ELEMENTS DE CORRECTION

T3

Exercice 4

Loi d'Arrhénius : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

donc $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

On trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (⚠ T en K)

on obtient une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$.

On effectue une régression linéaire à la calculatrice : on obtient

$\ln k = -8{,}40.10^3 \times \frac{1}{T} + 31{,}5$ avec un coefficient $R^2 = 0{,}998$ qui nous confirme la linéarité.

Donc $E_a = 8{,}40.10^3 \times R = \underline{69{,}8 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

et $A = e^{31{,}5} = \underline{4{,}65.10^{13} \text{ s}^{-1}}$

Exercice 5

1) En excès de Fe^{3+}, on est en dégénérescence de l'ordre par rapport à Fe^{3+} donc

$v \simeq k'[Sn^{2+}]^{\beta}$

Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[Sn^{2+}]_0$ alors $\beta = 1$ (pour la démonstration, voir le cours)

2) Mélanges stoechiométriques :

$[Sn^{2+}]_0 = \frac{[Fe^{3+}]_0}{2} \Rightarrow v = \frac{k}{2}[Fe^{3+}]^{\alpha+1}$

Si $t_{1/2}$ dépend de C_0 alors $\alpha + \beta \neq 1$
$\Rightarrow \alpha \neq 0$

$v = -\frac{1}{2}\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \frac{k}{2}[Fe^{3+}]^{\alpha+1}$

donc $\frac{d[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]^{\alpha+1}} = -k\,dt$ Posons $C = [Fe^{3+}]$

on intègre $(\alpha \neq 0)$ $\frac{1}{C^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} = k \times \alpha t$

$\Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{1}{k\alpha}\left(\frac{2^\alpha}{C_0^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha}\right) = \underline{\frac{1}{k\alpha}\left(\frac{2^\alpha - 1}{C_0^\alpha}\right)}$

or $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/2}'} = \frac{1}{4}$ si $\frac{C_0}{C_0'} = 2$

$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/2}'} = \left(\frac{C_0'}{C_0}\right)^\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha$ Donc $\underline{\alpha = 2}$

Exercice 6

1) A l'équivalence : $n_{S_2O_8^{2-}} = \frac{n_{I^-}}{2}$

$\Rightarrow C_1V_1 = \frac{C_0V_0}{2} \Rightarrow C_0 = \frac{2C_1V_1}{V_0} = \frac{2 \times 0{,}10 \times 10}{50}$

$\underline{= 4{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$

2) (On parle ici d'ordres initiaux)

$v_0 = k[S_2O_8^{2-}]_0^\alpha [I^-]_0^\beta$

$\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln [S_2O_8^{2-}]_0 + \beta \ln [I^-]_0$

Si on considère des expériences où $[I^-]_0 = cste$ (exp^{ce} 1, 4 et 5)

$\ln v_0 = f(\ln [S_2O_8^{2-}]_0)$ est une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine $\ln k + \beta \ln [I^-]_0^\beta$

régression linéaire à la calculatrice :

$\ln v_0 = 1{,}00 \times \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - 5{,}28$

$(R^2 = 0{,}99999)$

$\Rightarrow$ On déduit $\underline{\alpha = 1}$

On fait la même chose pour β avec les expériences 1, 2 et 3

$\ln v_0 = 0{,}99 \times \ln[I^-]_0 - 5{,}32$

$(R^2 = 0{,}9996)$

$\Rightarrow$ On déduit $\underline{\beta = 1}$ et $\underline{k = 0{,}049\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$

b) Nous sommes dans les proportions stoechiométrique $C_0 = [S_2O_8^{2-}] = \frac{[I^-]_0}{2}$

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$
$$= 2k[S_2O_8^{2-}]^2$$

$$\Rightarrow -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^2} = 2k\,dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]} - \frac{1}{C_0} = 2kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_0} = 2k\tau_{1/2} \Rightarrow \underline{\tau_{1/2} = \frac{1}{2kC_0}}$$

$\underline{\tau_{1/2} = 200\ s}$

c) $S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} = 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+}$

$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$

3) D'après la loi d'Arrhénius :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{-\frac{Ea}{RT_1}}}{Ae^{-\frac{Ea}{RT_2}}} = e^{-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \quad \ln 2 = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Rightarrow \quad Ea = \frac{R \ln 2}{\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} = \underline{52{,}9 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$