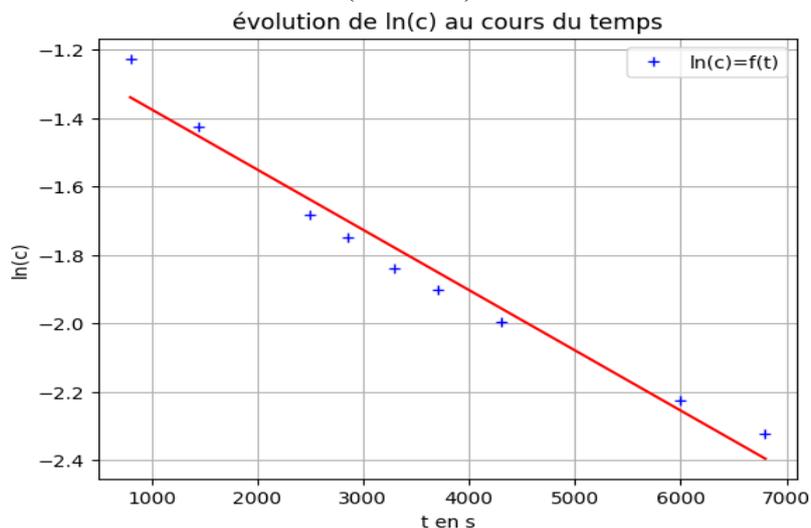
On a la même concentration initiale : $C_0 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$; on est donc dans les proportions stœchiométriques \Rightarrow à chaque instant $[\text{CPD}] = [\text{FDM}] = C$

$$\Rightarrow v = -\frac{dC}{dt} = k [\text{CPD}]^p [\text{FDM}]^q = k [\text{CPD}]^n = k C^n.$$

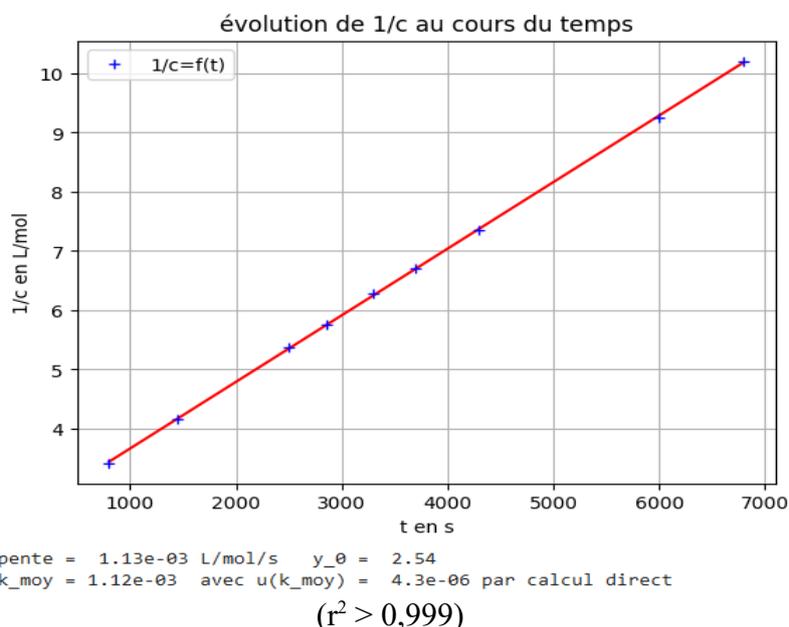
2°) En comparant les représentations des régressions linéaires faites ci-dessous pour les trois ordres courants, on constate que les points les mieux alignés sont observés pour l'ordre 2.



$$(r^2 < 0,99)$$



$$(r^2 < 0,99)$$



On peut alors en déduire les valeurs par identification à la relation d'ordre 2 :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + kt \quad \text{soit } k = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad C_0 = 1/y_0 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et pour $C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ s}$

activité 6.4 Étude d'une réaction SN₂

1°) On a la même concentration initiale c_0 ; on est donc dans les proportions stœchiométriques \Rightarrow à chaque instant $[C_2H_5I] = [OH^-] = c$

$\Rightarrow v = -\frac{dc}{dt} = k [C_2H_5I]^p [OH^-]^q = k c^n$; nous sommes dans la même situation que si un seul réactif était présent avec un ordre n . Supposons donc $n = 2$ pour une réaction d'ordre 2.

Par intégration on obtient : $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$ et pour $c = \frac{c_0}{2} \Rightarrow k t_{1/2} = \frac{1}{c_0}$ ou $c_0 t_{1/2} = \frac{1}{k} = \text{cste.}$

On constate à partir des valeurs expérimentales que le produit $c_0 t_{1/2} = 11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min} = \text{cste.}$; c'est-à-dire que le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

c_0 (mol.L ⁻¹)	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1
$t_{1/2}$ (min)	1110	445	220	150	110
$c_0 t_{1/2}$ (mol.L ⁻¹ .min)	11,1	11,1	11,0	11,3	11,0

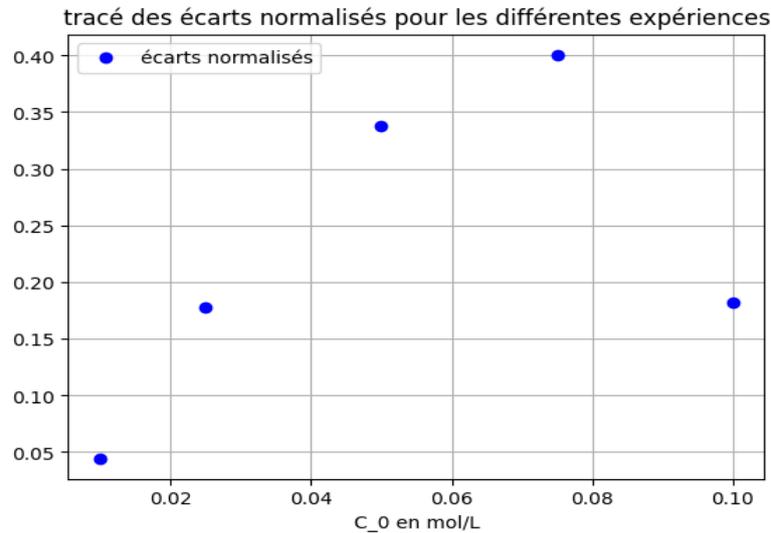
On peut donc déduire que l'ordre global est égal à 2.

2°) $k_{\text{moyen}} = \frac{1}{c_0 t_{1/2}} = 9,014 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ avec l'incertitude-type $u(k_{\text{moyen}}) = \frac{\sigma}{\sqrt{5}} = 3,8 \cdot 10^{-4}$

3°) Le tracé des écarts normalisés pour les incertitudes fournies doit vérifier $E_N < 2$ pour toutes les expériences.

$$4^\circ) \quad E_N = \frac{(k - k_{\text{moyen}})}{\sqrt{u(k)^2 + u(k_{\text{moyen}})^2}} < 2 \quad \text{avec} \quad u(k) = k \times \sqrt{\left(\frac{u(t_{1/2})}{t_{1/2}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2}$$

Comme on le voit sur le diagramme ci-dessous :



activité 6.5 Cinétique de l'oxydation de As (III) par H₂O₂

$$1^\circ) \quad v_{0a} = -\left(\frac{d[\text{As(III)}]}{dt}\right)_0 = \frac{0,2}{30} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{et} \quad v_{0b} = -\left(\frac{d[\text{As(III)}]}{dt}\right)_0 = \frac{0,1}{30} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Il y a dégénérescence de l'ordre : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \gg [\text{As(III)}]_0 \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$

On en déduit : $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0^p [\text{As(III)}]^q = k'[\text{As(III)}]^q$ avec $k' = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0^p$

A $t = 0$ on peut écrire que : $v_0 = k' C_0^q$

On peut aussi comparer les vitesses initiales et remarquer que : $\frac{v_{0a}}{C_{0a}} = \frac{v_{0b}}{C_{0b}} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = \text{cste.}$

Donc $q = 1$ et $k' = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

2°) Dans les deux cas pour $c = \frac{c_0}{2}$, $t_{1/2} = 20 \text{ min}$, c'est-à-dire que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, cela confirme l'ordre partiel $q = 1$.

3°) On ne peut pas savoir, car on ne connaît pas l'ordre partiel p de H₂O₂ et pour l'ordre apparent 1, on a $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$ avec $k' = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0^p$.

Donc quand la concentration initiale de H₂O₂ est doublée, la constante de vitesse k' est multipliée par le facteur 2^p et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est divisé par ce même facteur 2^p .