

1

■ par définition $v = -\frac{d[S]}{dt}$ (1)

■ de plus, si la réaction admet un ordre $v = k[S]^p[H_3O^+]^q$ (2)

■ or la réaction se fait de telle sorte que $[H_3O^+](t) = [H_3O^+]_0$ (3)

car elle se fait dans une solution tampon qui fixe le $pH = 5,0$ or

$pH = -\log[H_3O^+]_0$ d'où $[H_3O^+]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

ainsi (2) peut se réécrire :

$$v = k[S]^p[H_3O^+]_0^q$$

$$v = k_{app}[S]^p \quad (4)$$

$$\text{avec } k_{app} = k[H_3O^+]_0^q$$

■ Si l'ordre partiel par rapport à S vaut 1, alors :

$$(1) = (4) \Leftrightarrow v = -\frac{d[S]}{dt} = k_{app}[S]^1$$

■ Je reconnais une équation différentielle d'ordre 1, dont la solution est :

$$[S](t) = [S]_0 \exp(-k_{app}t) \quad (5)$$

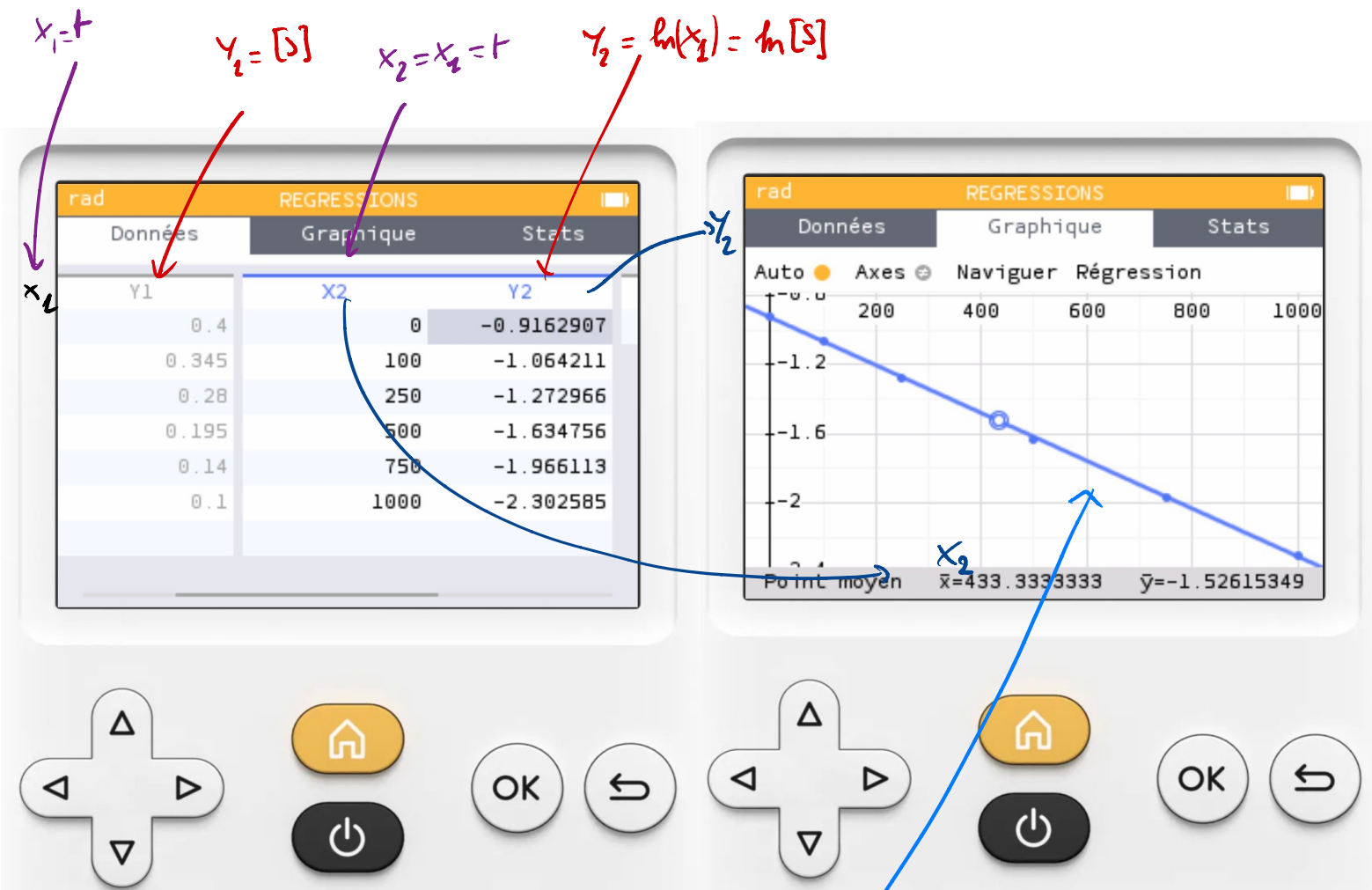
où $[S]_0$ est la concentration initiale en S.

■ Je prends le logarithme de (5) :

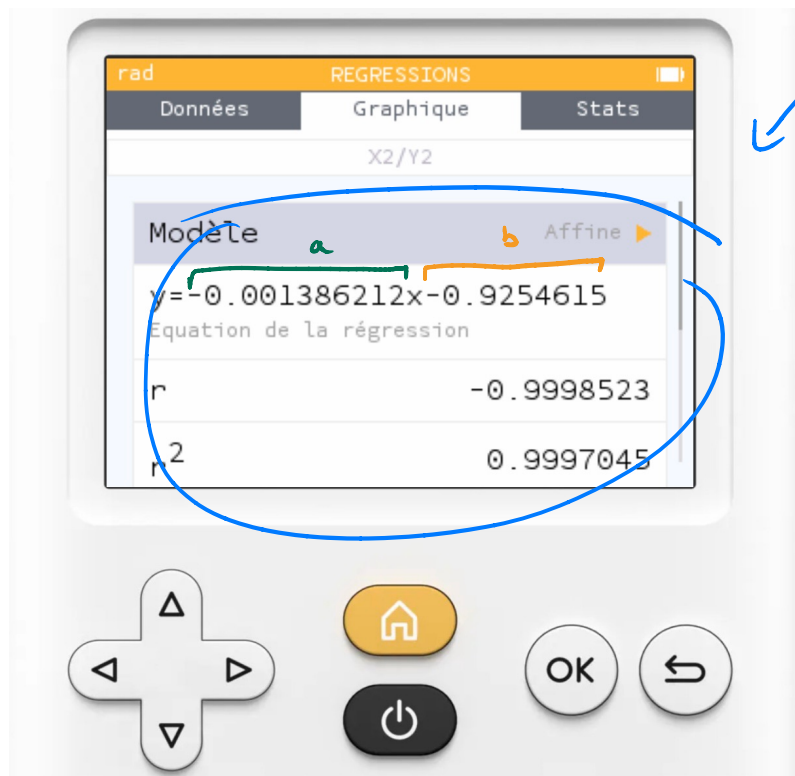
$$\ln[S](t) = \ln[S]_0 - k_{app}t \quad (6)$$

■ À la calculatrice, je fais une régression linéaire de la courbe

$\ln[S] = f(t)$, j'obtiens une droite dont le coefficient de corrélation $r^2 = 0,999$, donc il s'agit d'un ordre 1.



regression lineaire.



2 La pente de la régression nous donne

$$k_{app} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Unité de k_{app} : $[k_{app} t] = 1$
↑ car dans une exponentielle

$$\text{donc } [k_{app}] = \frac{1}{[t]}.$$

3 Le temps de demi-réaction est l'instant pour lequel la concentration atteint la moitié de sa valeur initiale.

$$\text{à } t = t_{1/2} \quad [S](t_{1/2}) = [S]_0 / 2 \quad \text{dans (6)}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$$

 A.N. $t_{1/2} = 433 \text{ min}$ (Ce qui semble en accord avec le tableau de données).

3 $k_{app} = k [H_3O^+]_0^q$ pour la première expérience
 $k_{app,0} = k [H_3O^+]_1^q$ pour la seconde expérience

$$\ln\left(\frac{k_{app}}{k_{app,0}}\right) = q \ln\left(\frac{[H_3O^+]_0}{[H_3O^+]_1}\right)$$

$$\text{d'où } q = \frac{\ln(k_{app}/k_{app,0})}{\ln([H_3O^+]_0/[H_3O^+]_1)}$$

$$pH_1 = -\log([H_3O^+]_1) \text{ d'où } [H_3O^+]_1 = 10^{-3,8}$$

$$q = \frac{\ln(1,33 \times 10^{-3} / 2,22 \times 10^{-2})}{\ln(10^{-5} / 10^{-3,8})} =$$

 A.N. $q = 1,00$

5

$$k = k_{app} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7)$$



A.N.

$$k = \frac{1,39 \times 10^{-3}}{10^{-5}} = 1,39 \times 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

cf a2.

Unité de k :

$$[k] = [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] = \frac{1}{[\text{L}]} \times \frac{1}{[\text{min}]}$$

(7)