

Correction CTM – TP 3

Suivi d'une cinétique par colorimétrie

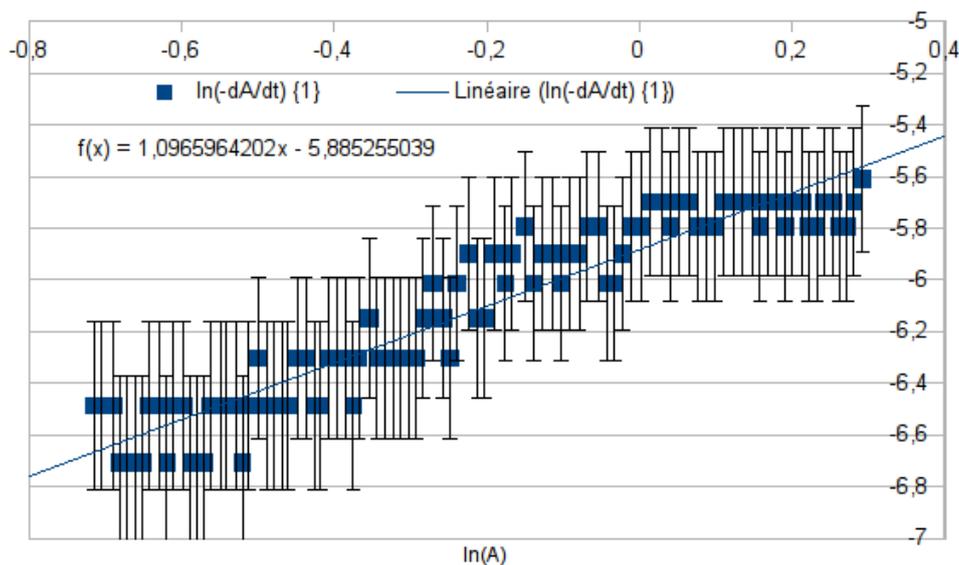
Détermination de l'ordre de la réaction

III - Exploitation des résultats

Méthode différentielle pour déterminer l'ordre partiel p par rapport au cristal violet

La méthode différentielle amène ici à tracer la courbe $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = f(\ln A)$.

On donne ci-contre la courbe obtenue pour l'expérience numéro 1 en approximant la dérivée de A par son taux d'accroissement temporel entre deux points successifs, ce qui est facile à obtenir à la main ou avec un tableur, sans aucun logiciel de traitement spécifique. La courbe est accompagnée de sa courbe de régression et de barres d'incertitudes de $\pm 5\%$. On trouve une pente $p = 1,1$.



On retient la valeur 1 comme valeur à tester par la méthode intégrale.

Les résultats obtenus avec les trois autres expériences sont similaires.

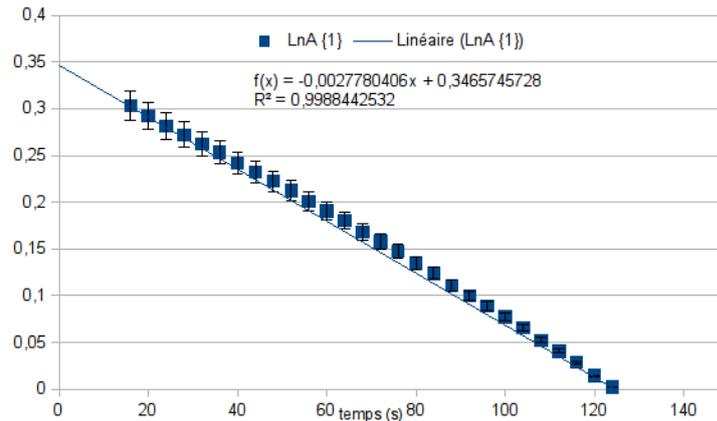
Méthode intégrale

L'ordre dégénéré déterminé par la méthode différentielle étant approximativement 1, on utilise la méthode intégrale pour tester la compatibilité de cet ordre avec les mesures.

La réaction étant supposée d'ordre 1 par rapport au cristal violet, on doit avoir, dans le cadre de la dégénérescence d'ordre :

$$[V^+] = [V^+]_0 e^{-k_{app}(T)t} \quad \text{et donc} \quad A = A_0 e^{-k_{app}(T)t}$$

Il faut alors tracer la courbe test correspondant à l'ordre 1, ce qui revient à tracer $\ln(A) = f(t)$. On montre ci-dessous la courbe obtenue, toujours dans l'exemple de l'expérience numéro 1.



On trouve que la courbe de régression passe par les barres d'incertitudes : l'ordre 1 est donc compatible avec les mesures. Les résultats obtenus avec les trois autres expériences sont similaires.

Détermination de l'ordre partiel q par rapport aux ions hydroxyde et de la constante de vitesse k

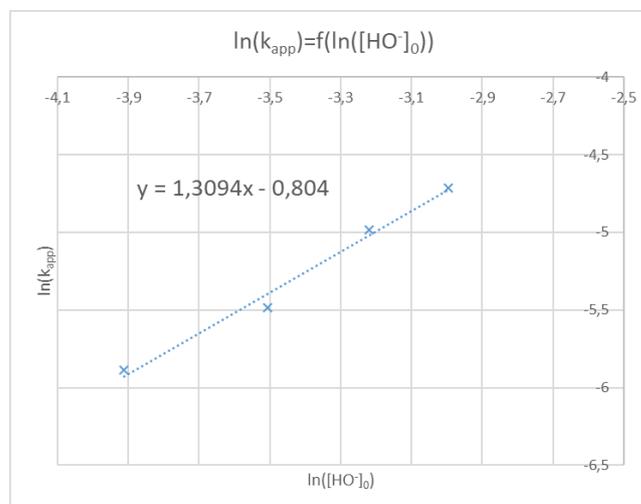
Les courbes tracées pour la méthode intégrale à l'ordre 1 ($\ln(A)$ en fonction du temps) sont de pente $-k_{app}(T)$. La méthode intégrale permet donc vérifier l'ordre de réaction mais aussi de déterminer la constante apparente de vitesse.

$k_{app}(T)$ dépendant de $[\text{HO}^-]_0$ par la relation $k_{app}(T) = k(T)([\text{HO}^-]_0)^q$, la courbe $\ln(k_{app}) = f(\ln([\text{HO}^-]_0))$ est une droite de pente q et d'ordonnée à l'origine $\ln(k(T))$.

On résume les données déterminées pour les quatre expériences :

	$[\text{HO}^-]_0$ (mol L ⁻¹)	$k_{app}(T)$ (s ⁻¹)	$\ln[\text{HO}^-]_0$	$\ln k_{app}(T)$
Expérience 1	0,02	0,00278	-3,91	-5,89
Expérience 4	0,03	0,00415	-3,51	-5,48
Expérience 3	0,04	0,00685	-3,22	-4,98
Expérience 2	0,05	0,00897	-3,00	-4,71

Grâce à un tableur-grapheur et à la fonction DROITEREG appliquée aux deux dernières colonnes du tableau, on détermine le modèle affine $\ln(k_{app}) = a \ln([\text{HO}^-]_0) + b$, avec : $a = 1,3$ et $b = -0,80$.



On en déduit $q = 1,3$ et $k(T) = e^b = 0,45$. L'unité de $k(T)$ est ici peu orthodoxe en raison de la valeur non entière trouvée pour q .

Si on fait l'hypothèse que $q \approx 1$, la réaction est d'ordre global $p + q = 2$ et on a alors $k(T) = 0,45 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.