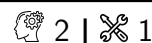


Cinétique

Exercice 1 : Analyse de courbes



- Méthode intégrale ;
- Méthode différentielle.

L'analyse des courbes se fait en se posant les questions suivantes :

- Les conditions expérimentales peuvent-elles donner accès à un ordre global ou partiel ?
- À quelle méthode correspond le tracé ? Que peut-on en déduire ?
- S'il s'agit de la méthode intégrale, quel ordre est testé par ce tracé ?
- Les données peuvent-elles être décrites par une droite ?
- Qu'en conclut-on ?

1 Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc mesurer un éventuel ordre partiel par rapport à A . La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données ne sont pas compatibles avec une modélisation linéaire, donc **la réaction n'admet pas d'ordre partiel par rapport à A , donc pas d'ordre global, mais peut potentiellement admettre un ordre partiel par rapport à B .**

2 Les conditions initiales sont stœchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 0 par la méthode intégrale. Les données sont très bien modélisables par une droite, donc **la réaction admet un ordre global 0, et donc un ordre partiel 0 par rapport à chaque réactif.**

Ce cas théorique est très improbable en pratique !

3 Comme $[B]_0 \gg [A]_0$, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc accéder à un ordre partiel par rapport à A . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données ne sont pas modélisables par une droite, donc **si la réaction admet un ordre par rapport à A , alors cet ordre est différent de 2.**

Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à A , mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 2. En l'occurrence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre 1.

4 Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc mesurer un éventuel ordre partiel par rapport à A . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 2 par la méthode intégrale. Les données sont bien modélisables par une droite : **la réaction admet un ordre partiel 2 par rapport à A . En revanche, on ne peut rien dire sur l'ordre partiel par rapport à B , ni sur l'ordre total.**

5 Les conditions initiales sont stœchiométriques : on peut alors accéder à un éventuel ordre global. La courbe tracée permet de déterminer cet ordre, quel qu'il soit (méthode différentielle). Les données sont bien décrites par une modélisation linéaire, donc **la réaction admet un ordre global donné par la pente de la courbe, qui vaut ici $3/2$. Par contre, on ne peut rien dire sur les ordres partiels.**

6 Les conditions sont telles qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B : on peut donc accéder à un éventuel ordre partiel par rapport à A . La courbe tracée correspond à un test de l'ordre 1 par la méthode intégrale. Les données ne peuvent pas être décrites par une modélisation linéaire : **si la réaction admet un ordre par rapport à A , alors cet ordre n'est pas 1.**

Attention : cette seule courbe ne permet pas de dire que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à A, mais seulement d'être sûr que ce n'est pas 1. En l'occurrence, la simulation est faite avec une réaction d'ordre 3/2.

Exercice 2 : Calcul d'une énergie d'activation

1 | 2



► Loi d'Arrhénius.

La vitesse double alors que seule la température est modifiée : c'est donc la constante de vitesse qui a doublé, passant de k à $T = 300\text{ K}$ à k' à $T' = 400\text{ K}$. Ainsi, d'après la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k'}{k} = \frac{A e^{-E_a/RT'}}{A e^{-E_a/RT}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

L'énergie d'activation s'obtient en prenant le logarithme,

$$-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = \ln \frac{k'}{k} = \ln 2 \quad \text{d'où} \quad E_a = -R \frac{T T'}{T - T'} \ln 2 = 6,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Autour de la méthode intégrale

Exercice 3 : Décoloration de l'érythrosine B

1 | 2 | 3



► Suivi spectrophotométrique ;
► Cinétique d'ordre 1 et 2.

1 Les concentrations initiales après mélange valent respectivement

$$[E127]_0 = \frac{C' V_{E127}}{V_{\text{tot}}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{ClO}^-]_{0,1} = \frac{C V_{\text{ClO}^-}}{V_{\text{tot}}} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Puisque $[E127]_0 \ll [\text{ClO}^-]_{0,1}$, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à $[\text{ClO}^-]$:

$$v \simeq k_{\text{app}} [E127]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [\text{ClO}^-]_0^\beta.$$

2 D'après la loi de Beer-Lambert,

$$A(t) = \varepsilon \ell [E127](t)$$

où ε est le coefficient d'extinction molaire du E127 et ℓ la longueur de la cuve de spectrophotométrie. On peut les déterminer à l'instant initial,

$$A_0 = \varepsilon \ell [E127]_0 \quad \text{soit} \quad \varepsilon \ell = \frac{A_0}{[E127]_0}$$

et finalement

$$[E127](t) = \frac{A(t)}{A_0} [E127]_0.$$

3 Si $\alpha = 1$, la vitesse de réaction s'écrit

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{d[E127]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k_{\text{app}} [E127].$$

Procédons par séparation de variables :

$$\frac{d[E127]}{[E127]} = -k_{\text{app}} dt, \quad \text{donc} \quad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{d[E127]}{[E127]} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \boxed{\ln \frac{[E127](t)}{[E127]_0} = -k_{\text{app}} t}$$

Dans cette hypothèse, c'est donc la première courbe qui doit être une droite. Réciproquement, si $\alpha = 2$

$$\boxed{-\frac{d[E127]}{dt} = k_{\text{app}} [E127]^2.}$$

Par séparation des variables,

$$\frac{d[E127]}{[E127]^2} = -k_{\text{app}} dt, \quad \text{d'où} \quad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{d[E127]}{[E127]^2} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt$$

ce qui donne

$$-\frac{1}{[E127](t)} + \frac{1}{[E127]_0} = -k_{\text{app}} t \quad \text{donc} \quad \boxed{\frac{1}{[E127](t)} = k_{\text{app}} t + \frac{1}{[E127]_0}.}$$

C'est alors la seconde courbe qui doit être une droite, mais celle-ci fait apparaître une courbure plus marquée que la première. On en conclut que la réaction est probablement d'ordre 1 par rapport à l'E127.

4 La constante de vitesse est donnée par la valeur absolue de la pente, à savoir

$$\boxed{k_{\text{app}} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} .}$$

5 On note dans le tableau récapitulatif que $k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]_0^\beta$ est proportionnelle à $[\text{ClO}^-]_0$. On en déduit que β est égal à 1. Numériquement,

$$\boxed{k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{ClO}^-]_0} = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} .}$$

Exercice 4 : Décomposition de l'éthanal

oral CCINP PSI |  2 |  2 | 



- Suivi manométrique ;
- Cinétique d'ordre 2 ;
- Temps de demi-réaction.

1 L'équation de réaction est

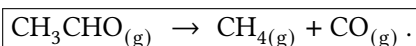


Schéma de Lewis de l'**éthanal** :

- Décompte des électrons de valence :
 - C : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
 - H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
 - O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
 - Total : $2 \times 4 + 4 \times 1 + 6 = 18$ électrons soit 9 doublets.
- Conclusion :

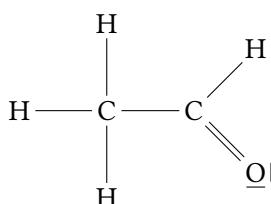


Schéma de Lewis du **méthane** :

- Décompte des électrons de valence : $4 + 4 \times 1 = 8$ soit quatre doublets.
- Conclusion :

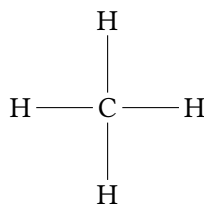


Schéma de Lewis du **monoxyde de carbone** :

- Décompte des électrons de valence : $4 + 6 = 10$ soit cinq doublets.
- Conclusion :



Il est possible de proposer une structure sans charge formelle, mais dans laquelle le carbone serait lacunaire. Le respect de la règle de l'octet étant prioritaire sur la présence de charges formelles, elle est moins représentative.

- 2** La réaction ayant lieu en phase gazeuse, ajouter une colonne pour la quantité de matière totale de gaz est toujours une bonne idée (utile p.ex. pour exprimer la pression totale).

	CH_3CHO	$\rightarrow$	CH_4	$+$	CO	n_{gaz}
$t = 0$	n_0		0		0	n_0
$t \text{ qcq}$	$n_0 - \xi$		ξ		ξ	$n_0 + \xi$

- 3** La quantité totale de gaz n_{gaz} varie au cours de la transformation, ce qui permet d'envisager un suivi par mesure de pression. D'après la loi des gaz parfaits,

$$p = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{V} = \frac{(n_0 + \xi)RT}{V} = p_0 + \frac{RT}{V}\xi.$$

Comme toutes les grandeurs sont connues hormis ξ , mesurer la pression p dans l'enceinte permet de suivre l'avancement de la réaction.

- 4** Supposons la réaction d'ordre 2 :

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2.$$

Séparons les variables,

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

puis intégrons entre $t = 0$, où $[\text{CH}_3\text{CHO}] = n_0/V$, et t , où $[\text{CH}_3\text{CHO}] = (n_0 - \xi)/V$,

$$\int_{n_0/V}^{(n_0-\xi)/V} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{donc} \quad -\frac{V}{n_0 - \xi} + \frac{V}{n_0} = -kt$$

Cette relation peut se réécrire

$$\frac{V(-n_0 + n_0 - \xi)}{n_0(n_0 - \xi)} = -kt \quad \text{soit} \quad \frac{\xi}{n_0 - \xi} = \frac{n_0 kt}{V}.$$

Par ailleurs,

$$p(t) - p_0 = \frac{RT}{V}\xi \quad \text{et} \quad p(t) - 2p_0 = \frac{RT}{V}(\xi - n_0)$$

ce qui permet d'identifier

$$\frac{\xi}{n_0 - \xi} = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0},$$

et d'après ce qui précède, si la réaction est d'ordre 2, alors

$$F(t) = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0} = \frac{n_0 k t}{V}$$

ce qui est bien une fonction linéaire du temps : **l'hypothèse d'ordre 2 est compatible** avec les résultats expérimentaux.

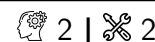
Faire apparaître le résultat final « de zéro » n'étant pas du tout évident, la démarche peut mériter d'être retenue : d'une part on intègre la loi de vitesse jusqu'à obtenir un résultat « présentable » en fonction de l'avancement ξ , d'autre part on explicite la fonction à établir en termes de ξ , avant d'identifier les deux expressions, ce qui nécessite parfois de déplacer quelques constantes de part et d'autre de l'égalité.

5 L'éthanal est évidemment limitant donc $\xi_{\max} = n_0$. Le plus simple est de repartir de l'intégration de la loi de vitesse :

$$-\frac{V}{n_0 - n_0/2} + \frac{V}{n_0} = -k t_{1/2} \quad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{V}{n_0 k}.$$

On constate qu'il est inversement proportionnel à la concentration initiale en éthanal n_0/V , ce qui est logique pour une réaction d'ordre 2.

Exercice 5 : Cinétique de saponification



- ▷ Suivi conductimétrique ;
- ▷ Cinétique d'ordre 2.

1 La soude est une solution aqueuse contenant **les ions HO^- et Na^+** .

2 D'après la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda(\text{HO}^-)[\text{HO}^-] + \lambda(\text{HCOO}^-)[\text{HCOO}^-] = \lambda(\text{Na}^+)c_0 + \lambda(\text{HO}^-)(c_0 - x) + \lambda(\text{HCOO}^-)x$$

et ainsi

$$x = \frac{\sigma - [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)] C_0}{\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)}.$$

3 Les conditions initiales sont stœchiométriques, on peut donc valider uniquement l'ordre global égal à 2. En travaillant directement en termes d'avancement,

$$v = \frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2$$

En procédant par séparation des variables,

$$\int_0^{x(t)} \frac{dx}{(c_0 - x)^2} = k \int_0^t dt \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{c_0 - x(t)} - \frac{1}{c_0 - 0} = kt \quad \text{soit} \quad \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 k t.$$

4 La régression linéaire donne une droite de pente $c_0 k = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ d'où

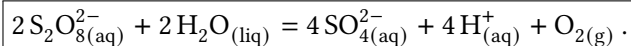
$$k = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Exercice 6 : Conservation du peroxydisulfate



- Suivi manométrique ;
- Cinétique d'ordre 2 ;
- Loi d'Arrhénius.

1 L'équation bilan de la transformation est



Les mesures de pression sont adaptées au suivi cinétique de cette réaction **car elle se fait en dégageant un seul gaz et sans en consommer**. La pression peut donc facilement être reliée à l'avancement de la réaction :

$$n_{\text{gaz}}(t) = \xi(t) = \frac{V}{RT} (P(t) - P(t=0)) .$$

2 Augmenter la température permet d'augmenter la vitesse de réaction, et donc de **mener l'étude plus rapidement**.

3 Vérifions l'hypothèse d'ordre 1 par la méthode intégrale. La réaction a lieu en solution : l'eau est donc le solvant, et il y a nécessairement dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau.

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{1}{2} \frac{dC}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} kC$$

Attention à ne pas oublier le nombre stœchiométrique !

Séparons les variables,

$$\frac{dC}{C} = -2k dt \quad \text{d'où} \quad \int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C} = -2k \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \ln C(t) - \ln C_0 = -2kt$$

La courbe étant bien une droite, on en déduit que **les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1**. La constante de vitesse se déduit directement de la pente,

$$k = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} .$$

Attention à ne pas oublier qu'une constante de vitesse a une unité ! Elle dépend de l'ordre de la réaction, et se déduit de la loi de vitesse.

4 La conservation se fait à $T' = 25^\circ\text{C}$ et non pas $T = 80^\circ\text{C}$. Il faut donc commencer par déduire des mesures précédentes la constante de vitesse k' à 25°C , ce qui se fait par l'intermédiaire de la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k'}{k} = \frac{K e^{-E_a/RT'}}{K e^{-E_a/RT}} \quad \text{d'où} \quad k' = k \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right] = 3,78 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1} .$$

Attention, les températures doivent être exprimées en kelvin dans la loi d'Arrhénius.

On cherche le temps t_1 au bout duquel la variation de concentration atteint 1 %, c'est-à-dire tel que $C(t_1) = 0,99 C_0$. On déduit de la question précédente que

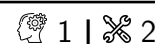
$$\ln(0,99 C_0) - \ln C_0 = -2k' t_1 \quad \text{soit} \quad t_1 = -\frac{\ln 0,99}{2k'} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ min} = 9,2 \text{ jours} .$$

Pour que la concentration soit stable à 1 % près, il faut que la solution soit utilisée **dans les neuf jours** qui suivent sa préparation.

5 La durée de vie de la solution **ne dépend pas de sa concentration initiale** : quelle que soit cette concentration initiale, la solution est stable à 1 % près pendant un peu plus de neuf jours.

Avec Python

Exercice 7 : Méthode différentielle



- Méthode différentielle ;
- Cinétique d'ordre 2 ;
- Écriture de code Python.

Écrivons la loi de vitesse

$$v = k[E]^p [\text{HO}^-]^q.$$

- 1** Les concentrations initiales d'ester et de HO^- sont toutes deux égales à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, et les nombres stœchiométriques égaux : le mélange est stœchiométrique. La loi de vitesse apparente s'écrit donc

$$v = k[\text{HO}^-]^{p+q}.$$

- 2** On cherche v sous la forme

$$v = k[\text{HO}^-]^p \quad \text{soit} \quad \ln v = (p + q) \ln[\text{HO}^-] + \ln k$$

On calcule numériquement les vitesses de réaction en prenant

$$v(t_i) = -\frac{d[\text{HO}^-]}{dt}(t_i) \simeq -\frac{[\text{HO}^-](t_{i+1}) - [\text{HO}^-](t_{i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}}.$$

On trace ensuite $\ln v$ en fonction de $\ln[\text{HO}^-]$ en prenant garde que les listes n'ont pas le même nombre d'éléments, puis on réalise une régression affine qui donne un coefficient directeur $p = 2,14 \simeq 2$.

- 3** Pour une loi de vitesse d'ordre 2 (cf. cours),

$$\frac{1}{[\text{HO}^-]} - \frac{1}{[\text{HO}^-]_0} = kt$$

En traçant la courbe, on obtient une droite passant par l'origine, ce qui valide l'ordre 2. On calcule ensuite le coefficient directeur moyen : $k = 5,25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt

4 t = np.array([0,10,20,30,40,50]) # minutes
5 HO = np.array([10,6.5,4.9,3.9,3.2,2.8])*1e-3 # mol.L-1

7 ### 2. Méthode différentielle
8 v = [-(HO[i+1]-HO[i-1])/(t[i+1]-t[i-1])) for i in range(1,len(t)-1)] #
    liste définie en compréhension

10 x = np.log(HO)[1:len(t)-1] # on enlève les deux éléments extrêmes pour
    lesquels la vitesse ne peut pas être calculée
11 y = np.log(v)

13 plt.figure()
14 plt.plot(x,y,'+')
15 plt.xlabel('$\log([\text{HO}^-])$ (concentration en $\text{mol.L}^{-1}$)')
16 plt.ylabel('$\log(v)$ (vitesse en $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)')

18 a,b=np.polyfit(x,y,1)
19 plt.plot(x,a*x+b) # droite de régression

```

```

21 print("estimation de l'ordre : p =", a)

23 ### 3. Méthode intégrale
24 y2=1/H0-1/H0[0]

26 plt.figure()
27 plt.plot(t,y2,'+')
28 plt.ylabel('$\\frac{1}{[H_0^-(t)]} - \\frac{1}{[H_0^-(0)]}$ ($\\mathrm{L}.$
    mol$^{-1}$)')
29 plt.xlabel('$t$ (minutes)')

31 k=np.mean(y2[1:]/t[1:]) # on enlève t[0] pour ne pas diviser par 0

33 plt.plot(t,k*t) # droite de régression

35 print("constante de vitesse : k =",k, "L.mol$^{-1}$.min$^{-1}$")

```

Exercice 8 : Hydrolyse du saccharose

1 | 2



- Cinétique d'ordre 1 ;
- Traitement de données avec Python.

1 Vérifions l'hypothèse d'ordre 1 par la méthode intégrale. La réaction a lieu en milieu tamponné, c'est-à-dire de pH fixé. La concentrations en ions H^+ est ainsi maintenue constante : on est dans un cas de dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions H^+ .

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{d[S]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k_{\text{app}} [S]$$

Par séparation des variables,

$$\frac{d[S]}{[S]} = -k_{\text{app}} dt \quad \text{soit} \quad \int_{[S]_0}^{[S](t)} \frac{d[S]}{[S]} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \ln \frac{[S](t)}{[S]_0} = -k_{\text{app}} t$$

c'est-à-dire que la courbe représentant $\ln[S]/[S]_0$ en fonction de t est une droite de pente $-k_{\text{app}}$.

2 Le code est le suivant, la courbe obtenue (un peu relookée) est représentée figure 1.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt

4 t = np.array([0, 100, 250, 500, 750, 1000])
5 S = np.array([0.402, 0.344, 0.279, 0.198, 0.138, 0.099])

7 ### Q2 : Courbe pour méthode intégrale
8 y = np.log(S/S[0])

10 plt.figure()
11 plt.plot(t,y,'+')
12 plt.xlabel('t (min)')
13 plt.ylabel('ln[S]/[S]_0')
14 plt.show()

```

3 Le code est le suivant :

```

1 ### Q3 : constante apparente
2 k_app = y[1:]/t[1:] # on exclut t[0] car = 0

4 k_app_exp = np.mean(k_app)
5 u_k_app = np.std(k_app, ddof=1)/np.sqrt(len(k_app)-1)

```

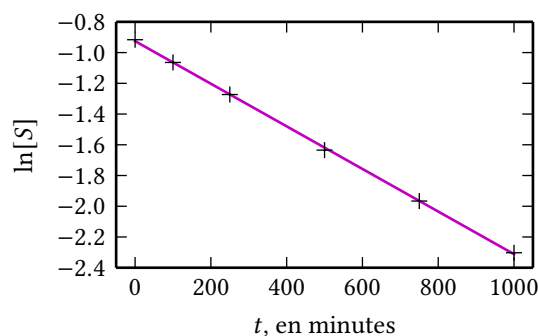


Figure 1 – Méthode intégrale appliquée à l'hydrolyse du saccharose.

4 En supposant que la réaction admet un ordre partiel α par rapport aux ions H_3O^+ , la loi de vitesse s'écrit sous la forme

$$v = k [\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha [\text{S}] .$$

La constante de vitesse apparente mesurée dans les expériences précédentes vaut donc

$$k_{\text{app}} = k [\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha = k 10^{-\alpha \text{pH}}$$

Ainsi,

$$\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}} = 10^{-\alpha(\text{pH} - \text{pH}')} \quad \text{soit} \quad -\alpha(\text{pH} - \text{pH}') = \log \frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}}$$

où $\log$ est la fonction logarithme *décimal*. On en déduit

$$\alpha = \frac{1}{\text{pH}' - \text{pH}} \log \frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}} = 1 .$$

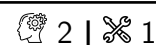
5 La constante de vitesse k se détermine à partir de l'expression de la constante apparente,

$$k = k_{\text{app}} 10^{+\alpha \text{pH}} = 1,45 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} .$$

L'unité se détermine à partir de l'homogénéité de la loi de vitesse, sachant qu'une vitesse de réaction en solution s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

D'autres méthodes de recherche d'une loi de vitesse

Exercice 9 : Vitesses initiales



► Autre méthode de recherche d'une loi de vitesse.

Cherchons une loi de vitesse de la forme $v = k[\text{NO}_2]^p [\text{CO}]^q$.

► Les expériences 1 et 2 se font à la même concentration de NO_2 , donc

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[\text{CO}]_2}{[\text{CO}]_1} \right)^q \quad \text{soit} \quad 16 = 4^q \quad \text{donc} \quad q = 2 .$$

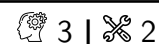
► Les expériences 1 et 3 se font à la même concentration de CO , donc

$$\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{[\text{NO}_2]_3}{[\text{NO}_2]_1} \right)^p \quad \text{donc} \quad 1 = 2^p \quad \text{d'où} \quad p = 0 .$$

► Les trois expériences donnent la même valeur de k ,

$$k = \frac{v_i}{[\text{CO}]_i^2} = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} .$$

Exercice 10 : Méthode des temps de demi-réaction



► Temps de demi-réaction.

Les expressions des temps de demi-réaction en fonction de l'ordre ne doivent pas être connues par cœur, même s'il est souhaitable d'en avoir une idée, en particulier de la relation de proportionnalité par rapport à la concentration initiale vis-à-vis d'un **unique** réactif A (attention à ne pas généraliser abusivement s'il y a plusieurs réactifs!).

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$t_{1/2} \propto [A]_0$	$t_{1/2} \text{ indpt } [A]_0$	$t_{1/2} \propto 1/[A]_0$

Cherchons la loi de vitesse sous la forme

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^p [\text{Sn}^{2+}]^q.$$

Les deux premières expériences sont réalisées en conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport à Fe^{3+} , donc

$$v \simeq k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}]^q \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{Fe}^{3+}]_0^p.$$

Tout se passe comme s'il n'y avait qu'un unique réactif, et on constate que le temps de demi-réaction est presque le même dans les deux expériences, ce qui suggère

$$p = 1.$$

Les expériences 3 à 6 sont réalisées en proportions stœchiométriques puisque $[\text{Fe}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$, donc

$$v = 2^p k [\text{Sn}^{2+}]^{p+q}.$$

Tout se passe comme s'il n'y avait qu'un unique réactif, et on constate que le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à $[\text{Sn}^{2+}]_0$ (p.ex. il est divisé par deux quand la concentration double), ce qui suggère

$$p + q = 2 \quad \text{soit} \quad q = 1.$$

Estimons maintenant la constante de vitesse, en raisonnant sur le mélange stœchiométrique pour établir l'expression du temps de demi-réaction.

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} 2k[\text{Sn}^{2+}]^2 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} \quad \text{soit} \quad \int_{[\text{Sn}^{2+}]_0}^{[\text{Sn}^{2+}]_0/2} \frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]^2} = -2k \int_0^{t_{1/2}} dt$$

ce qui donne

$$k = \frac{1}{2t_{1/2}[\text{Sn}^{2+}]_0} = 0,17 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Posez le calcul efficacement : on ne cherche pas ici la concentration à tout instant, mais à exploiter le temps de demi-réaction, d'où le choix des bornes dans la séparation de variables. De même, ce n'est pas $t_{1/2}$ mais k qu'il faut isoler.

La valeur numérique de k peut être estimée à partir de n'importe quelle expérience en proportions stœchiométriques ... et on peut vérifier qu'on retombe bien sur le même résultat à chaque fois, ce qui peut constituer un test de vraisemblance de la loi de vitesse trouvée.