

PCSI 2017/2018

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°2

I) Précipitation de chlorure d'argent ?

1) La solution (S1) est une solution « de nitrate d'argent $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ », ce qui signifie qu'elle a été obtenue par dissolution du solide ionique $\text{Ag}(\text{NO}_3)$. L'énoncé rappelle que l'ion nitrate est l'ion NO_3^- . Par neutralité de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, on en déduit que l'autre ion est l'ion Ag^+ et que l'équation de dissolution a été : $\text{Ag}(\text{NO}_3)_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$. La solution (S1) contient donc des ions Ag^+ et des ions NO_3^- aux concentrations :

$$[\text{Ag}^+]_1 = [\text{NO}_3^-]_1 = c_1 = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La solution (S2) est une solution « de chlorure de calcium CaCl_2 », ce qui signifie qu'elle a été obtenue par dissolution du solide ionique CaCl_2 . L'énoncé rappelle que l'ion chlorure est l'ion Cl^- . Par neutralité de CaCl_2 , on en déduit que l'autre ion est l'ion Ca^{2+} et que l'équation de dissolution a été : $\text{CaCl}_{2(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^-_{(aq)}$. La solution (S2) contient donc des ions Ca^{2+} et Cl^- aux concentrations respectives :

$$[\text{Ca}^{2+}]_2 = c_2 = 0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]_2 = 2c_2 = 0,0600 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On peut alors calculer la concentration apportée de chacun de ces quatre ions lorsqu'on mélange les deux solutions, en divisant la quantité de matière apportée de chaque ion par le volume total $V_1 + V_2 = 500 \text{ mL}$ du mélange.

On trouve alors les concentrations initiales dans le mélange :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_0 &= [\text{NO}_3^-]_0 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,00300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; \\ [\text{Ca}^{2+}]_0 &= \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,0210 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; \\ [\text{Cl}^-]_0 &= \frac{2c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,0420 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Remarque : La rédaction de cette question est ici très détaillée, pour ceux qui auraient besoin d'explications. Mais si tout cela vous paraît évident, vous pouviez très bien donner directement les expressions ci-dessus sans faire de long discours...

2) L'énoncé donne la constante d'équilibre $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$ de la réaction : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$. Pour savoir si cette réaction va évoluer, on calcule le quotient réactionnel juste après le mélange, ce qui donne :

$$Q_0 = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \frac{[\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0}{(c^\circ)^2} = 1,26 \cdot 10^{-4}$$

On constate que $Q_0 > K_s$. D'après la loi de l'évolution, ceci signifie que **la réaction va évoluer spontanément dans le sens indirect**, qui est le sens de la précipitation :

Après le mélange, il se produit une précipitation de AgCl .

Pour étudier l'évolution du système jusqu'à l'état final, on préfère réécrire l'équation dans le sens où

elle se déroule effectivement, c'est-à-dire la précipitation. On raisonne ainsi sur l'équation : $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^- = \text{AgCl}_{(\text{s})}$, de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{1}{K_s} = 5,6 \cdot 10^{+9}$ et de quotient réactionnel d'expression :

$$Q = \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}} = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

Les réactifs étant des solutés, leur disparition totale (rupture d'équilibre) est impossible. En effet, si la concentration de Ag^+ ou bien celle de Cl^- tendait vers zéro, le quotient réactionnel $Q = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$ tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans passer par l'état d'équilibre $Q = K^\circ$ où l'évolution s'arrête. La réaction de précipitation conduit donc nécessairement à un **état d'équilibre chimique**.

Pour déterminer la composition du système à l'état final, on réalise un tableau d'avancement :

	Ag^+	+	Cl^-	=	AgCl
État initial	$C_1 V_1$ = 0,0015 mol		$2C_2 V_2$ = 0,0210 mol		0
Équilibre	$0,0015 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}}$		$0,0210 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

La valeur de $\xi_{\text{éq}}$ peut alors être calculée en résolvant l'équation issue de la loi de l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^2 (V_1 + V_2)^2}{(0,0015 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}})(0,0210 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}})^2} = K^\circ = 5,6 \cdot 10^{+9}$$

Après développement, cette équation conduirait à trouver les racines d'un polynôme de degré 2 en $\xi_{\text{éq}}$. Ce n'est pas mathématiquement insurmontable, mais un raisonnement chimique est bien plus approprié !

En effet, la valeur de $K^\circ = 5,6 \cdot 10^{+9} \gg 1$ permet de **supposer que la réaction de précipitation devrait être quasi-totale**.

On va donc faire **l'hypothèse que le réactif limitant, ici Ag^+ , est quasiment épuisé dans l'état final**, ce qui conduit immédiatement à trouver : $\xi_{\text{éq}} \approx 0,0015 \text{ mol}$.

On en déduit :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{0,0210 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}}}{V_1 + V_2} = 0,0390 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il faut alors vérifier que cette hypothèse est bien valide. On calcule la concentration de Ag^+ par application de la loi de l'équilibre chimique :

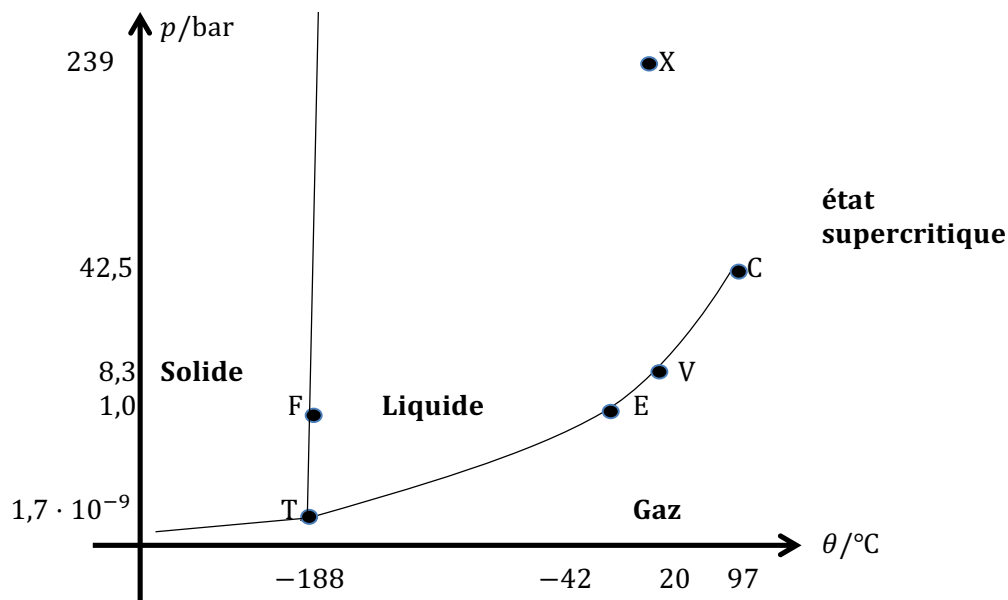
$$Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}} = K^\circ \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^2}{K^\circ [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ceci correspond à une quantité résiduelle d'ions Ag^+ de $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times (V_1 + V_2) = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$, ce qui est bien négligeable devant la quantité initiale 0,0015 mol. **Le résultat est valide**.

À l'équilibre, il s'est formé 0,0015 mol de précipité AgCl .
 La solution contient : $[\text{Cl}^-] = 0,0390 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Ag}^+] = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_3^-]_0 = 0,0030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,0210 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II) Bouteille de propane

1) On commence par donner l'allure du diagramme de phases du propane, en plaçant les différents points donnés dans l'énoncé :



Rappel : Les températures de fusion et d'ébullition correspondent à une pression de 1,0 bar (points F et E).

La bouteille est en équilibre thermique avec la cuisine, sa température intérieure est donc de $\theta = 20^\circ\text{C}$. À cette température, on voit sur le diagramme de phases que le propane peut être à l'état gazeux, à l'état liquide, ou les deux en équilibre.

Si on fait l'hypothèse que tout le propane est à l'état liquide : comme la masse volumique du liquide vaut $\rho = 0,51 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, on en déduit que les $m_0 = 13,0 \text{ kg}$ de propane devraient occuper un volume $V_{liq} = \frac{m_0}{\rho} = 25,5 \text{ L}$. Or la bouteille a une capacité de $V = 30,0 \text{ L}$.

Il n'y a donc pas assez de propane pour remplir toute la bouteille de liquide. L'hypothèse est à rejeter.

Si on fait l'hypothèse que tout le propane est à l'état gazeux : on peut calculer la pression qui régnerait dans l'enceinte à $T = (273 + 20) = 293 \text{ K}$ en appliquant la loi des gaz parfaits. La quantité de propane étant $n_0 = \frac{m_0}{M}$, on trouve :

$$p = \frac{m_0 RT}{MV_0} \approx 2,39 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 239 \text{ bar}$$

En reportant le point correspondant X (20°C ; 239 bar) sur le diagramme de phases, on voit que dans de telles conditions, le propane devrait être liquide. Ceci est donc contradictoire avec l'hypothèse d'un propane intégralement gazeux.

En conclusion, il n'y a pas assez de propane pour qu'il soit entièrement liquide, et trop pour qu'il soit entièrement gazeux :

Le propane existe donc dans deux phases en équilibre, gazeuse et liquide.

On se situe donc sur la courbe d'équilibre liquide/gaz du diagramme de phases, précisément au point V. **La pression dans la bouteille est donc égale à la pression de vapeur saturante du propane à 20°C , soit $p_v = 8,3 \text{ bar}$.**

2) La pression dans la bouteille vaut : $p_v = 8,3 \text{ bar}$. Cette pression est **supérieure à la pression dans la cuisine**, qui est de $p_c = 1 \text{ bar}$: le gaz s'échappe donc dès qu'on ouvre le robinet.

3) Si on ouvre doucement le robinet, le gaz s'échappe peu à peu. Tant que le liquide est présent, celui-ci va se vaporiser afin de maintenir la pression constante à $p_v = 8,3 \text{ bar}$ dans la bouteille (on reste au point V du diagramme de phases). Il se produit une **vaporisation isotherme et isobare**.

Remarque : la vaporisation est endothermique. Toutefois, si on ouvre « légèrement » le robinet, on peut considérer que la bouteille est réchauffée assez vite par l'air de la cuisine et qu'elle reste en équilibre thermique avec cette dernière, à $\theta = 20^\circ\text{C}$.

Lorsque la dernière goutte de propane liquide disparaît, il se produit une **rupture d'équilibre**. L'intégralité du propane est alors à l'état gazeux. On quitte le point V du diagramme de phases en se déplaçant vers le bas. La pression baisse progressivement.

Lorsque la pression dans la bouteille devient égale à la pression dans la cuisine, soit $p_c = 1$ bar, le gaz cesse de s'échapper. La bouteille doit être remplacée.

On calcule la masse de propane qui reste dans la bouteille à ce moment-là en appliquant de nouveau la loi des gaz parfaits :

$$m_{\text{restant}} = \frac{p_c M V}{R T} = 54 \text{ g}$$

Il reste 54 g de propane dans la bouteille lorsqu'il faut la remplacer (soit 0,4% des 13,0 kg qu'elle contenait initialement).

III) Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite en milieu basique

Détermination du coefficient d'absorption molaire du vert malachite

1) Soit une cuve, remplie d'une solution contenant un unique soluté X absorbant la lumière, placée dans un spectrophotomètre. La loi de Beer-Lambert s'écrit, à une longueur d'onde λ donnée :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [X]$$

A désigne l'absorbance de la cuve, grandeur sans unité ;

ℓ est la longueur optique de cette cuve, usuellement en cm ;

$[X]$ est la concentration, usuellement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, du soluté X dans la solution, ici le vert malachite ;

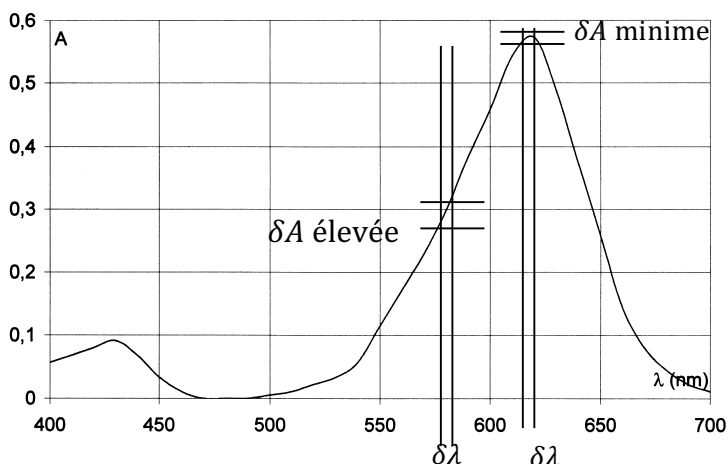
ϵ est le coefficient d'absorption molaire du soluté X à la longueur d'onde considérée. Son unité, compatible avec les unités précédentes, est le $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) La courbe de A en fonction de λ s'appelle

le spectre de la solution de vert malachite.

Lorsqu'on cherche à vérifier la loi de Beer-Lambert, on veut réaliser des mesures d'absorbance le plus précisément possible. Pour cela, on choisit en général la longueur d'onde du maximum d'absorption, ici $\lambda_{\text{max}} = 620$ nm, car cela permet :

- d'avoir la meilleure **sensibilité** des mesures : une valeur élevée de ϵ permet de détecter de faibles concentrations par une valeur élevée d'absorbance.
- de **minimiser l'incertitude de mesure** due au fait que la lumière n'est pas rigoureusement monochromatique. En effet, il existe toujours une incertitude $\delta\lambda$ sur la longueur d'onde choisie. En se plaçant à λ_{max} , $\frac{dA}{d\lambda} = 0$, l'incertitude sur λ se traduit donc par une incertitude minimale sur A :



3) La verrerie à utiliser pour réaliser une dilution avec précision est :

- une **fiolle jaugée**, de volume V_F , pour préparer la solution fille ;
- une **pipette jaugée** à deux traits, de volume V_M , pour prélever la solution mère.

La quantité de matière de solution mère prélevée à la pipette se retrouve intégralement dans la solution fille, donc $C_M V_M = C_F V_F$; on en déduit : $V_M = V_F \times \frac{C_F}{C_M}$. Ici, $C_F = \frac{C_M}{10}$ (on dilue « 10 fois »), donc

$V_M = \frac{V_F}{10}$: la pipette de prélèvement doit avoir un volume 10 fois plus faible que le volume de la fiole jaugée.

Pour choisir les valeurs de V_M et V_F , on tient compte du fait qu'on n'a besoin que de quelques millilitres de solution fille, puisqu'on l'utilise uniquement pour rincer la cuve et la remplir pour une mesure d'absorbance.

Comme on ne dispose pas de pipette jaugée suffisamment précise en-dessous de 1 mL, il paraît raisonnable de choisir **une pipette jaugée de 1 mL et une fiole jaugée de 10 mL**.

Mode opératoire :

- On rince une fiole jaugée de 10 mL à l'eau distillée.
- On rince une pipette jaugée de 1 mL avec un peu de solution mère.
- On prélève 1 mL de solution mère avec la pipette jaugée, et on les verse dans la fiole jaugée.
- On ajoute de l'eau distillée dans la fiole, en s'arrêtant un peu avant le trait de jauge.
- On bouche la fiole et on agite pour homogénéiser.
- On procède à la mise au trait avec de l'eau distillée.
- On bouche la fiole et on agite pour homogénéiser.

4) À longueur d'onde fixée et pour des cuves identiques (ϵ et ℓ sont constantes), la vérification de la loi de Beer-Lambert consiste à vérifier si l'absorbance A est proportionnelle à la concentration $[M^+]$ du vert malachite (loi modèle : $A = (\epsilon \ell) \cdot [M^+]$).

Pour cela, on a porté les points expérimentaux ($[M^+]_i, A_i$) sur le graphe fourni. Au moyen d'une règle, on constate qu'on peut faire passer une **droite très près de tous les points et de l'origine du repère**. L'alignement des points est très satisfaisant, aucune courbure n'est apparente et il y a une dizaine de points, ce qui est pertinent statistiquement :

La loi de Beer-Lambert est très bien vérifiée.

On détermine alors le **coefficient directeur de la droite** qu'on a tracée et on trouve :

$$\alpha \approx 5,7 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par identification avec la loi de Beer-Lambert, on trouve :

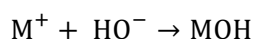
$$\alpha = \epsilon \cdot \ell$$

On en déduit le coefficient d'absorption molaire à $\lambda = 620 \text{ nm}$:

$$\epsilon = \frac{\alpha}{\ell} = 5,7 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Détermination de la loi de vitesse

On réalise dans cette partie l'étude cinétique de la réaction chimique d'équation :



5) D'après l'énoncé, la réaction est d'ordre α par rapport à HO^- et β par rapport à M^+ , ce qui signifie que la **loi de vitesse** de la réaction s'écrit :

$$v = k \cdot [HO^-]^\alpha \cdot [M^+]^\beta$$

... où k est la constante cinétique de la réaction.

6) Après le mélange, la solution a un volume de :

$$V_0 = (20,0 + 75,0 + 5,0) \text{ mL} = 100,0 \text{ mL}$$

D'où les concentrations initiales :

$$\text{- en vert malachite : } c_1 = \frac{c_1 \times (20,0 \text{ mL})}{100 \text{ mL}} = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{- en ions hydroxyde : } c_2 = \frac{c_2 \times (5,0 \text{ mL})}{100 \text{ mL}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On constate que $c_2 \gg c_1$ (il y a un rapport d'environ 300 entre ces deux concentrations). Par conséquent, même si la réaction est quasi-totale, la concentration en ions HO^- ne peut varier que de manière négligeable pendant la réaction. On suppose donc que $[\text{HO}^-] \approx c_2 = \text{Cte}$ pendant toute l'expérience.

On peut alors simplifier l'expression de la question 5) en écrivant :

$$v \approx k \cdot c_2^\alpha \cdot [\text{M}^+]^\beta$$

Il y a **dégénérescence de l'ordre** : la loi de vitesse semble être celle d'une réaction d'ordre β .

$$v = k_{app} \cdot [\text{M}^+]^\beta \text{ avec } k_{app} = k \cdot c_2^\alpha$$

7) On établit tout d'abord la relation entre $[\text{M}^+]$ et le temps en intégrant la loi de vitesse caractéristique d'un ordre $\beta = 1$.

Le nombre stœchiométrique algébrique affectant M^+ dans l'équation de la réaction étant de -1 et le volume étant constant, la vitesse de la réaction est définie par :

$$v = - \frac{d[\text{M}^+]}{dt}$$

Donc dans l'hypothèse d'un ordre $\beta = 1$:

$$v = - \frac{d[\text{M}^+]}{dt} = k_{app} \cdot [\text{M}^+]$$

Cette équation différentielle se résout en écrivant :

$$\frac{d[\text{M}^+]}{[\text{M}^+]} = -k_{app} \cdot dt$$

...et en intégrant entre l'instant initial (où $[\text{M}^+]_0 = c_1$) et un instant t quelconque :

$$\int_{c_1}^{[\text{M}^+]_t} \frac{d[\text{M}^+]}{[\text{M}^+]} = -k_{app} \int_0^t dt'$$

$$\ln[\text{M}^+] - \ln c_1 = -k_{app} \cdot t$$

La **loi temporelle** attendue pour la concentration du vert malachite est donc :

$$[\text{M}^+] = c_1 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$$

Or le tableau de valeur fourni contient des relevés d'absorbance A au cours du temps. On convertit donc la loi modèle que l'on vient d'établir en multipliant les deux membres de l'équation par le coefficient $(\epsilon \ell)$ de la loi de Beer-Lambert, ce qui donne :

$$(\epsilon \ell)[\text{M}^+] = (\epsilon \ell)c_1 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$$

Or $(\epsilon \ell)[\text{M}^+] = A$ (loi de Beer-Lambert) et $(\epsilon \ell)c_1 = A_0$ (absorbance initiale), donc :

$$\text{Si la réaction est d'ordre 1, l'absorbance doit suivre la loi modèle : } A = A_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$$

Pour vérifier que le tableau de valeurs fourni est compatible avec cette loi, on commence par la **linéariser** en passant au logarithme :

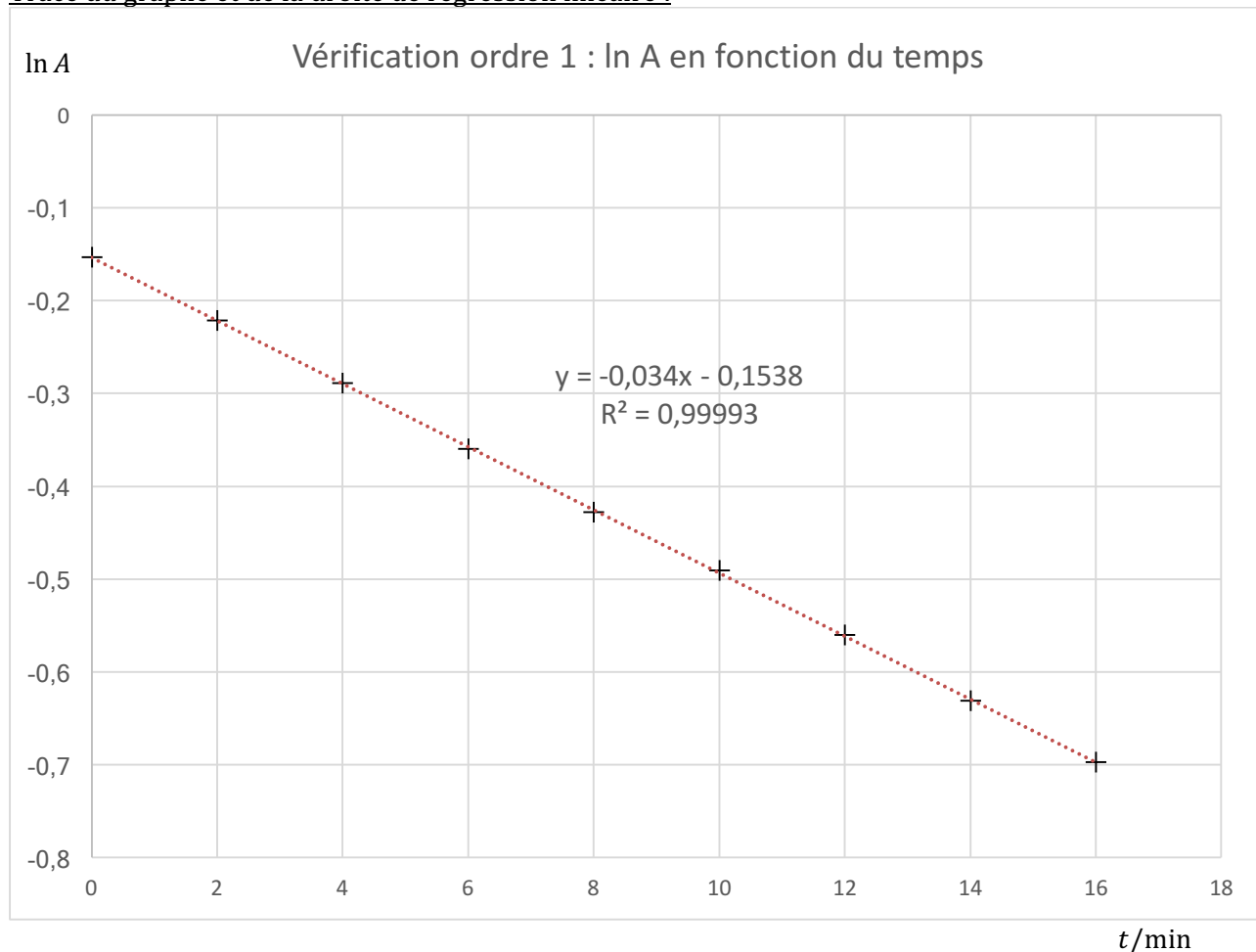
$$\ln A = \ln A_0 - k_{app} \cdot t$$

On doit alors placer les points $(t_i; \ln A_i)$ sur un graphe et vérifier si les points sont alignés.

Tableau de valeurs :

t/min	0	2	4	6	8	10	12	14	16
ln A	-0,153	-0,222	-0,289	-0,360	-0,428	-0,491	-0,560	-0,631	-0,697

Tracé du graphe et de la droite de régression linéaire :



Commentaire du graphe

On constate un alignement quasi-parfait des points, qui sont disposés très près de la droite de régression et sans courbure apparente. Le coefficient de corrélation est excellent ($R^2 = 0,99993$, très proche de 1). On dispose en outre de neuf points, répartis sur une durée d'étude significative, de l'ordre de grandeur du temps de demi-réaction (l'absorbance est environ divisée par 2 entre le premier et le dernier point).

En conclusion :

L'hypothèse d'un ordre $\beta = 1$ est très bien vérifiée.

En outre, la loi modèle $\ln A = \ln A_0 - k_{app} \cdot t$ montre que le coefficient directeur de la droite de régression linéaire est assimilable à l'opposé de k_{app} , d'où :

$$k_{app} = 0,034 \text{ min}^{-1}$$

8) Dans la question 6), on a montré que la constante de vitesse apparente avait pour expression :

$$k_{app} = k \cdot c_2^\alpha$$

Pour déterminer la valeur des constantes k et α à partir du tableau de valeurs et du graphe fournis, il faut **linéariser** l'expression précédente en passant au logarithme (décimal ici) :

$$\log(k_{app}) = \log k + \alpha \cdot \log(c_2)$$

Le graphe fourni montre la disposition des points expérimentaux $\log(k_{app})$ en fonction de $\log(c_2)$: on constate que les points sont très bien alignés, ce que confirme un excellent coefficient de corrélation $R^2 = 0,9997$. Les points sont disposés sans courbure apparente. La loi modèle semble donc bien suivie, même si on aimerait un nombre de points plus important pour confirmer.

On peut alors identifier :

- le coefficient directeur 1,004 à l'ordre α ; comme α est entier (hypothèse indiquée dans l'énoncé), **on en déduit : $\alpha = 1$** ;
- l'ordonnée à l'origine 0,840 à $\log k$; d'où la valeur de la constante cinétique: $k = 10^{0,84} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} = 6,9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Conclusion de cette partie :

La décoloration du vert malachite est une réaction d'ordres partiels $\alpha = 1$ et $\beta = 1$, d'ordre global $\alpha + \beta = 2$ et de constante cinétique : $k = 6,9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

IV) Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite en milieu basique

Objectif

On souhaite déterminer si la réaction d'équation $\text{Et} + \text{HCN} \rightarrow \text{C}$ admet un ordre, c'est-à-dire si sa loi de vitesse vérifie une loi du type :

$$v = k \cdot [\text{Et}]^\alpha \cdot [\text{HCN}]^\beta$$

... avec α et β des rationnels positifs et k une constante cinétique à déterminer.

Exploitation de l'expérience 1

On constate que les réactifs sont apportés en concentrations égales, c'est-à-dire dans les proportions stœchiométriques de la réaction.

Soit C_0 cette concentration initiale commune, on aura à chaque instant :

$$[\text{Et}] = [\text{HCN}] = C_0 - x$$

... où x est l'avancement volumique.

La loi de vitesse à vérifier se simplifie donc en :

$$v = k \cdot [\text{Et}]^{\alpha+\beta}$$

De telles conditions initiales permettront donc de déterminer l'ordre global $\alpha + \beta$ éventuel de la réaction.

Premier graphe : vérification de l'ordre global 1

Si on fait l'hypothèse que l'ordre global est $\alpha + \beta = 1$, alors la loi de vitesse intégrée est :

$$[\text{Et}] = [\text{Et}]_0 \cdot \exp(-kt)$$

Cette relation peut s'écrire :

$$\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right) = -kt$$

Le graphe fourni montre que **les points expérimentaux ne suivent pas cette loi modèle**, car ils présentent une courbure très marquée et non pas un alignement avec l'origine.

On peut donc **rejeter l'hypothèse d'un ordre global $\alpha + \beta = 1$** .

Deuxième graphe : vérification de l'ordre global 2

Si on fait l'hypothèse que l'ordre global est $\alpha + \beta = 2$, alors la loi de vitesse intégrée est :

$$\frac{1}{[\text{Et}]} = \frac{1}{[\text{Et}]_0} + kt$$

Le graphe fourni montre cette fois un alignement quasi parfait des points. Si on trace une droite au plus près de tous les points, on constate que ceux-ci, très nombreux, se disposent sans aucune courbure.

L'ordre global $\alpha + \beta = 2$ est validé.

De plus, le coefficient directeur de la droite qu'on a tracée est assimilable à la constante cinétique d'après la loi modèle.

On trouve :

$$k = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exploitation de l'expérience 2

Les conditions initiales de cette expérience sont telles que $[\text{HCN}]_0 \gg [\text{Et}]_0$ (rapport de 100 entre les deux valeurs). Par conséquent, on peut en déduire que la concentration de HCN reste quasi-constante durant toute l'expérience : à chaque instant, $[\text{HCN}] \approx [\text{HCN}]_0$.

Dans ce cas, la loi de vitesse présumée se simplifie en :

$$v = k_{app} \cdot [\text{Et}]^\alpha$$

... avec $k_{app} = k \cdot [\text{HCN}]_0^\beta$

De telles conditions permettront de déterminer l'ordre partiel α éventuel de la réaction par rapport à Et. C'est une situation de **dégénérescence de l'ordre**.

Premier graphe : vérification de l'ordre partiel 1

Si on fait l'hypothèse que l'ordre partiel est $\alpha = 1$, alors la loi de vitesse intégrée est :

$$[\text{Et}] = [\text{Et}]_0 \cdot \exp(-k_{app}t)$$

Cette relation peut s'écrire :

$$\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right) = -k_{app}t$$

Le graphe fourni montre un alignement quasi parfait des points avec l'origine. Si on trace une droite au plus près de tous les points, on constate que ceux-ci, très nombreux, se disposent sans aucune courbure.

L'ordre partiel $\alpha = 1$ est validé.

De plus, le coefficient directeur de la droite qu'on a tracée est assimilable à l'opposé de la constante cinétique apparente d'après la loi modèle.

On trouve alors :

$$k_{app} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Deuxième graphe : vérification de l'ordre partiel 2

Si on fait l'hypothèse que l'ordre global est $\alpha = 2$, alors la loi de vitesse intégrée est :

$$\frac{1}{[\text{Et}]} = \frac{1}{[\text{Et}]_0} + k_{app}t$$

Le graphe fourni montre que **les points expérimentaux ne suivent pas cette loi modèle**, car ils présentent une courbure très marquée ; on ne peut les considérer comme alignés.

On peut donc **rejeter l'hypothèse d'un ordre partiel $\alpha = 2$** . Ceci est heureux car on avait précédemment validé avec une grande confiance l'ordre $\alpha = 1$!

Conclusion

L'expérience 1 a montré que : $\alpha + \beta = 2$ et l'expérience 2 que $\alpha = 1$. On en déduit que l'on a aussi :

$$\beta = 1.$$

Sachant maintenant que $\beta = 1$, on peut retrouver la valeur de la constante cinétique k à partir de la valeur de k_{app} de l'expérience 2, puisque $k_{app} = k \cdot [\text{HCN}]_0^\beta = k \cdot [\text{HCN}]_0$:

$$k = \frac{k_{app}}{[\text{HCN}]_0} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Ceci confirme la valeur qu'on avait trouvée à l'expérience 1.

La réaction $\text{Et} + \text{HCN} \rightarrow \text{C}$ est d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs, donc d'ordre global 2, et la valeur de sa constante cinétique à 298 K est :

$$k = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$