

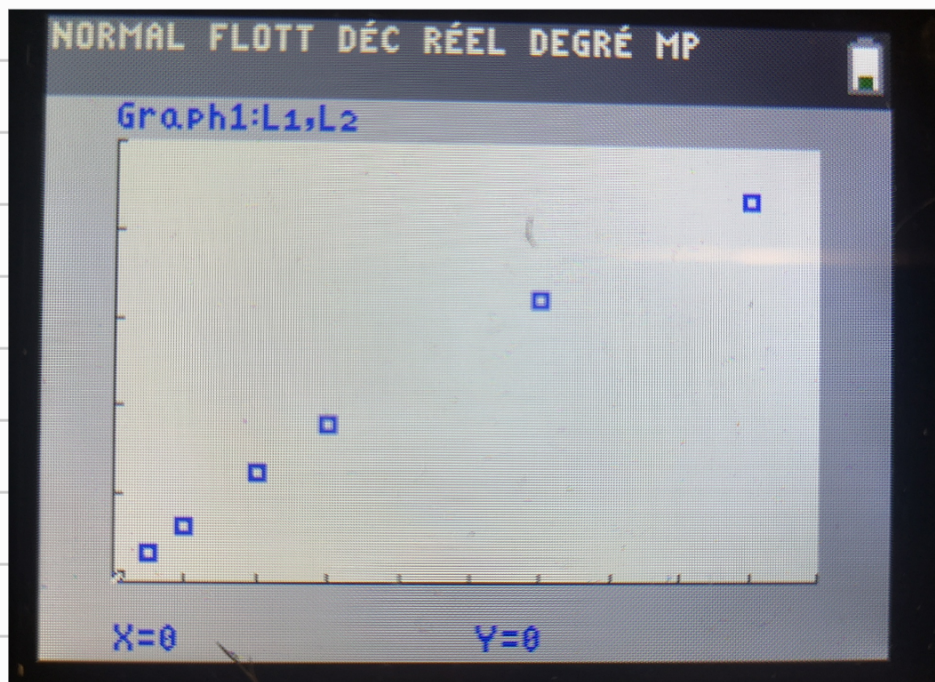
## TD - T12 - Correction

### Exercice 4 :

Q1. En plongeant les échantillon dans un bain eau-glace, on joue sur le facteur cinétique température.

En  $\searrow$  T très rapidement, on fige la réaction, puis le titrage permet de déterminer la concentration en  $I_2$  à l'instant du prélèvement.

Q2.



Q3 On peut déterminer graphiquement la vitesse = pente de la courbe à l'instant  $t$ .

ou avec un logiciel (Regress) :

On obtient :  $v(0) = 3,38 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$v(5) = 3,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$v(10) = 3,13 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v(20) = 2,88 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v(30) = 2,65 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v(60) = 2,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v(90) = 1,66 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

Q4. la loi de vitesse admet un ordre  
donc on peut écrire :

$$v = k [\text{Fe}^{3+}]^p [\text{I}^-]^q$$

On est dans les proportions  
stœchiométriques dans l'état  
initial donc  $\frac{[\text{Fe}^{3+}](0)}{2} = \frac{[\text{I}^-](0)}{2}$

$$\text{et } [\text{Fe}^{3+}](t) = [\text{Fe}^{3+}](0) - 2\xi/V$$

$$[\text{I}^-](t) = [\text{I}^-](0) - 2\xi/V$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}](t) = [\text{I}^-](t)$$

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

Q5. D'après la loi de vitesse

$$\ln v = (p+q) \ln [\text{Fe}^{3+}] + \ln k.$$

En traçant  $\ln v = f(\ln [\text{Fe}^{3+}])$  on doit obtenir une droite, dont la pente vaut  $p+q$  (ordre global).

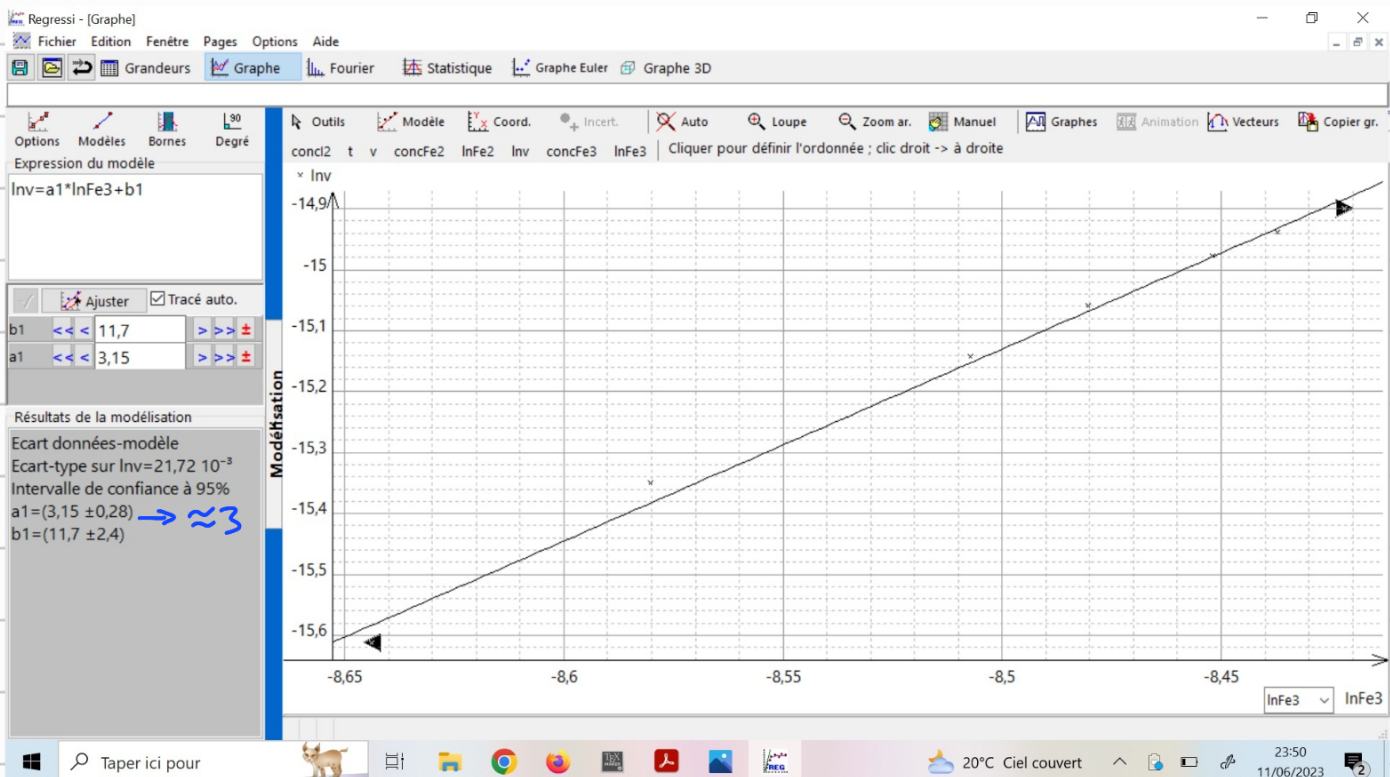
$$[\text{Fe}^{3+}](t) = c_0 - 2g/v$$

$$\text{et } [\text{I}_2] = g/v \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}](t) = c_0 - 2[\text{I}_2](t)$$

| t / h              | 0   | 5   | 10  | 20  | 30  | 60  | 90  |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{Fe}^{3+}]$ | 220 | 218 | 217 | 214 | 211 | 204 | 198 |

( $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ )

On trace  $\ln v = \ln (\text{Fe}^{3+})$



$$p+q = 3$$

### Exercice 5 :

Q1. Pour déterminer l'ordre global d'une réaction il faut se placer dans les proportions stoechiométriques  
⇒ expériences 1; 3; 4.

En effet si  $c_{ac.i} = c_{propanal.i}$

alors  $c_{ac.}(t) = c_{propanal}(t)$

$$\text{Or } v = k [acide]^{\alpha} \cdot [propanal]^{\beta} = k [acide]^{\alpha+\beta}$$

Q2. En faisant l'hypothèse d'un ordre 2 on a:  
 $k[acide]^2 = -\frac{d}{dt}[acide]$

$$-\frac{d/dt[acide]}{[acide]^2} = k \Rightarrow \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{[acide]}\right) = k$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[acide]} = \frac{1}{[acide]_i} + kt$$

$$\Rightarrow \frac{2}{[acide]_i} - \frac{1}{[acide]_i} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[acide]_i}$$

$$\Rightarrow \ln t_{1/2} = -\ln k - \ln [acide]_i.$$

Pour tester un ordre global de 2, on trace  $\ln t_{1/2}$  en fonction du  $\ln$  de la concentration initiale : on devrait obtenir une droite de pente -1.

la régression linéaire donne :  $\ln t_{1/2} = -\ln c_0 + 5,24$ .

$\Rightarrow$  Ordre 2 valide.

Q3. Pour déterminer séparément la valeur de l'ordre des 2 réactifs, il faut utiliser la dégénérescence de l'ordre :

\* si on met l'acide en excès, on peut déterminer l'ordre du propanal  $\beta$ .  
(et alors  $[\text{acide}] \approx \text{cte}$ )

\* si on met le propanal en excès on peut déterminer l'ordre de l'acide  $\alpha$ .  
(et alors  $[\text{propanal}] \approx \text{cte}$ ).

Q4. Expériences 2, 5, 6 : acide cyanhydrique en excès  $\Rightarrow$  on peut déterminer  $\beta$ .

Hypothèse ordre 1 :

$$k' [\text{propanal}]^\beta = - \frac{d[\text{propanal}]}{dt} \quad \text{avec } k' = [\text{acide}]_i \cdot k$$

$$\Rightarrow \frac{d(\ln [\text{propanal}])}{dt} = -k'$$

$$\Rightarrow \ln [\text{propanal}] = -k' t + \ln [\text{propanal}]_0$$

$$\text{Pour } t = t_{1/2} : t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k [\text{acide}]_i}$$

$$\text{Soit } t_{1/2} \times [\text{acide}]_i = \text{cte}$$

Pour les expériences 2, 5, 6 on a bien :

$$t_{1/2} \times c_0 = \text{cte} \Rightarrow \text{ordre 1 valide.}$$

Comme l'ordre global était 2 on a bien  $\alpha = \beta = 1$ .

$$\text{QS } k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2} [\text{acide}]_i}$$

$$\text{AN: } k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{660.020} = \underline{5,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}}$$