

Exercice 1 (Extrait Banque PT , 2018)

Préliminaires : le protocole expérimental décrit est un exemple d'utilisation des méthodes chimiques pour la détermination d'une concentration au cours du temps

Prélèvements à différents instants / trempe / dosage

Q34. $v = k [H_2O_2]^n$; $n =$ ordre partiel par rapport à H_2O_2 mais aussi ordre global ici

Q35. L'équation différentielle est obtenue en égalant les deux expressions de la vitesse

Définition
(à partir de l'équation bilan)

Bilan macroscopique

$$v = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

Loi de vitesse

$$v = k[H_2O_2]^1$$

Equation différentielle :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]$$

Equation différentielle du 1^{er} ordre sans second membre ; la solution est

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \exp(-kt)$$

Ln ([H₂O₂]) est une fonction affine du temps

Remarque : résolution par séparation des variables :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2] \Leftrightarrow -\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = k dt$$

Par intégration :

$$\int_{t=0}^t \frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = \int_{t=0}^t -k dt \quad \text{soit } \text{Ln}([H_2O_2]) - \text{Ln}([H_2O_2]_0) = -k(t - 0)$$

Q36. En adoptant la même démarche , on obtient l'équation différentielle

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]^2$$

Après séparation des variables :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]^2} = k dt \quad \text{d'où } \int_{t=0}^t -\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]^2} = \int_{t=0}^t k dt \quad \text{et } \frac{1}{[H_2O_2]} - \frac{1}{[H_2O_2]_0} = k(t - 0)$$

$$\frac{1}{[H_2O_2]} - \frac{1}{[H_2O_2]_0} = kt$$

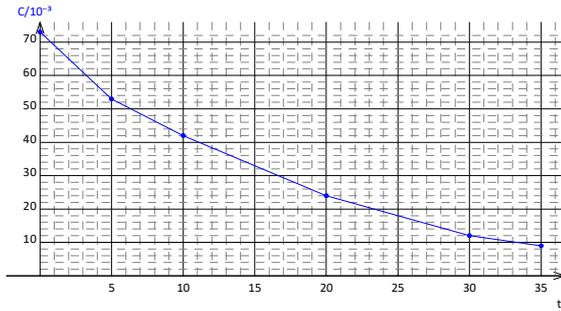
1 / [H₂O₂] fonction affine de t

Q37. On met en œuvre la méthode intégrale .

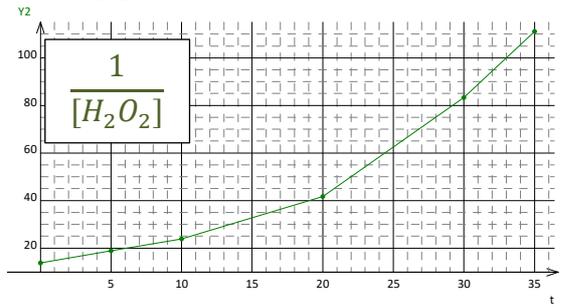
hypothèse sur l'ordre / expression de la concentration en fonction du temps / vérification graphique en privilégiant le tracé d'une droite

Tracé des courbes

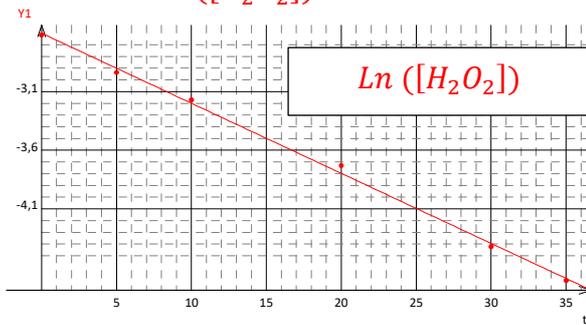
[H₂O₂] en fonction de t



1/[H₂O₂] en fonction de t



Ln ([H₂O₂]) en fonction de t



Modélisation :
 Ecart-type sur Y1=44,94 10⁻³
 Intervalle de confiance à 95%
 a=(-60 ±4)10⁻³ coef directeur
 b=(-2,60 ±0,08) ordonnée à l'origine

La seule fonction qui soit représentée par une droite est Ln ([H₂O₂]) ⇒ **Ordre 1**

Constante de vitesse : k = - coefficient directeur

k = 60.10⁻³ = 6. 10⁻² min⁻¹ = 10⁻³ s⁻¹

L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global $k = \frac{v}{[]^n}$ molL⁻¹s⁻¹ / (molL⁻¹)ⁿ

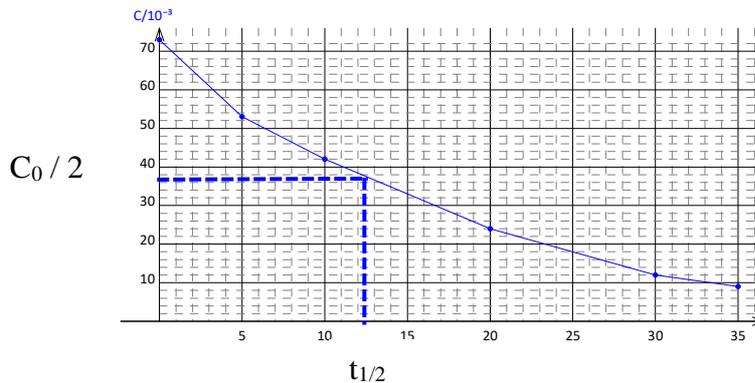
Q38. Le temps de demi réaction est le temps nécessaire pour que la moitié du réactif soit consommée .

Il vérifie $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$, d'où

$t_{1/2} = \frac{Ln2}{k}$

A.N t = 690 s ou 11min30s

Q39. Graphiquement :



Q40. Influence de T en cinétique : loi d'Arrhénius

$\frac{dLnk}{dT} = \frac{Ea}{RT^2}$ ou **k = A exp (-Ea / RT)**

Remarque

$\frac{dLnK^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Si on augmente la température , la valeur de la constante de vitesse augmente et le temps de demi réaction diminue