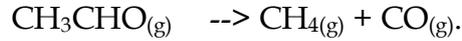


# TD Cinétique formelle avec suivi de réaction

## CORRECTION

### 1. Extrait concours 2003 : suivi de réaction par mesure d'une pression totale

On observe dès 750 K la décomposition de l'éthanal selon la réaction suivante :



L'évolution de cette réaction est suivie en mesurant la pression P totale en fonction du temps, le mélange réactionnel étant placé dans une enceinte de volume constant.

Les valeurs suivantes sont obtenues :

Temps (min)	0	4.0	8.6	13.8	19.7	26.5	33.9
P (mmHg)	212.5	223.1	233.7	244.4	255	265.6	276

L'éthanal est pur à l'état initial et les gaz sont supposés parfaits.

1. Montrer que la réaction est d'ordre 1.
2. A partir du tableau de valeurs, déterminer la constante de vitesse avec son unité et le temps de demi-réaction.

### CORRECTION EXERCICE 1

On note AL l'éthanal.

1. Tableau d'avancement et expression de la pression totale au cours du temps :

	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4_{(g)}$	$+$	$\text{CO}_{(g)}$	
T=0	$C_0$		0		0	$P_{T,0} = n_T G \cdot RT / V = C_0 \cdot RT$
A t	$C_0 - x$		x		x	$P_T = (C_0 - x + x + x) \cdot RT = (C_0 + x) \cdot RT$
A t $\infty$	0		$C_0$		$C_0$	$P_{T,f} = 2C_0 \cdot RT = 2P_{T,0}$

On note donc que la concentration en éthanal gaz baisse au cours du temps mais que la pression totale augmente puisqu'il y a création de 2 moles de gaz pour la disparition d'une seule.

On sait que Cinétique d'ordre 1 :  $V_R = -\frac{d[AL]}{dt} = k[AL]^1$  . ( cf cours)

On trouve :  $\ln[AL] = \ln C_0 - k \cdot t$  ou  $\ln(C_0 - x) = \ln C_0 - k \cdot t$

**On doit donc montrer que  $\ln(C_0 - x)$  est bien une fonction affine du temps en ayant mesuré  $P_T$  au cours du temps.**

On cherche une **relation de proportionnalité entre ce que l'on veut étudier ( $C_0 - x$ ) et une combinaison de termes mesurés  $P_{T,0}$ ,  $P_T$ , et  $P_{T,f}$ .**

Pour trouver cette relation de proportionnalité, on développe l'expression à l'instant t de la pression :  $P_T = C_0 RT + x \cdot RT = P_{T,0} + x \cdot RT$  donc  $x \cdot RT = (P_T - P_{T,0})$

On a trouvé un facteur multiplicatif à  $x \cdot RT$  tel que le résultat puisse s'exprimer à partir des grandeurs mesurées.

Il nous suffit de trouver la bonne combinaison pour exprimer  $C_0$  multiplié par ce même coefficient :

Soit ici on cherche  $C_0 \cdot RT$ . La réponse est immédiate  $C_0 \cdot RT = P_{T,0}$ .

Donc on en déduit  $(C_0 - x) \cdot RT = C_0 \cdot RT - x \cdot RT = P_{T,0} - (P_T - P_{T,0}) = 2P_{T,0} - P_T$

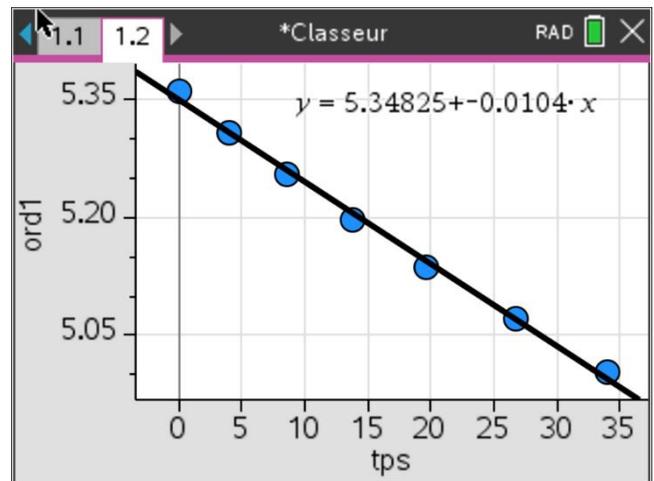
La loi  $\ln(C_0 - x) = \ln(C_0) - kt$  peut donc s'écrire :

$$\ln((C_0 - x) \cdot RT) = \ln((C_0) \cdot RT) - kt \text{ donc } \ln(2P_{T,0} - P_T) = \ln P_{T,0} - kt$$

Donc si  $\ln(2P_{T,0} - P_T)$  est bien une fonction affine du temps alors l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à l'éthanal sera validé.

	A tps	B pr	C ord1	D
=			=ln(2*212.	
1	0	212.5	5.35894	
2	4	223.1	5.30777	
3	8.6	233.7	5.25384	
4	13.8	244.4	5.19628	
5	19.7	255	5.1358	

C1 =5.3589419883645

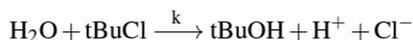


L'hypothèse d'un ordre 1 est bien validée puisque le tracé des points de  $\ln(2P_0 - P_T)$  en fonction du temps correspond bien à une droite d'équation  $y = 5,34825 - 0,0104 \cdot x$ .

La pente de cette droite vaut  $-k$  donc  $k = 0,0104 \text{ min}^{-1}$ .

## Exercice 2 : suivi par conductimétrie

Le chlorure de tertiobutyle (noté tBuCl) s'hydrolyse de manière totale suivant la réaction :



### Mode opératoire d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Préparer 100 mL de solvant (eau 90 % + acétone 10 % en volume) dans un bécher placé sous agitation douce. Y plonger la cellule conductimétrique. Verser 2 mL de la solution de tBuCl dans l'acétone à  $t = 0$ . La réaction est suivie par conductimétrie. L'appareil affiche une conductivité.

Les données recueillies sont consignées ci-dessous :

$t / \text{s}$	10	40	70	100	130	160	190	220	$\infty$
$\sigma / \text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	92	183	242	281	304	320	329	335	346

1. Comment la valeur pour  $t \rightarrow +\infty$  a-t-elle été obtenue ?
2. En supposant la cinétique d'ordre 1 par rapport à tBuCl et d'ordre 0 par rapport à l'eau, établir les relations donnant  $[\text{H}^+]$  et  $[\text{Cl}^-]$  en fonction de  $c_0$ ,  $k$  et  $t$  où  $c_0 = [\text{tBuCl}]$  à l'instant  $t = 0$ .
3. En déduire la relation :  $\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = -kt$   
où  $\sigma$  est la conductivité et  $\sigma_\infty$  la conductivité de la solution quand  $t$  tend vers  $+\infty$ .
4. Vérifier que la cinétique est d'ordre 1. En déduire  $k$ .
5. Était-il utile d'étalonner le conductimètre ?

## CORRECTION EXERCICE 2

1. Pour déterminer la valeur à  $t$  infini, on peut préparer la solution correspondante avec les bonnes concentrations ou bien faire une expérience à une température plus élevée à reflux puis revenir à la température ambiante et faire la mesure finale.
2. Tableau d'avancement et expression de la conductance au cours du temps



T=0	$C_0$	$\infty$	0	0	0	$\sigma_0 = 0$
A t	$C_0 - x$		x	x	x	$\sigma = x \cdot (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$
A $t \infty$	0		$C_0$	$C_0$	$C_0$	$\sigma_\infty = C_0 \cdot (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$

Cinétique d'ordre 1 :  $V_R = -\frac{d[\text{TBuCl}]}{dt} = k[\text{TBuCl}]^1$  . ( cf cours)

On trouve :  $\ln[\text{TBuCl}] = \ln C_0 - k \cdot t$  ou  $\ln(C_0 - x) = \ln C_0 - k \cdot t$

Or d'après les expressions de la conductivité au cours du temps, on trouve :

$C_0 - x = (\sigma_\infty - \sigma) / (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$  et  $C_0 = \sigma_\infty / (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$

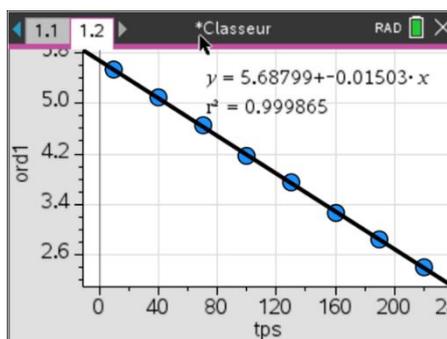
Donc la loi précédente peut s'écrire :  $\ln(\sigma_\infty - \sigma) = \ln \sigma_\infty - k \cdot t$

Donc si, quand on pose  $Y = \ln(\sigma_\infty - \sigma)$  et  $X = t$ , le tracé de  $Y = f(X)$  est bien une droite alors

l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à TBuCl sera validé. La pente de cette droite sera égale à  $-k$ .

**D'après le tracé, l'hypothèse ordre**

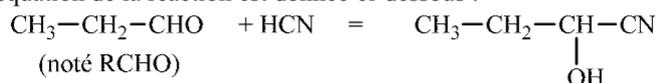
A	tps	B sig	C ord1	D
=			=ln(346-s	
1	10	92	ln(254)	
2	40	183	ln(163)	
3	70	242	ln(104)	
4	100	281	ln(65)	
5	130	304	ln(42)	



**1 est validée et**  
 **$k = 15 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$**

### Exercice 3 : exploitation d'un temps de demi-réaction

On étudie la cinétique de la réaction entre l'acide cyanhydrique HCN et le propanal  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  (noté RCHO par la suite), pour conduire à un composé organique appelé cyanhydrine. L'équation de la réaction est donnée ci-dessous :



La réaction est effectuée à 25 °C en maintenant le pH constant et égal à 4,2.

Six expériences ont été réalisées, pour des valeurs différentes des concentrations initiales en acide cyanhydrique et en propanal. La concentration initiale en acide cyanhydrique HCN est notée  $c_0$  et la concentration initiale en propanal est notée  $c_1$ . Pour chaque expérience, on a mesuré le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Expérience n°	1	2	3	4	5	6
$c_0$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0,20	0,20	0,10	0,05	0,10	0,10
$c_1$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0,20	0,01	0,10	0,05	0,005	0,001
$t_{1/2}$ (s)	950	660	1900	3800	1320	1320

On note  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels respectifs de la réaction par rapport à HCN et au propanal. La vitesse de la réaction admet donc une expression de la forme :  $v = k_{\text{obs}} \times [\text{HCN}]^\alpha \times [\text{RCHO}]^\beta$ , où  $k_{\text{obs}}$  est la constante de vitesse observée dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus.

1. Parmi les six expériences réalisées, lesquelles permettent de déterminer l'ordre global de la réaction ? Justifier.
2. Montrer que l'ordre global de la réaction est égal à 2.
3. Dans quelles conditions expérimentales doit-on se placer pour déterminer séparément la valeur de l'un des ordres partiels,  $\alpha$  ou  $\beta$  ? Expliquer brièvement pourquoi.
4. Montrer qu'à partir de certains résultats du tableau on peut déterminer les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ . Montrer que  $\alpha = \beta = 1$ .
5. Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k_{\text{obs}}$  à 25 °C.

*D'après Centrale-Supélec*

### CORRECTION EXERCICE 3

Il faut regarder les différentes conditions expérimentales mises en jeu.

Dans les expériences 1, 3 et 4, les deux réactifs sont placés dans les proportions stoechiométriques donc l'étude de ces trois cas doit permettre de déterminer l'ordre global de la réaction.

Dans le cas des expériences 5 et 6, la concentration en HCN est vraiment très grande devant celle du propanal donc on est dans le cas d'une dégénérescence par rapport à HCN : on déterminera ainsi l'ordre par rapport au propanal.

**Q1 :** Exp 1,3 4 :  $v = k[\text{al}]^\alpha [\text{HCN}]^\beta$  et comme  $[\text{al}] = [\text{HCN}]$  ) chaque instant alors  $v = k[\text{al}]^{\alpha+\beta}$

**Q2 : Etude du temps de demi-réaction en fonction de l'ordre :** à partir des équations des lois d'évolution de la concentration du réactif noté A au cours du temps pour chaque ordre, on détermine l'expression de  $t_{1/2}$  :

**Ordre 0 :**  $[\text{A}] = C_0 - k \cdot t$  donc  $t_{1/2} = C_0 / (2k)$  car à  $t_{1/2}$   $[\text{A}] = C_0 / 2$

**Ordre 1 :**  $\ln[\text{A}] = \ln C_0 - k \cdot t$  donc  $t_{1/2} = \ln 2 / k$

**Ordre 2 :**  $1/[\text{A}] = 1/C_0 + k \cdot t$  donc  $t_{1/2} = 1 / (C_0 \cdot k)$

Dans le cas des expériences 1, 3 et 4, on note que, quand la concentration initiale mise en jeu diminue de moitié, le temps de demi-réaction double : donc  $t_{1/2}$  évolue en fonction de la concentration donc c'est bien un ordre global égal à deux qui est mis en jeu.

On a alors :  $\alpha + \beta = 2$ .

**Q3 et Q4 : Cas des expériences 5 et 6 :** on a  $[\text{HCN}] \gg [\text{al}]$  donc  $v = k_{\text{app}}[\text{al}]^\alpha$ . Dégénérescence de l'ordre par rapport à HCN.

On note qu'une variation de la concentration en propanal n'a pas modifié le temps de demi-réaction donc celui-ci est indépendant de la concentration, résultat expérimental caractéristique de l'ordre 1 donc  $\alpha = 1$ .

**Q5 :** A partir des expériences 1, 3 et 5 on trace  $T_{1/2}$  en fonction de  $1/C_0$  : la pente de la droite vaut  $1/k$ .

**$k = 5,2610^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$**

#### Exercice 4 : mesure d'absorbance

On rappelle la loi de Bert-Lambert :  $A = \epsilon \cdot c \cdot l$  avec  $c$  = concentration en mol/L pour l'espèce absorbante,  $l$  = longueur de cuve traversée,  $\epsilon$  coefficient d'extinction molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

La réaction de substitution de l'iode en  $\alpha$  du groupe carbonyle de la propanone est suivie par spectrophotométrie. L'équation de vitesse est :

1. A 440 nm, l'absorbance d'une solution  $6.10^{-4}$  mol/L de diiode à travers une cuve de 1 cm est de 0.65. Calculer le coefficient d'extinction molaire de l'iode  $\epsilon$  ; préciser son unité.
2. Exprimer la loi de vitesse associée à cette réaction en appelant  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  l'ordre partiel de chaque réactif.
3. On donne les absorbances des solutions 1, 2 et 3 en fonction du temps (les concentrations sont données en mole par litre):

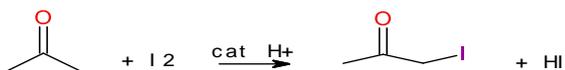
Concentration	Solution 1	Solution 2	Solution 3
propanone	0.136	0.068	0.136
diiode	$6.10^{-4}$	$6.10^{-4}$	$6.10^{-4}$
acide sulfurique	0.05	0.05	0.025
Résultats temps (en minutes)	Résultats Absorbance	Résultats Absorbance	Résultats Absorbance
0	0.65	0.65	0.65
5	0.57	0.61	0.61
10	0.49	0.57	0.57
15	0.41	0.53	0.53

#### 3.1. Etude de l'expérience 1 :

- 3.1.1. Etablir la loi de vitesse dans le cas de cette expérience. Montrer que cette étude permet d'étudier l'ordre par rapport au diiode  $I_2$ .
- 3.1.2. Etablir une loi de vitesse en absorbance pour chaque hypothèse d'ordre.
- 3.1.3. En déduire l'ordre partiel par rapport à  $I_2$ .

#### 3.2. Etude des autres expériences :

- 3.2.1. Montrer que les conditions d'étude sont les mêmes que pour l'expérience 1.
- 3.2.2. Etablir l'expression des constantes de vitesse apparentes pour chaque expérience. En déduire les ordres partiels  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  des deux réactifs restants ainsi que la constante de vitesse  $k$ . L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort donc totalement dissocié dans l'eau.



## CORRECTION EXERCICE 4

- On utilise la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon \cdot c \cdot l$  donc  $\epsilon = A / (c \cdot l)$   
 $A$  est sans unité,  $c$  est en mol/L,  $l$  en cm donc  $\epsilon$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .  
 AN :  $\epsilon = 0,65 / (6 \cdot 10^{-4}) = 1083 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .
- Equation bilan de la réaction :  $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$  catalysé en milieu acide  
 La propanone sera notée P par la suite,  
 $V_R = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[I_2]^p [P]^q [H^+]^n$ , ordre global de la réaction =  $p+q+n$
- 3.1. Etude expérimentale de l'expérience 1 :

On observe que  $[I_2]_0 \ll [P]_0 \ll [H^+]_0$   $I_2$  est réactif limitant donc  $[P]_0 \approx [P]_f$  et  $[H^+]_0 \approx [H^+]_f$

Donc  $V_R = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[I_2]^p [P]^q [H^+]^n = k_{app}[I_2]^p$  avec  $k_{app} = k[P]^q [H^+]^n$

3.2.

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app}[I_2]^p$$

La résolution dépend de la valeur de  $p$ .

Faisons les trois hypothèses classiques d'ordre  $p=0, 1$  ou  $2$ .

Pour chaque ordre, on trouvera la solution mathématique en concentration de  $I_2$  que l'on transformera ensuite en loi en absorbance car :  $[I_2] = A \cdot \frac{1}{\epsilon l}$  et  $[I_2]_0 = A_0 \cdot \frac{1}{\epsilon l}$ .

On choisira la meilleure corrélation pour valider l'hypothèse juste.

Hypothèse d'ordre	Loi mathématique fonction du temps	Loi en absorbance	Résultats
0	$[I_2] = C_0 - k_{app} \cdot t$	$A \cdot \frac{1}{\epsilon l} = A_0 \cdot \frac{1}{\epsilon l} - k_{app} \cdot t$ $A = A_0 - k_{app} \cdot \epsilon l \cdot t$	<b>R=-1</b> <b>Donc l'hypothèse d'ordre 0 est validée et</b> <b>Y=-0,016t+0,65</b> <b>Donc -k<sub>app</sub> εl = -0,016 min<sup>-1</sup></b>
1	$\ln[I_2] = \ln C_0 - k_{app} \cdot t$	$\ln A = \ln A_0 - k_{app} \cdot t$	R = -0,99 Y = -0,030t - 0,42
2	$\frac{1}{[I_2]} = \frac{1}{C_0} + k_{app} \cdot t$	$\frac{\epsilon l}{[I_2]} = \frac{\epsilon l}{C_0} + k_{app} \cdot t$ $\frac{1}{[I_2]} = \frac{1}{C_0} + \epsilon l k_{app} \cdot t$	R = 0,98 Y = 1,49 + 0,059t

La loi d'ordre 0 donne la meilleure corrélation, donc **l'hypothèse ordre 0 est validée**.

On calcule  $k_{app} = 0,016 / 1080 = 1,5 \cdot 10^{-5} L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ .

### 3.3. Exploitation des autres expériences

Les dégénérescences par rapport à  $H^+$  et la propanone sont toujours valables. Les concentrations initiales n'étant plus les mêmes, la valeur numérique de  $k_{app2}$  et  $k_{app3}$  sont différente de celle de  $k_{app1}$  calculée précédemment ?

Exp1	$a_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ donc $k_{app1} = k[P]_{P0,1} [H^+]_{0,1}^n$
Exp2	$a_2 = 8 \cdot 10^{-3}$ donc $k_{app2} = k[P]_{P0,2} [H^+]_{0,2}^n$
Exp3	$a_2 = 8 \cdot 10^{-3}$ donc $k_{app3} = k[P]_{P0,3} [H^+]_{0,3}^n$

On voit que  $k_{app}$  varie en fonction de trois paramètres : T, concentration en propanone et en  $H^+$ . Donc pour connaître l'influence d'un paramètre, il faut maintenir constant les autres.

Les trois expériences sont menées à la même température donc  $k$  reste le même dans les trois expériences.

Entre l'expérience 1 et l'expérience 2, seule la concentration en propanone change :  $[H^+]_{0,1} = [H^+]_{0,2}$  et  $[P]_{0,1} = 2 \cdot [P]_{0,2}$

Donc en faisant le rapport des  $k_{app1}$  et  $k_{app2}$ , on pourra déterminer l'ordre par rapport à la propanone :  $\frac{k_{app1}}{k_{app2}} =$

$$\left(\frac{[P]_{0,1}}{[P]_{0,2}}\right)^q \Leftrightarrow 2 = (2)^q \text{ donc } q = 1$$

De même en faisant seulement le paramètre concentration en  $H^+$ , soit en étudiant la comparaison entre expérience 1 et expérience 3 :

$$\frac{k_{app1}}{k_{app3}} = \left(\frac{[H^+]_{0,1}}{[H^+]_{0,3}}\right)^n \Leftrightarrow 2 = (2)^n \text{ donc } n = 1$$

L'équation générale de la vitesse s'écrit alors :

$$V_R = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[I_2]^0[P]^1[H^+]^1 = k[P][H^+] \quad \text{La réaction a un ordre global égal à 2. } k \text{ s'exprime en } L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}.$$

A partir de  $k_{app1}$ , on peut déterminer  $k = k_{app1}/[P]_{0,1}[H^+]_{0,1}$  donc  $k = 2,21 \cdot 10^{-3} L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ .

### Exercice 5 : Saponification suivie par dosage

On saponifie le benzoate d'éthyle  $PhCOOEt$  en partant d'un mélange équimolaire de soude et d'ester. On dose la **quantité de soude restante** par de l'acide chlorhydrique à  $5,5 \cdot 10^{-3} mol/L$ . On détermine le volume d'acide versé à l'équivalence, noté  $V_{eq}$ .

On obtient les résultats suivants :

T (min)	3	4	5	6
$V_{eq}$ (mL)	14.9	13.7	12.7	11.8

Montrer que la réaction est d'ordre 2.

### CORRECTION EXERCICE 5

On part d'un mélange équimolaire donc dans les proportions stœchiométriques pour les deux réactifs.

Donc à chaque instant  $[PhCOOEt] = [HO^-]$ .

Le titrage de la quantité restante de soude permet donc de suivre la réaction au cours du temps.

L'équation de titrage s'écrit  $H^+ + HO^- = H_2O$

La relation à l'équivalence s'écrit :  $n(HO^-)_{titré} = n(H^+)_{versé}$  donc  $[HO^-] \cdot V_p = [H^+] \cdot V_{eq}$

Donc  $[HO^-] = ([H^+]/V_p) \cdot V_{eq}$  donc  $[HO^-] = P \cdot V_{eq}$  avec  $P$  une constante multiplicative.

On mesure donc  $V_{eq}$  au cours du temps.

Réaction :  $PhCOOEt + HO^- \rightarrow PhCOO^- + EtOH$

T=0	$C_0$	$C_0$	0	0	avec $C_0 = P \cdot V_{eq,0}$
A t	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	x	avec $[HO^-] = (C_0 - x) = P \cdot V_{eq}$
A t $\infty$	0	0	$C_0$	$C_0$	$V_{eq,\infty} = 0$

$$V_R = -\frac{d[HO^-]}{dt} = k[HO^-]^p \cdot [PhCOOEt]^q = k[HO^-]^{p+q}$$

On veut montrer que  $p+q=2$ .

Donc on sépare les variables puis intègre cette loi entre  $t=0$  et  $t$  comme dans le cours :

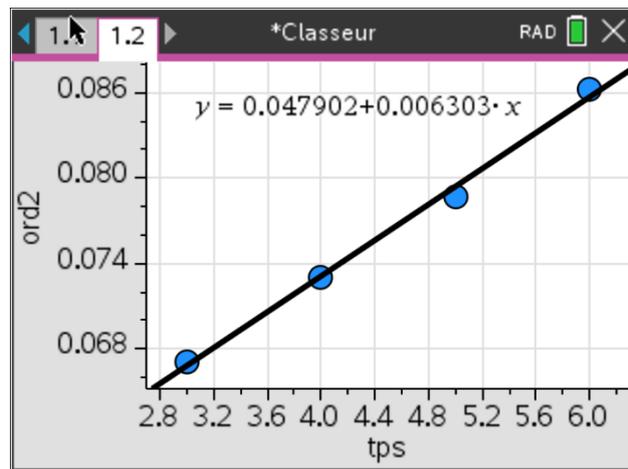
$$V_R = -\frac{d[HO^-]}{dt} = k[HO^-]^2 \Leftrightarrow \frac{d[HO^-]}{[HO^-]^2} = k dt \Leftrightarrow \frac{1}{[HO^-]} = \frac{1}{C_0} + k * t$$

Cette loi se transforme en une loi en  $V_{eq}$  sous la forme :

$$\frac{1}{P \cdot V_{eq}} = \frac{1}{P \cdot V_{eq,0}} + k * t \text{ ou } \boxed{\frac{1}{V_{eq}} = \frac{1}{V_{eq,0}} + P * k * t}$$

Donc si le tracé de  $1/V_{eq}$  en fonction du temps est bien une droite alors l'hypothèse d'un ordre 1 sera validé. On a  $Y = 1/V_{eq}$  ;  $X = t$  et  $Y = ax + b$  avec  $a = P * k$  et  $b = 1/V_{eq,0}$

	A tps	B veq	C ord2	D
=			=1/veq	
1	3	14.9	0.067114	
2	4	13.7	0.072993	
3	5	12.7	0.07874	
4	6	11.6	0.086207	
5				
C1	=0.067114093959732			



Le tracé de  $1/V_{eq}$  en fonction du temps montre un alignement des points selon l'équation  $y=0,047902 + 0,006303x$  donc l'hypothèse d'un ordre 2 est validée.

*Remarque : La pente  $a$  de cette droite vaut  $P \cdot k$  et l'ordonnée  $b$  à l'origine vaut  $1/V_{eq,0}$  soit  $P/C_0$ .  
 Donc si on disposait de la valeur de la concentration initiale  $C_0$ , en combinant la pente et l'ordonnée à l'origine, on aurait pu calculer  $k$  sans avoir besoin des données de  $P$ .  
 En effet :  $a/b=C_0 \cdot k$*

*L'intérêt de la régression linéaire cad de l'équation de droite c'est que vous récupérez deux valeurs et deux données, la pente et l'ordonnée à l'origine que vous pouvez exploitez.*

## Exercice 6 : Réaction de dismutation de l'eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée se dismute spontanément selon la réaction :  
 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on décide de doser, à des intervalles de temps réguliers, l'eau oxygénée non décomposée. La réaction choisie est le dosage par le permanganate selon la réaction :  $2\text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

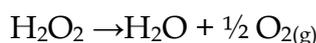
Protocole suivi : A chaque mesure, 5 mL de la solution d'eau oxygénée sont prélevés et placés dans 100mL d'eau distillée à 0°C. On dose ensuite par le permanganate jusqu'à ce qu'une coloration violette persiste. Le volume  $V_{\text{eq}}$  de permanganate versé est ainsi déterminé.

On obtient le tableau de mesures suivant :

Temps ( min)	124	127	130	133	136	139	142	145
$V_{\text{eq}}$ en mL	10.6	9.4	8.25	7.00	6.05	5.25	4.5	3.9

Montrer que durant cet intervalle de temps, la réaction est bien de premier ordre et déterminer sa constante de vitesse.

## CORRECTION EXERCICE 6

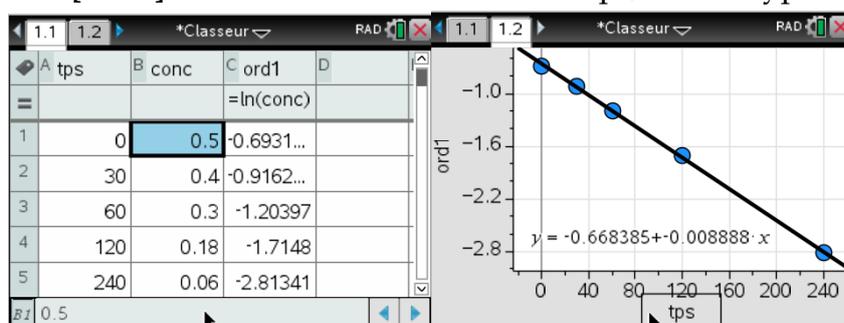


D'après l'équation bilan, on pose pour  $V_R = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^p$ .

Si  $p=1$ , alors la solution mathématique de cette équation différentielle est :

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = \ln C_0 - kt.$$

Si  $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$  est une fonction affine du temps, alors l'hypothèse  $p=1$  sera validée.



A la machine, on trace  $Y = \ln[\text{H}_2\text{O}_2]$   $X = t$ . **Le tracé à partir des mesures expérimentales est bien une droite donc l'hypothèse est validée** et la pente  $a = -k$  donc  **$k = -a = 0,67 \text{ s}^{-1}$** .