

Correction TD C5.1 - Cinétique macroscopique

* Exercice 1:

$$\textcircled{1}. v_{d, \text{BrO}^-} = - \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt}$$

$$\bullet v_{f, \text{BrO}_3^-} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt}$$

$$\bullet v_{f, \text{Br}^-} = \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

$$\bullet v = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

\textcircled{2} On regarde la dimension de k :

$$v = k \cdot [\text{BrO}^-]^\alpha \Leftrightarrow k = \frac{v}{[\text{BrO}^-]^\alpha}$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{BrO}^-]^\alpha = \text{mol}^\alpha \cdot \text{L}^{-\alpha} \\ [v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \right\} [k] = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^\alpha \cdot \text{L}^{-\alpha}}$$

$\Rightarrow$ il faut $\alpha = 2$: ordre 2 : $v = k[\text{BrO}_3^-]^2$

$$\textcircled{3} \text{ Ordre 2 : } v = k[\text{BrO}_3^-]^2 = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{[\text{BrO}_3^-]^2} = - 3 \cdot k \cdot dt$$

On intègre

$$\Leftrightarrow - \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} + \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} = - 3kt$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} = \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} + 3kt}$$

$$\text{A } t_{1/2} : [\text{BrO}_3^-] = \frac{1}{2} [\text{BrO}_3^-]_0$$

$$\Rightarrow 2/[\text{BrO}_3^-]_0 = 1/[\text{BrO}_3^-]_0 + 3kt_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow 1/[\text{BrO}_3^-]_0 = 3kt_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow t_{1/2} = 3k/[\text{BrO}_3^-]_0 = 119 \text{ s}$$

b) -
 A $t = 3 \text{ min}$: $1/[\text{BrO}_3^-] = 1/[\text{BrO}_3^-]_0 + 3 \cdot k \times 3$

$$[\text{BrO}_3^-] = \left(1/[\text{BrO}_3^-]_0 + 9k \right)^{-1} = 1.99 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

c) - On cherche t tel que $[\text{BrO}_3^-] = 1/4 [\text{BrO}_3^-]_0$

$$4/[\text{BrO}_3^-]_0 = 1/[\text{BrO}_3^-]_0 + 3kt$$

$$\Leftrightarrow 3/[\text{BrO}_3^-]_0 = 3kt$$

$$\Leftrightarrow t = 1/k[\text{BrO}_3^-]_0 = 357 \text{ s}$$

* Exercice 2:

① On a $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Br}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Si on diminue le pH de 1, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est multiplié par 10

↳ donc v est multiplié par 10

② $v_{\text{O}, \text{Br}^-} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (vitesse conso)

$$\text{Or } v = \frac{1}{2} v_{\text{O}, \text{Br}^-} = \underline{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/s}} \quad (\text{vitesse reaction})$$

$$\text{Et } v_{\text{H}_2\text{O}_2} = v = \underline{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \quad (\text{Vitesse conso})$$

* Exercice 3:



① On a $v = k[\text{CH}_3\text{CHO}] = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}$

$$\Leftrightarrow \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k dt$$

On intègre: $-1/[\text{CH}_3\text{CHO}] + 1/[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = +kt$

$$1/[\text{CH}_3\text{CHO}] = 1/[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + kt$$

② Loi d'Arrhenius: $\frac{d \ln(k)}{dT} = E_0/RT^2 \leadsto k = A e^{-E_0/RT}$ ($E_0 = \text{cte}$)

$$\begin{cases} k_{760} = A e^{-E_0/RT_{760}} = 0.105 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & (1) \\ k_{1000} = A e^{-E_0/RT_{1000}} = 165 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & (2) \end{cases}$$

$$\frac{(1)}{(2)}: \frac{k_{760}}{k_{1000}} = \frac{e^{-E_0/RT_{760}}}{e^{-E_0/RT_{1000}}} = e^{-E_0/R (1/T_{760} - 1/T_{1000})}$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{k_{760}}{k_{1000}}\right) = -\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_{760}} - \frac{1}{T_{1000}} \right)$$

$$\Leftrightarrow E_0 = -R \ln\left(\frac{k_{760}}{k_{1000}}\right) \times \frac{1}{1/T_{760} - 1/T_{1000}} = 1.9 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = E_0$$

* Exercice 4 :

① Dans 1L d'eau on a : 1,0 kg = eau

$$\text{Or } M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

$$L_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 / 18 \approx 55 \text{ mol}$$

• Dans 1L : 55 mol H_2O

10^{-3} mol RX $\Rightarrow$ minoritaire.

$$\text{② Ainsi } v = k [\text{RX}]^{\alpha} [\text{H}_2\text{O}]^{\beta}$$

$$\approx k [\text{RX}]^{\alpha} [\text{H}_2\text{O}]_0^{\beta}$$

$$= k_{\text{app}} [\text{RX}]^{\alpha}$$

$$\text{avec } k_{\text{app}} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0^{\beta}$$

On trace :

$$[\text{RX}] = f(t) : r^2 = 0,891 : \text{BoS}$$

$$\ln[\text{RX}] = f(t) : r^2 = 0,999 : \text{Ok}$$

$$1/[\text{RX}] = f(t) : r^2 = 0,944 : \text{BoS}$$

$$\ln([\text{RX}]) = -0,012 \cdot t + 2,30$$

$\Rightarrow$ Réaction d'ordre 1 : $\ln([\text{RX}]) = \ln([\text{RX}]_0) - k_{\text{app}} t$

On trouve $k_{\text{app}} = 0,012 \text{ min}^{-1}$

* Exercice 5:

On est dans en cas avec de proportions stoechiométriques: $[Fe^{2+}] = [Ce^{3+}]$

$$v = k[Fe^{3+}]^{\alpha}[Ce^{3+}]^{\beta} \\ = k[Fe^{2+}]^{\alpha+\beta}$$

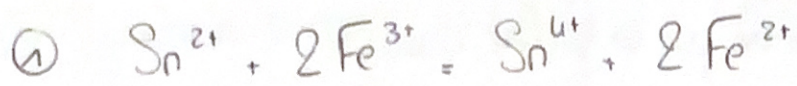
Ordre 2: On trace $1/[Fe^{2+}] = f(t)$: $r^2 = 0,999$: OK.

$$\hookrightarrow 1/[Fe^{2+}] = 80,2 \cdot t + 1,9 \cdot 10^3$$

A l'ordre 2: $1/[Fe^{2+}] = k \cdot t + 1/[Fe^{2+}]_0$

Donc $k = 80,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

* Exercice 6:



② Exp 1: excès Fe^{3+} : $v = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\beta$
 $\approx k[\text{Fe}^{3+}]_0^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\beta$
 $= k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}]^\beta$

$\leadsto t_{1/2}$ indépendants $[\text{Sn}^{2+}]_0$: ordre 1 : $\beta = 1$.

Exp 2: mélange stoechiométrique : $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2} = [\text{Sn}^{2+}]$: $v = k \cdot 2^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\alpha \cdot [\text{Sn}^{2+}]$
 $= 2^\alpha k [\text{Sn}^{2+}]^{\alpha+1}$

On regarde la dépendance entre $t_{1/2}$ et $[\text{Sn}^{2+}]_0$

- Indépendant $\Rightarrow$ ordre 1 : Non
- $t_{1/2} \propto [\text{Sn}^{2+}]_0 \Rightarrow$ ordre 0 : Non
- $t_{1/2} \propto 1/[\text{Sn}^{2+}]_0 \Rightarrow$ ordre 2 : Oui $\Rightarrow \alpha + 1 = 2$
 $\Leftrightarrow \underline{\alpha = 1}$.

Ainsi $v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}] [\text{Sn}^{2+}]$

* Exercice 7 :

- ① Si v_0 est indépendant de pO_2 : p n'est pas un facteur cinétique
 v_0 indépendant $[O_2]$: ordre 0 par rapport O_2

② $v = k[alcohol]_0^{\alpha}[I]_0^{\beta}$

• Exp 1 : v_0 dépend de $[I]_0$ par ordre 0

• $v_0 = f([I])$: $r^2 = 0,970$

• $v_0 = f([I]^2)$: $r^2 = 0,999$: OK $\Rightarrow v_0 = k[alcohol]_0^{\alpha} \cdot [I]_0^2$

• Exp 2 : v_0 dépend de $[alcohol]_0$: par ordre 0

• $v_0 = f[alcohol]_0$: $r^2 = 0,999$: OK : $v_0 = k[alcohol]_0 \cdot [I]_0^2$

• $v_0 = f[alcohol]_0$: $r^2 = 0,963$: OK

③ Exp 1 : $v_0 = f([I]_0^2)$: $v_0 = 1,08 \cdot 10^{-7} [I]^2$
 $= k[OH^-]_0 [I]^2$

ainsi $k = \frac{1,08 \cdot 10^{-7}}{[alcohol]_0} = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

* Exercice 8

① Solution tampon $\Rightarrow [H_3O^+] = [H_3O^+]_0$

$L_0 \quad v = k_{app} [NO_2NH_2] \quad \text{ordre 1}$

$$= - \frac{d[NO_2NH_2]}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{d[NO_2NH_2]}{[NO_2NH_2]} = - k_{app} dt$$

On intègre : $\ln([NO_2NH_2]) = \ln([NO_2NH_2]_0) - k_{app} \cdot t$

On fait un tableau d'avancement :

mol	NO_2NH_2	=	$NO_2 + H_2O$
E_i	n_0		0
E_f	$n_0 - x$		x

NO_2 est un gaz parfait : $V = \frac{x \cdot RT}{P}$ à t

$V_{\infty} = \frac{n_0 \cdot RT}{P}$ quand la réaction est totale

On va exprimer $[NO_2NH_2]$ en fonction de V et V_{∞}

$$\frac{[NO_2NH_2]}{[NO_2NH_2]_0} = \frac{n_0 - x}{n_0} = \frac{V_{\infty} - V}{V_{\infty}}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[NO_2NH_2]}{[NO_2NH_2]_0}\right) = \ln\left(\frac{V_{\infty} - V}{V_{\infty}}\right) = - k_{app} \cdot t$$

On trace $\ln\left(\frac{V_{\infty}-V}{V_{\infty}}\right) = f(t) : r^2 = 0,999$: ordre 1 en accord

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{V_{\infty}-V}{V_{\infty}}\right) &= -1,83 \cdot 10^{-3} \cdot t \\ &= -k_{app} \cdot t = -\frac{k}{[H_3O^+]} \cdot t \end{aligned}$$

$$\left\{ \frac{k}{[H_3O^+]} = 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \right.$$

③ Loi d'Arrhenius: $k = Ae^{-E_a/RT}$

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$$

$$\ln(k) = \ln(A) - 1,3 \cdot 10^4 \times \frac{1}{T}$$

On a $E_a/R = -1,3 \cdot 10^4$

$$E_a = 1,3 \cdot 10^4 \times R$$

$$E_a = 1,1 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

* Exercice 9

II) faut relier p et $[CH_3CHO]$

Tableau avancement:

mol	$CH_3CHO = CH_4 + CO$		
E_i	no	0	0
E_f	no - S	S	S

$$A \ E_i : p_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

$$E_f : p = \frac{(n_0 + S) RT}{V}$$

$$Or \ [CH_3CHO] = \frac{n_0 - S}{V}$$

$$Or : 2p_0 - p = \frac{2n_0 RT}{V} - \frac{(n_0 + S) RT}{V}$$

$$= \frac{RT}{V} (2n_0 - n_0 - S) = \frac{(n_0 + S) RT}{V}$$

$$Donc \ \frac{2p_0 - p}{RT} = [CH_3CHO]$$

$$\bullet \ \frac{2p_0 - p}{RT} = g(t) : r^2 = 0,842$$

$$\bullet \ \ln\left(\frac{2p_0 - p}{RT}\right) = f(t) : r^2 = 0,996$$

$$\bullet \ RT / (2p_0 - p) = g(t) : r^2 = 0,999 : \text{ordre 2} : \frac{1}{[CH_3CHO]} = \overbrace{0,002 \text{ l} + 0,220}$$

$$k = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Ainsi $k = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

puis $t_{1/2} = \frac{1}{k [\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{1}{k \cdot p_0 / RT} = \underline{1646}$