

# Chapitre TRF 02

## Cinétique en réacteur fermé

### Enoncés

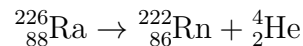
#### Entraînement 1

*e3a-Polytech PC 2021*

En 1925, un "élixir radioactif" était commercialisé sous le nom de "radithor" représentant emblématique d'une vogue de "radiothérapie douce", très prisée par certains milliardaires américains. Sa vente prit fin en 1930 avec les morts prématurées de plusieurs jeunes personnes. Cet élixir contenait deux isotopes du radium, dont le radium 226 d'une masse initiale  $m_0 = 1,0 \mu\text{g}$ .

1. Les noyaux de radium 226 et de radium 228 sont des isotopes. Donner la composition des noyaux et justifier le terme isotopes.

La radioactivité de l'élixir était principalement due à la désintégration spontanée du radium 226 selon l'équation :



Soient  $N_0$  le nombre de noyaux à  $t = 0$  et  $\lambda$  la constante radioactive de valeur  $\lambda = 4,28 \times 10^{-4} \text{an}^{-1}$  (constante analogue à une constante de vitesse).

2. Étant donnée la masse initiale, calculer le nombre de noyaux  $N_0$  de radium 226 présents dans le flacon.
3. Sachant que la désintégration radioactive suit une loi cinétique d'ordre 1, établir l'expression du nombre de noyaux  $N(t)$ , en fonction du temps et des grandeurs  $N_0$  et  $\lambda$ .
4. Déterminer la valeur du temps de demi-réaction encore appelé "temps de demi-vie" ou "période radioactive".

Données :

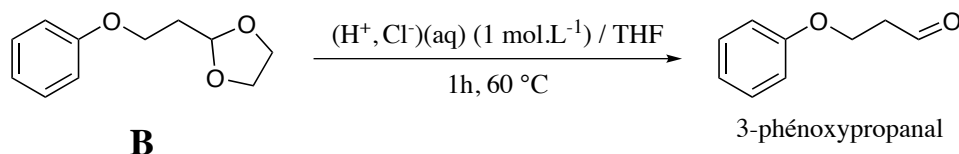
- Constante d'Avogadro  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du radium 226 :  $M = 226 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Numéro atomique :  $Z(\text{Ra}) = 88$

**Entraînement 2**

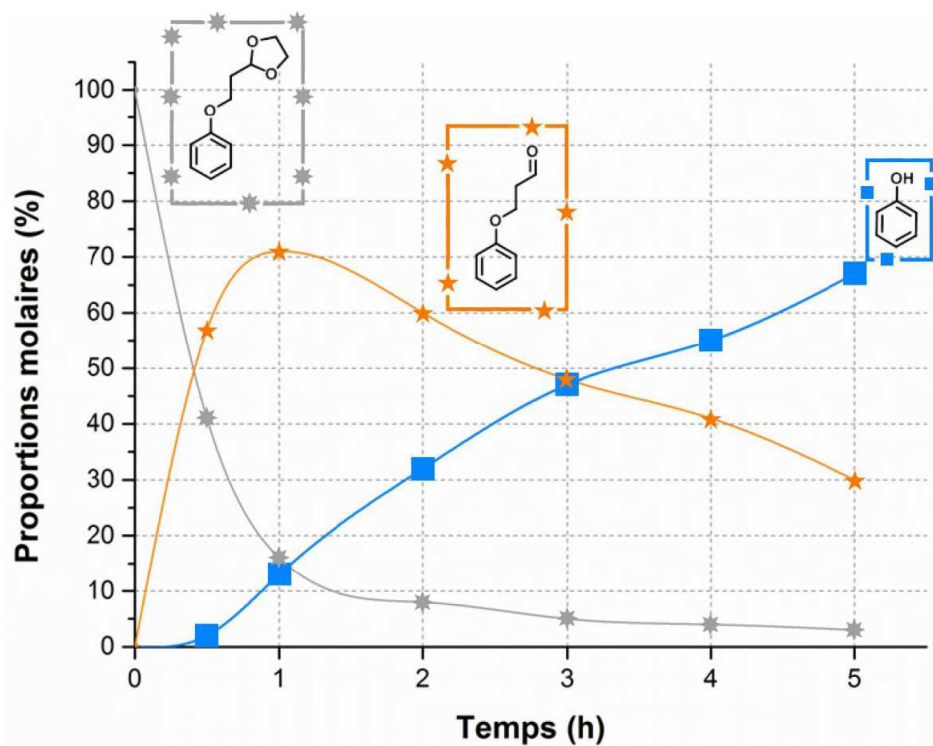
*D'après Olympiades 2021*

Les résines sont issues de la réaction entre des monomères et un durcisseur/précurseur. Les résines phénoliques présentent d'excellentes résistances aux contraintes, au feu ainsi qu'une bonne résistance à des températures inférieures à 300 °C à courte exposition. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines allant du matériau à usage domestique au matériau de pointe pour l'industrie aérospatiale.

Le méthanal est classé produit CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) de catégorie 1B. Cette classification rend l'utilisation de cette substance problématique pour la production de résine phénolique à grande échelle, dans laquelle il intervient. Dans une solution de substitution envisagée se déroule la réaction suivante :



Lors d'essais expérimentaux on observe la formation progressive de phénol  $C_6H_5OH$  dans le milieu réactionnel. La figure suivante montre l'évolution temporelle des pourcentages molaires des espèces concernées (les sous-produits ne sont pas considérés).



- Déterminer le temps pour lequel le rendement de la synthèse du 3-phénoxypropanal est optimal.

La cinétique de la réaction de dissociation observée est étudiée grâce à la réaction de transformation du 3-phénoxypropanal en phénol en milieu acide. Pour cela, un échantillon de masse  $m_1 = 1,55$  g de 3-phénoxypropanal est dissous dans  $V_1 = 0,100$  L d'une solution d'acide chlorhydrique à  $1,00$  mol·L<sup>-1</sup> dans le THF (50 mL de THF et 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $1,00$  mol·L<sup>-1</sup>) puis porté au reflux. La concentration de phénol formé est mesurée au cours du temps, les résultats sont fournis dans le tableau suivant. La dissociation d'une molécule de 3-phénoxypropanal **C**, conduit à la formation d'une molécule de phénol et d'une autre molécule **D**.

|   |   |      |      |      |      |      |      |
|---|---|------|------|------|------|------|------|
| Temps (h)   | 0 | 0,5  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| Concentration en phénol ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 0 | 9,36 | 17,9 | 32,6 | 44,9 | 55,0 | 63,3 |

2. Par la méthode de votre choix que vous explicitez et en admettant que la réaction admet un ordre entier, déterminer l'ordre de cette réaction et la valeur de la constante cinétique de réaction associée.

Indices :

- la réaction étudiée n'est pas la formation de 3-phénoxypropanal précédente.
- la donnée fournie n'est pas la concentration du réactif.

Données :

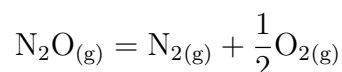
|  |     |      |      |
|--|-----|------|------|
| Élément  | H   | C    | O    |
| Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | 1,0 | 12,0 | 16,0 |

### Entraînement 3

CCINP MP 2021

Le protoxyde d'azote de formule brute  $\text{N}_2\text{O}$  est aussi connu sous le nom de gaz hilarant. C'est un gaz aux nombreux usages : il est utilisé dans les cartouches pour siphon à chantilly, dans certains aérosols, dans les kits NOS qui augmentent la puissance des moteurs à combustion interne, ou encore en chirurgie comme agent antalgique et anesthésique. Mais détourné de ces usages courants, il est parfois inhalé comme produit euphorisant, ce qui lui vaut une surveillance accrue par l'observatoire français des drogues et des toxicomanies. Cette pratique dangereuse et addictive, touchant souvent un public jeune et insouciant, est à proscrire absolument. Cette partie traite de quelques aspects de la chimie de cette molécule.

Soit la réaction de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$  suivante, supposée totale dans le domaine de température  $T$  considéré :



À l'instant initial  $t = 0$ , on introduit dans un réacteur thermostaté à la température  $T$ , de volume constant  $V$ , préalablement vidé, une quantité  $n_1$  de protoxyde d'azote à la pression initiale  $P_1$ . Soit  $n(t)$  la quantité de matière en protoxyde d'azote à une date ultérieure  $t$  quelconque. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale  $P(t)$  en fonction du temps. Les résultats obtenus à 873 K sont reportés dans le tableau ci-dessous.

|            |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ (s)    | 0     | 25    | 45    | 90    |
| $P(t)/P_1$ | 1,000 | 1,120 | 1,196 | 1,314 |

1. Etablir l'expression de  $P(t) - \frac{3}{2}P_1$  en fonction de  $n(t)$ ,  $R$ ,  $T$  et  $V$ .
2. En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction  $v = -\frac{1}{V}\frac{dn}{dt}$  en fonction de  $R$ ,  $T$  et  $\frac{dP}{dt}$ .

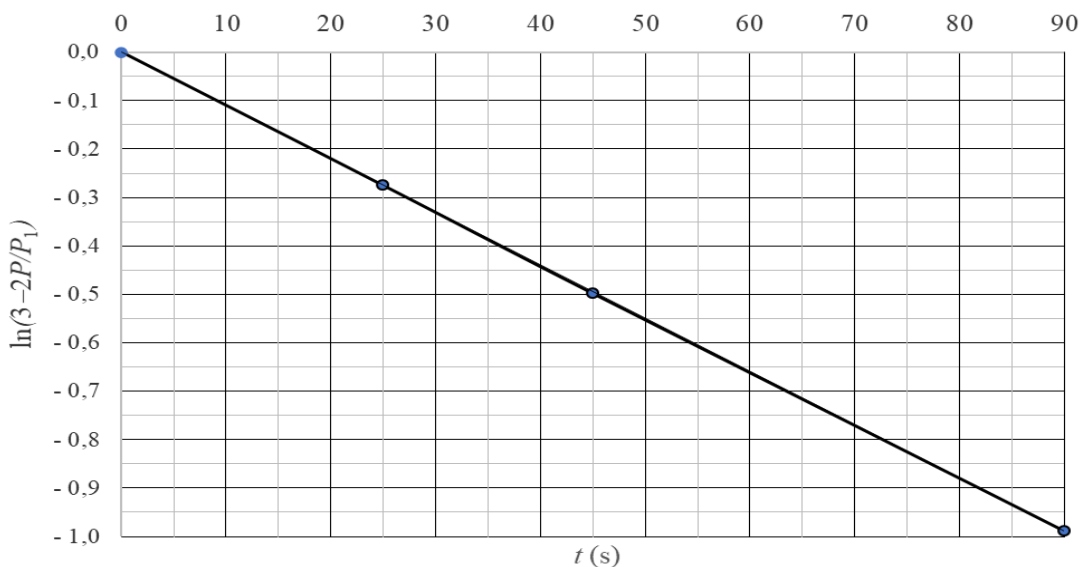
La réaction est d'ordre 1 par rapport à  $\text{N}_2\text{O}$  avec  $k$  la constante de vitesse à la température  $T$ .

3. Établir l'équation différentielle vérifiée par  $P(t)$ . On la mettra sous la forme :

$$\frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1.$$

4. Donner l'expression de  $P(t)$  et l'allure du graphe correspondant.

5. La figure suivante est la représentation graphique de  $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right)$  en fonction du temps, tracée à l'aide des données du tableau précédent. En tirer la valeur de  $k$ .

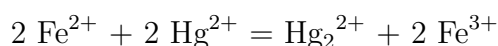


6. On rappelle que le temps de demi-réaction est défini comme la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final (c'est-à-dire quand  $t \rightarrow \infty$ ) et qu'il vaut  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$  pour une réaction d'ordre 1. Calculer  $t_{\frac{1}{2}}$  pour la réaction étudiée.
7. Rappeler la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la réaction est  $E_a = 280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer le temps de demi-réaction à la température  $T_2 = 1200 \text{ K}$ .
8. Dans un moteur automobile à combustion interne, la durée de l'étape de compression est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes et la température atteinte en fin de compression est de l'ordre de  $1200 \text{ K}$ . Conclure quant à l'utilisation du protoxyde d'azote dans les kits "nitro" pour moteur automobile.

#### Entraînement 4

Mines-Ponts PSI 2010

On s'intéresse à présent à la cinétique de la réaction de réduction de  $\text{Hg}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme  $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$ . On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  et  $[\text{Hg}^{2+}]_0$ , on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées) :

Expérience n°1 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

|                                       |   |      |      |      |          |
|---------------------------------------|---|------|------|------|----------|
| t (u.a.)                              | 0 | 1    | 2    | 3    | $\infty$ |
| $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$ | 1 | 0,50 | 0,33 | 0,25 | 0        |

Expérience n°2 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

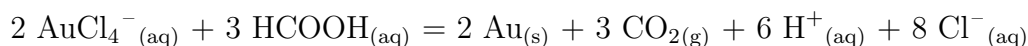
|                                       |   |      |      |      |          |
|---------------------------------------|---|------|------|------|----------|
| t (u.a.)                              | 0 | 1    | 2    | 4    | $\infty$ |
| $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$ | 1 | 0,66 | 0,45 | 0,20 | 0        |

1. Expliquer l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la première expérience, et l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la seconde.
2. Montrer que les données expérimentales sont compatibles avec un ordre global de la réaction égal à 2.
3. Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient  $p = q = 1$ .

### Entraînement 5

CCINP PC 2021

La récupération de l'or métallique à partir d'une solution aqueuse contenant de l'or sous forme de chlorure d'or (III)  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) peut s'effectuer de plusieurs manières. L'une d'elles consiste à utiliser un réducteur tel que l'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$ . L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :

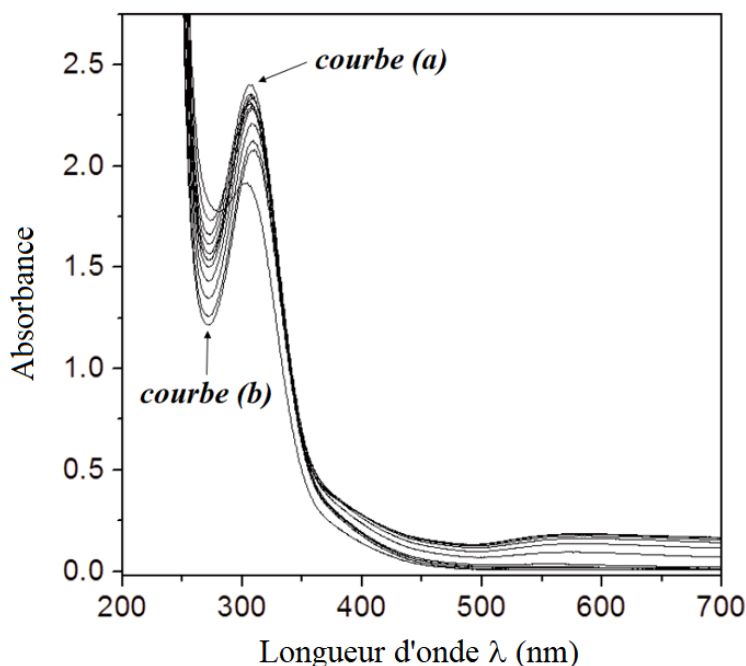


Une étude cinétique de cette transformation a été réalisée par K. Paclawski and T. Sak en 2014. Dans cette étude, les auteurs font l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k[\text{AuCl}_4^-]^p[\text{HCOOH}]^q$$

$p$  et  $q$  étant les ordres partiels par rapport aux réactifs et  $k$  la constante de vitesse de la réaction.

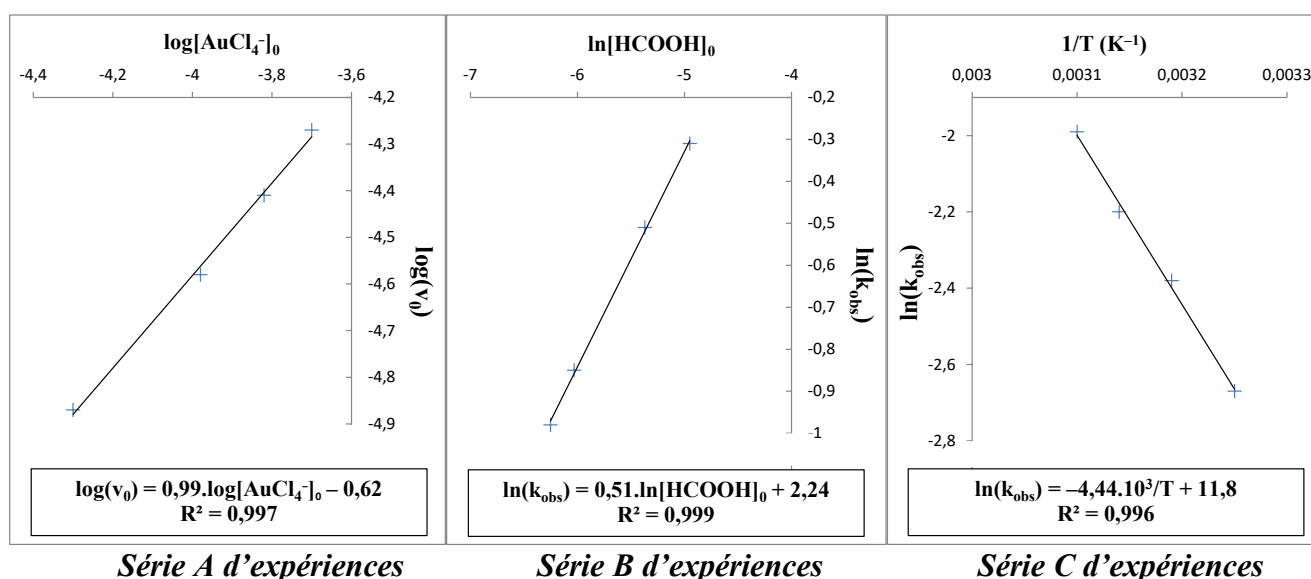
Les auteurs réalisent à différents instants  $t_i$  un spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant initialement un mélange de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) de concentration  $C_0 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de  $\text{HCOOH}$  (aq) de concentration  $C'_0 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à un pH fixé à 2,7 et une température de  $50^\circ\text{C}$ . Seules ces deux espèces sont responsables des absorbances mesurées dans l'intervalle des longueurs d'onde étudiées. Les spectres obtenus à différents instants  $t_i$  sont représentés sur la figure ci-après (les différentes courbes, notamment (a) et (b), y représentent le spectre à des instants différents). Le temps est exprimé en minutes dans toutes les expériences réalisées.



Les auteurs réalisent ensuite, à une longueur d'onde  $\lambda_0$  judicieusement choisie, un suivi de l'absorbance au cours du temps pour différentes séries d'expériences dont les conditions initiales sont présentées dans le tableau suivant, le pH étant maintenu égal à 2,7 dans toutes les expériences réalisées ("M" signifie "mol·L<sup>-1</sup>") :

| Série A d'expériences<br>$\theta = 50\text{ }^\circ\text{C}$<br>$[\text{HCOOH}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ | Série B d'expériences<br>$\theta = 50\text{ }^\circ\text{C}$<br>$[\text{AuCl}_4^-]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ | Série C d'expériences<br>$[\text{HCOOH}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$<br>$[\text{AuCl}_4^-]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ |
|---|--|--|
| $[\text{AuCl}_4^-]_{01} = 5,0 \cdot 10^{-5}\text{ M}$   | $[\text{HCOOH}]_{01} = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$   | $\theta_1 = 35\text{ }^\circ\text{C}$  |
| $[\text{AuCl}_4^-]_{02} = 1,0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$   | $[\text{HCOOH}]_{02} = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   | $\theta_2 = 40\text{ }^\circ\text{C}$  |
| $[\text{AuCl}_4^-]_{03} = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$   | $[\text{HCOOH}]_{03} = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   | $\theta_3 = 45\text{ }^\circ\text{C}$  |
| $[\text{AuCl}_4^-]_{04} = 2,0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$   | $[\text{HCOOH}]_{04} = 2,0 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   | $\theta_4 = 50\text{ }^\circ\text{C}$  |

Grâce aux mesures d'absorbance enregistrées au cours du temps, K. Pačławski and T. Sak parviennent à tracer différentes courbes correspondant à chaque série d'expériences. Les résultats des régressions linéaires figurent au bas de chaque courbe de la figure suivante :  $v_0$  représente la vitesse initiale et  $k_{obs}$  une constante introduite par les auteurs.



- Estimer la valeur de la longueur d'onde  $\lambda_0$  choisie par K. Pačławski and T. Sak pour réaliser le suivi expérimental de l'absorbance au cours du temps. Attribuer, en justifiant, les deux courbes (a) et (b) aux instants  $t_0 = 0$  et  $t = 120$  min.
- Expliquer comment les auteurs peuvent déterminer la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction à partir du suivi de l'absorbance au cours du temps.
- Dans les deux séries B et C d'expériences réalisées, une constante notée  $k_{obs}$  est introduite par K. Pačławski and T. Sak. Justifier son introduction et donner son expression..
- À partir du graphique de la série A d'expériences, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'un des deux réactifs. Détailler la démarche.
- À partir du graphique de la série B d'expériences, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'autre réactif.
- Préciser quelles grandeurs caractéristiques de la réaction peuvent être déterminées grâce au graphique correspondant à la série C d'expériences. Déterminer les valeurs de ces grandeurs.

Donnée : Constante des gaz parfaits  $R = 8,31\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Corrections

### Entraînement 1

1. Le numéro indiqué pour décrire un isotope est son nombre de masse, qui correspond au nombre total de nucléons. De plus on connaît le numéro atomique du radium, qui correspond au nombre de protons. On en déduit :

- ${}^{226}_{88}\text{Ra}$  : 88 protons,  $226 - 88 = 138$  neutrons.
- ${}^{228}_{88}\text{Ra}$  : 88 protons,  $228 - 88 = 140$  neutrons.

Ayant le même nombre de protons il s'agit du même élément, mais comme les noyaux diffèrent il s'agit bien d'isotopes.

2. Par définition de la mole :

$$N = n \times \mathcal{N}_A = \frac{m_0}{M} \times \mathcal{N}_A = \frac{1,0 \times 10^{-6}}{226} \times 6,02 \times 10^{23} = 2,7 \times 10^{15} \text{ molécules}$$

3. Par analogie avec les raisonnements de cinétique chimique effectués en concentrations,

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} = -\lambda dt &\Rightarrow \int_{ini}^{qcq} \frac{dN}{N} = \int_{ini}^{qcq} -\lambda dt \Rightarrow [\ln(N(t))]_{ini}^{qcq} = [-\lambda t]_{ini}^{qcq} \\ &\Rightarrow \ln(N(t)) - \ln(N_0) = -\lambda t \end{aligned}$$

ou encore :

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$$

4. Le temps de demi-vie  $t_{\frac{1}{2}}$  est tel que  $N(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{N_0}{2}$ , soit :

$$N(t_{\frac{1}{2}}) = N_0 \exp(-\lambda t_{\frac{1}{2}}) = \frac{N_0}{2}$$

On en déduit :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{\lambda} = \frac{\ln(2)}{4,28 \times 10^{-4}} = 1,62 \times 10^3 \text{ an}$$

### Entraînement 2

1. Le rendement de la synthèse du 3-phénoxypropanal est optimal pour une durée égale à une heure, puisqu'il s'agit de l'instant où le pourcentage de 3-phénoxypropanal est maximal.
2. Voir le document d'accompagnement du cours.

### Entraînement 3

1. Tableau d'avancement de la réaction étudiée :

|                  |                            |   |                   |   |                               |                                  |
|------------------|----------------------------|---|-------------------|---|-------------------------------|----------------------------------|
|                  | $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ | = | $\text{N}_{2(g)}$ | + | $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ | $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$    |
| Etat initial     | $n_1$                      |   | 0                 |   | 0                             | $n_1$                            |
| Etat quelconque  | $n_1 - \xi$                |   | $\xi$             |   | $\frac{1}{2}\xi$              | $n_1 + \frac{1}{2}\xi$           |
| Etat d'équilibre | $n_1 - \xi_{\text{éq}}$    |   | $\xi_{\text{éq}}$ |   | $\frac{1}{2}\xi_{\text{éq}}$  | $n + \frac{1}{2}\xi_{\text{éq}}$ |

On note  $n(t) = n_1 - \xi$ . Ainsi  $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} = n_1 + \frac{1}{2}\xi = n_1 + \frac{1}{2}(n_1 - n(t)) = \frac{3}{2}n_1 - \frac{1}{2}n(t)$ . En appliquant la relation d'état des gaz parfaits à la totalité des gaz :

$$P(t) = \frac{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} RT}{V} = \frac{\left(\frac{3}{2}n_1 - \frac{1}{2}n(t)\right) RT}{V} = \frac{3n_1 RT}{2V} - \frac{n(t) RT}{2V} = \frac{3}{2}P_1 - \frac{n(t) RT}{2V}$$

$$\text{Ainsi } P(t) - \frac{3}{2}P_1 = -\frac{n(t) RT}{2V}.$$

2. On en déduit :

$$v = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d\left(\frac{-2V}{RT} \left(P - \frac{3}{2}P_1\right)\right)}{dt} = \frac{2}{RT} \frac{d\left(P - \frac{3}{2}P_1\right)}{dt} = \frac{2}{RT} \frac{dP}{dt}$$

3. Si la réaction est d'ordre 1,

$$v = k \left(\frac{n}{V}\right)^1 = k \frac{2}{RT} \left(\frac{3}{2}P_1 - P\right)$$

Alors :

$$v = \frac{2}{RT} \frac{dP}{dt} = k \frac{2}{RT} \left(\frac{3}{2}P_1 - P\right) \Leftrightarrow \frac{dP}{dt} = k \left(\frac{3}{2}P_1 - P\right) \Leftrightarrow \frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1$$

4. L'ensemble des solutions de cette équation différentielle s'obtient en sommant les solutions de l'équation homogène et une solution particulière de l'équation différentielle complète. Ainsi :

$$P(t) = \lambda \exp(-kt) + \frac{3}{2}P_1$$

Or à  $t = 0$ ,  $P(0) = P_1$  donc  $P_1 = \lambda + \frac{3}{2}P_1$  soit  $\lambda = -\frac{1}{2}P_1$ . Ainsi :

$$P(t) = \frac{3}{2}P_1 - \frac{1}{2}P_1 \exp(-kt)$$

On retrouve bien une pression qui tend vers  $\frac{3}{2}P_1$  aux temps longs, conformément à ce qui peut être prévu par le tableau d'avancement pour  $\xi_{\text{éq}} = n_1$ .

5. Exprimons  $3 - 2\frac{P}{P_1}$  :

$$3 - 2\frac{P}{P_1} = 3 - 2\frac{\frac{3}{2}P_1 - \frac{1}{2}P_1 \exp(-kt)}{P_1} = 3 - 2\frac{P_1}{2} \frac{3 - \exp(-kt)}{P_1} = \exp(-kt)$$

Ainsi dans le cadre d'une réaction d'ordre 1 on s'attend à ce que  $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right)$  en fonction de temps soit une droite de pente  $-k$ . C'est ce que semble indiquer le graphique fourni, et la pente peut être estimée à partir de deux points (une meilleure méthode consisterait à calculer  $k$  pour chaque point expérimental et à effectuer un traitement statistique) :

$$k = -\frac{-1,0 - -0,5}{90 - 45} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

6. Temps de demi-réaction :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{1,1 \times 10^{-2}} = 63 \text{ s}$$



7. Loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

On en déduit :

$$\frac{t_{\frac{1}{2}}(T_2)}{t_{\frac{1}{2}}(T_1)} = \frac{\ln(2) k(T_1)}{k(T_2) \ln(2)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

Application numérique :

$$t_{\frac{1}{2}}(1200) = 63 \exp\left(-\frac{280 \times 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{873} - \frac{1}{1200}\right)\right) = 1,7 \times 10^{-3} \text{ s}$$

8. La réaction a le temps de se dérouler intégralement avant la fin de la compression.

*Rapport de jury : "La partie cinétique chimique a été peu réussie car les candidats ont souvent confondu la quantité de matière en réactif avec la quantité de matière gazeuse totale."*

#### Entraînement 4

1. Les expressions de la vitesse de réaction conduisent à :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q$$

Choisir  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$ , c'est-à-dire un mélange initial stoechiométrique, conduit à n'importe quel instant à  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}]$ . L'équation différentielle précédente devient :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k[\text{Hg}^{2+}]^{p+q}$$

ce qui permet d'obtenir l'ordre global  $p + q$ .

Choisir  $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$  permet de négliger la variation de la concentration  $[\text{Fe}^{2+}]$  :  $[\text{Fe}^{2+}] \approx [\text{Fe}^{2+}]_0$ . L'équation différentielle à résoudre devient :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}]_0^p [\text{Hg}^{2+}]^q = k_{app} [\text{Hg}^{2+}]^q$$

avec  $k_{app} = k[\text{Fe}^{2+}]_0^p$ , ce qui permet d'obtenir l'ordre partiel  $q$ .

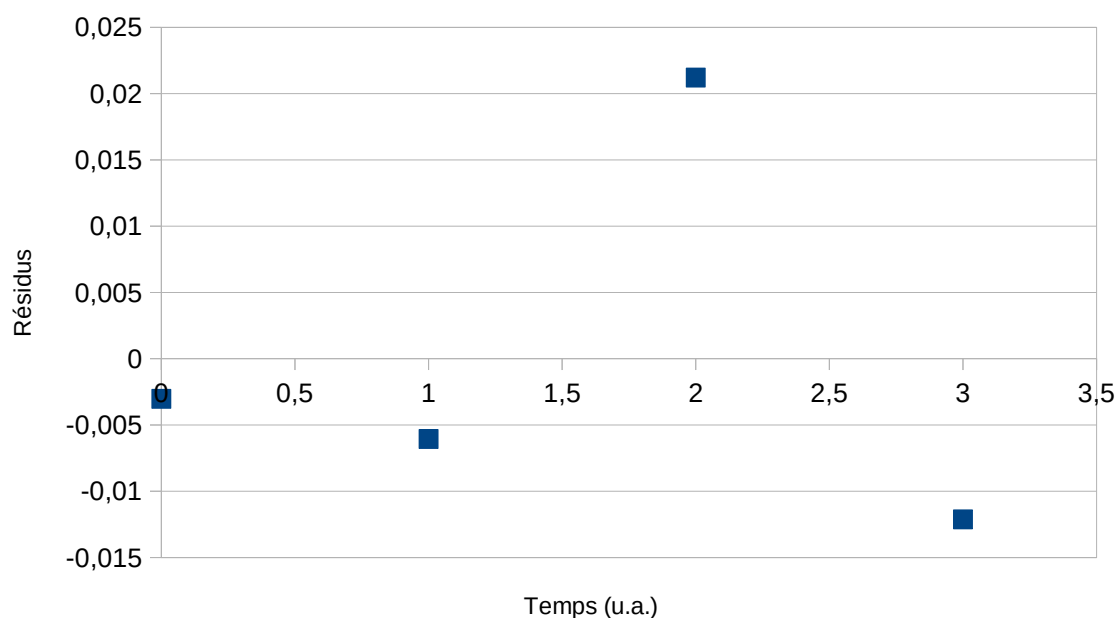
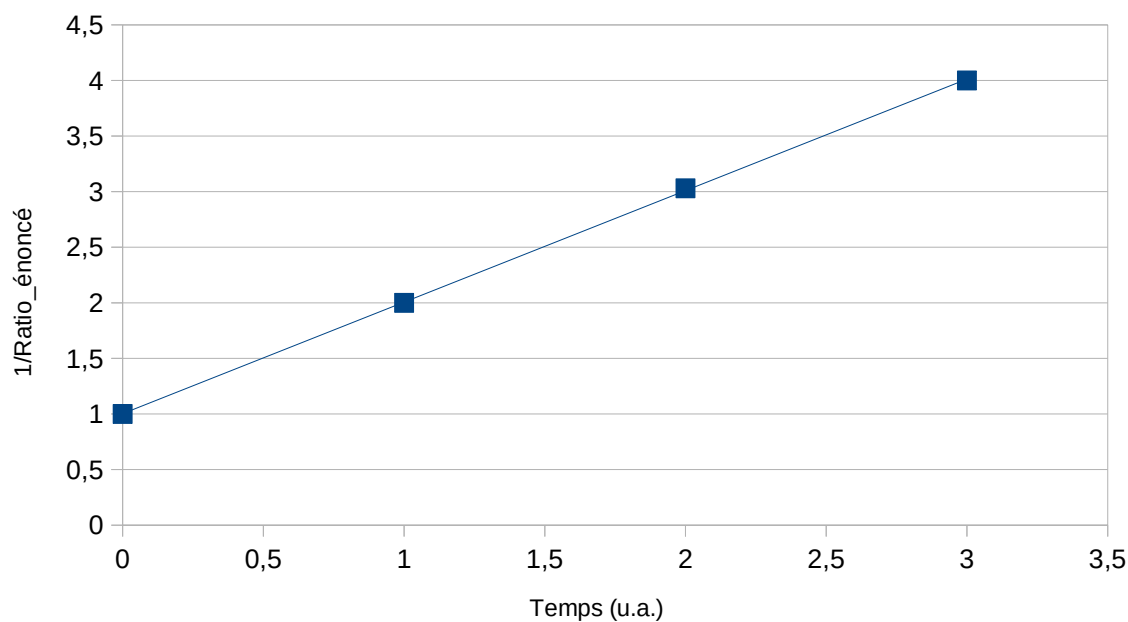
2. On suppose  $p + q = 2$ . On s'intéresse alors aux données de la première expérience.

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k[\text{Hg}^{2+}]^2 \Rightarrow \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]_t} - \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]_0} = 2kt$$

soit :

$$\frac{[\text{Hg}^{2+}]_0}{[\text{Hg}^{2+}]_t} = 1 + 2k[\text{Hg}^{2+}]_0 t$$

Lors du tracé de  $\frac{[\text{Hg}^{2+}]_0}{[\text{Hg}^{2+}]_t}$  en fonction de  $t$  les points paraissent alignés, ce que confirme la régression linéaire et l'analyse des résidus. Les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre global 2.



### 🔍 Remarque

*Les données ne semblent pas être issues d'une expérience ... Si on considère que 0,33 est l'arrondi pour  $\frac{1}{3}$  les points sont exactement alignés ! Et que penser d'une durée mesurée en unités arbitraires, et qui peut prendre la valeur  $\infty$  ?*

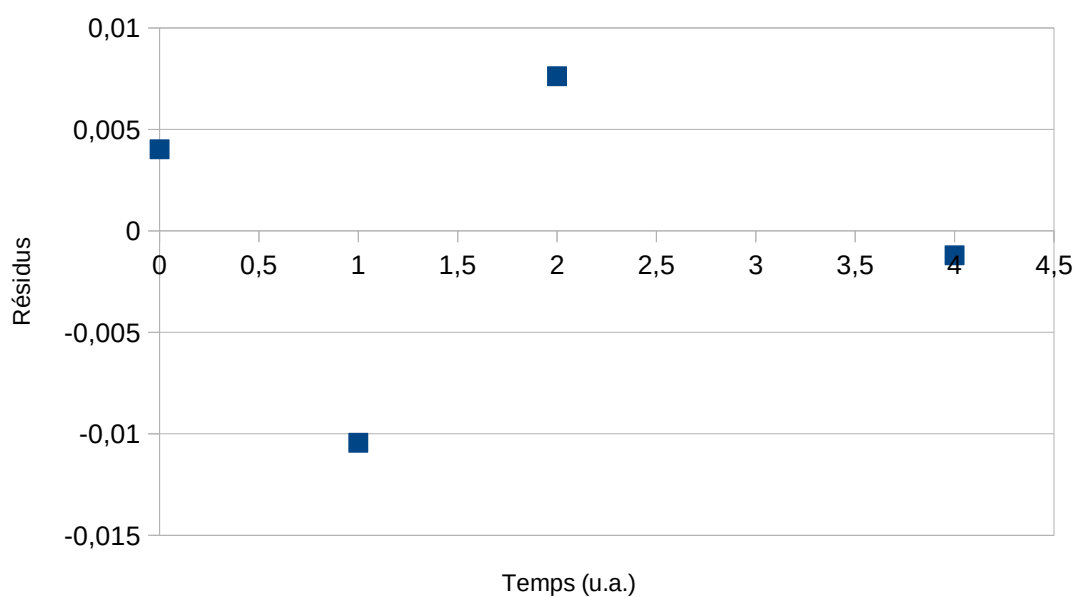
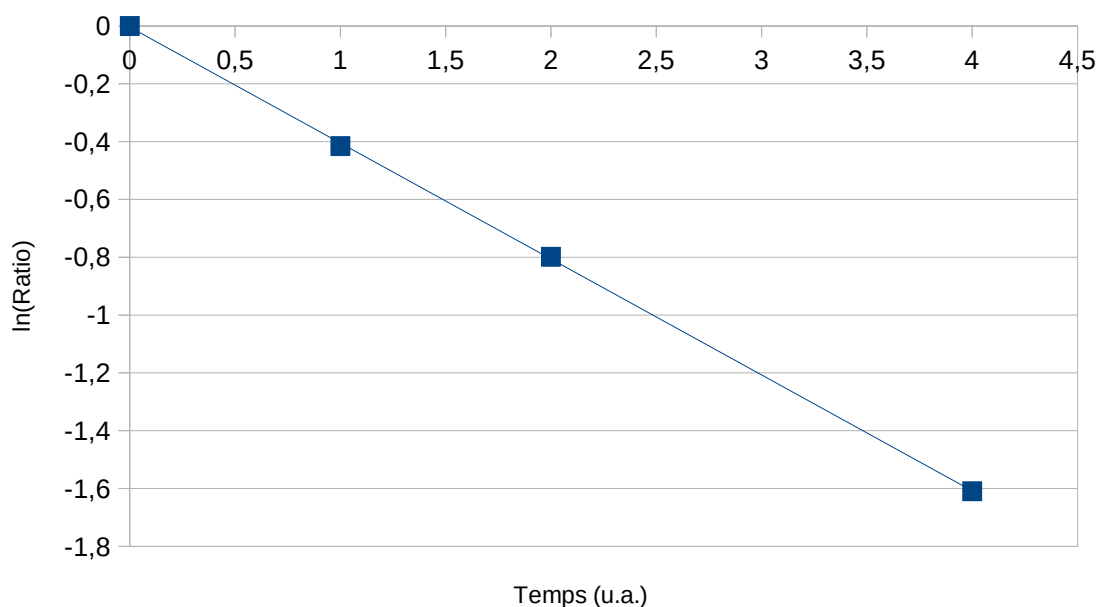
3. On suppose  $q = 1$ . On s'intéresse alors aux données de la deuxième expérience (dégénérescence de l'ordre).

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{app} [\text{Hg}^{2+}]^1 \Rightarrow \ln([\text{Hg}^{2+}]_t) - \ln([\text{Hg}^{2+}]_0) = -2k_{app}t$$

soit :

$$\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]_t}{[\text{Hg}^{2+}]_0}\right) = -2k_{app}t$$

Lors du tracé de  $\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]_t}{[\text{Hg}^{2+}]_0}\right)$  en fonction de  $t$  les points paraissent alignés, ce que confirme la régression linéaire et l'analyse des résidus. Les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre  $q = 1$ .



On en déduit  $q = 1$  et  $p = (p + q) - q = 2 - 1 = 1$ .

### Entraînement 5

- Il est probable que la longueur d'onde choisie soit environ égale à 310 nm, longueur d'onde du maximum d'absorption.

#### Remarque

*Néanmoins si les deux espèces absorbent vraiment l'exploitation sera complexe, il serait préférable de choisir dans ce cas une longueur d'onde pour laquelle seule une espèce absorbe.*

Les absorbances pour la courbe (b) sont inférieures à celles de la courbe (a), dont l'acquisition est donc postérieure comme ce sont les réactifs qui absorbent. Donc la courbe (b) correspond à  $t_0 = 0$  et la courbe (a) à  $t = 120$  min.

2. En supposant que seuls les ions  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) absorbent à la longueur d'onde de travail,  $A = \varepsilon \ell [\text{AuCl}_4^-]$  d'après la loi de Beer-Lambert. Alors :

$$v_0 = -\frac{1}{2} \left( \frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt} \right)_0 = -\frac{1}{2\varepsilon \ell} \left( \frac{dA}{dt} \right)_0$$

$\left( \frac{dA}{dt} \right)_0$  peut être déterminée par dérivation de la courbe de l'évolution temporelle de l'absorbance, ce qui permet le calcul de la vitesse initiale.

3. On constate que la concentration  $[\text{HCOOH}]_0$  est toujours bien plus grande que  $[\text{AuCl}_4^-]_0$ , il s'agit donc d'une situation de dégénérescence de l'ordre et :

$$v = k[\text{AuCl}_4^-]^p[\text{HCOOH}]^q \approx k[\text{AuCl}_4^-]^p[\text{HCOOH}]_0^q = k_{obs}[\text{AuCl}_4^-]^p$$

avec  $k_{obs} = k[\text{HCOOH}]_0^q$ .

4. D'après les résultats précédents  $v_0 = k_{obs}[\text{AuCl}_4^-]_0^p$  donc  $\ln(v_0) = \ln(k_{obs}) + p \ln([\text{AuCl}_4^-]_0)$  et  $\log(v_0) = \log(k_{obs}) + p \log([\text{AuCl}_4^-]_0)$ .  
On déduit de la régression linéaire que  $p = 0,99 \approx 1$ .
5. De plus  $k_{obs} = k[\text{HCOOH}]_0^q$  donc  $\ln(k_{obs}) = \ln(k) + q \ln([\text{HCOOH}]_0)$ . On déduit de la régression linéaire que  $q = 0,51 \approx \frac{1}{2}$  soit  $v = k[\text{AuCl}_4^-][\text{HCOOH}]^{\frac{1}{2}}$ .
6. La constante de vitesse  $k$  dépend de la température selon la relation d'Arrhénius :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

On en déduit :

$$\ln(k_{obs}) = \ln(k) + \frac{1}{2} \ln([\text{HCOOH}]_0) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \frac{1}{2} \ln([\text{HCOOH}]_0)$$

Il est donc possible de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur pré-exponentiel  $A$ . D'après la régression linéaire  $\frac{E_a}{R} = 4,44 \times 10^3$  soit :

$$E_a = 4,44 \times 10^3 R = 4,44 \times 10^3 \times 8,31 = 36,9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 36,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et  $\ln(A) + \frac{1}{2} \ln([\text{HCOOH}]_0) = 11,8$  soit :

$$A = ([\text{HCOOH}]_0)^{-\frac{1}{2}} \times \exp(11,8) = (1,5 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}} \times \exp(11,8) = 3,4 \times 10^6 \text{ L}^{\frac{1}{2}} \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{-1}$$

(si les durées sont mesurées en s).