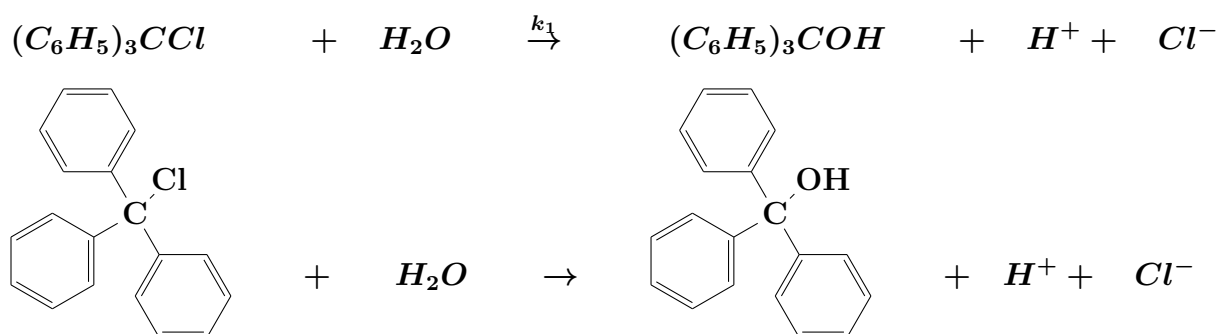


7. L'hydrolyse du chlorure de triphénylméthyle, $(C_6H_5)_3CCl$ suit une loi de 1er ordre par rapport à $(C_6H_5)_3CCl$.



Un expérimentateur mesure l'apparition de H^+ en fonction du temps à $-34^\circ C$ et trouve les valeurs suivantes :

t[s]	$[H^+][mol * l^{-1}]$	$\widehat{s}$	$[H^+][mol * l^{-1}]$
0	$1 * 10^{-7}$	298	$1.04 * 10^{-3}$
18	$0.104 * 10^{-3}$	448	$1.23 * 10^{-3}$
57	$0.312 * 10^{-3}$	508	$1.28 * 10^{-3}$
93	$0.484 * 10^{-3}$		
171	$0.757 * 10^{-3}$	1800	$1.44 * 10^{-3}$

C.G. Swain, B. Scott et K.H. Lohmann, J. Am. Chem. Soc. 75, 136 (1953).

a) Admettez que 1800 s représentent t_0 et calculez $[(C_6H_5)_3CCl]$ en fonction du temps.

b) Reportez $\ln([(C_6H_5)_3CCl]_0 / [(C_6H_5)_3CCl]) = f(t)$; calculez la pente de la droite, par régression linéaire, puis la constante de vitesse.

c) Calculez $t_{1/2}$.

d) Quel pourcentage de chlorure de triphénylméthyle reste-t-il après 8 minutes ?

Solution

a) b) Une réaction parvient à l'équilibre lorsqu'au delà d'un temps limite proximal sa composition ne varie plus ; on fait abstraction d'éventuelles transformations qui peuvent se produire plus ou moins ultérieurement. L'expérimentateur a déterminée ce temps à 1800 s, qui représente mathématiquement le temps à l'infini de la réaction. A la fin de la réaction, tout le chlorure de triphénylméthyle (CTPM) est théoriquement transformé en hydronium. La concentration de celui-ci à ce moment là est donc la somme de la concentration du CTPM initiale plus la concentration d'hydronium provenant de l'hydrolyse de l'eau. Il en est de même tout au long de la réaction. On peut donc écrire :

$$[H^+]_{\infty} \stackrel{[H^+]_{hydr.}=[OH^-]}{=} [CTPM]_0 + [OH^-] = [CTPM]_0 + \frac{Ke}{[H^+]_{\infty}} \Rightarrow [CTPM]_0 = [H^+]_{\infty} - \frac{Ke}{[H^+]_{\infty}}$$

$$[CTPM]_t = [CTPM]_0 - [H^+] \stackrel{[H^+]_{hydr.}=[OH^-]_t}{=} ([H^+]_{\infty} - \frac{Ke}{[H^+]_{\infty}}) - ([H^+]_t - \frac{Ke}{[H^+]_t}) \approx [H^+]_{\infty} - [H^+]_t$$

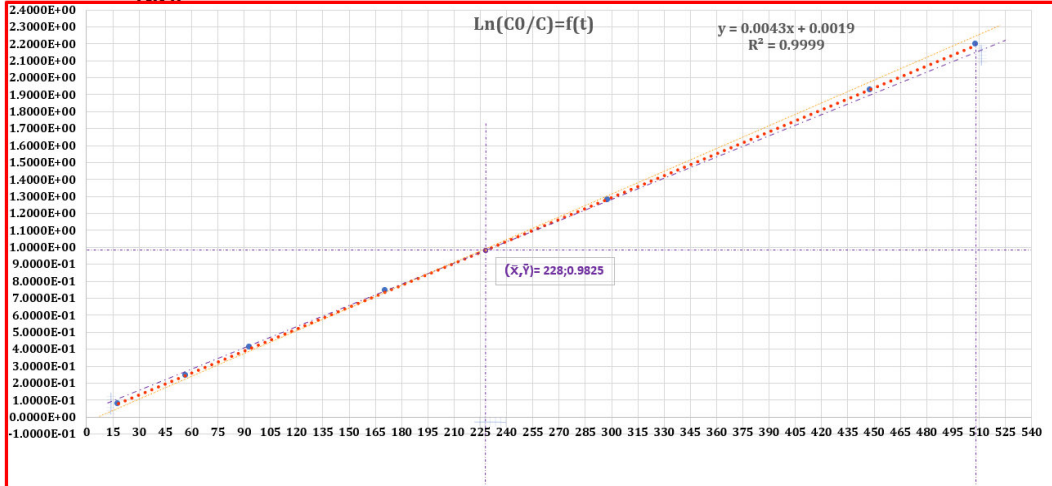
En effet, la variation d'erreur de la concentration d'hydronium due à la formation de celui-ci par hydrolyse de l'eau est si minime que l'on peut négliger la part de celle-ci dans l'équation à tous les temps. Mais au temps zéro, la réaction n'a pas encore eu lieu, ce calcul n'a pas de sens, on estime alors la fraction d'erreur relative par rapport au CTPM initial dont la concentration effective est celle finale de l'hydronium déduite de celles de l'hydrolyse.

$$\begin{cases} ER_{H^+}^t = \frac{[H^+]_t - ([H^+]_t - Ke/[H^+]_t)}{[H^+]_t} = \frac{Ke}{[H^+]_t^2} < 10^{-6} \text{ pour } t \neq 0 \\ ER_{CTPM}^0 = \frac{[CTPM]_0 - ([CTPM]_0 - [H^+]_0)}{[CTPM]_0} = \frac{[H^+]_0}{[H^+]_{\infty} - Ke/[H^+]_{\infty}} = \frac{[H^+]_0[H^+]_{\infty}}{[H^+]_{\infty}^2 - Ke} \approx 7 * 10^{-5} \text{ pour } t = 0 \end{cases}$$

Cette réaction est de premier ordre par rapport au CTPM, donc :

$$-\frac{d[CTPM]}{dt} = k_1[CTPM] \Rightarrow \int_0^t -\frac{d[CTPM]}{[CTPM]} = \int_0^t k_1 dt \Rightarrow -\ln [CTPM]_0^t = kt + k' \xrightarrow{-\ln(a)=\ln(1/a)} -\ln \left[\frac{[CTPM]_0}{[CTPM]_t} \right] = kt + k'$$

$$\ln \frac{[CTPM]_0}{[CTPM]_t} = kt + k', \quad \ln \left[\frac{[CTPM]_0}{[CTPM]_t} \right]_{t=0} = \ln 1 = 0 = 0k + k' \xrightarrow{k'=0} \ln \left[\frac{[CTPM]_0}{[CTPM]_t} \right] = k_1 t$$



On reporte les valeurs dans le tableur excel, représente le graphique et reporte les différentes données statistiques.

EA = k * ER(k)											
			erreur * 10 ⁻³ +/- 0.05		$Sx^2 = 1/N * \sum (Xi - \bar{X})^2$		$Sy^2 = 1/N * \sum (Yi - \bar{Y})^2$		$COV(x,y) = 1/N * \sum (Xi - \bar{X})(Yi - \bar{Y})$		
Moy			Moy	Moy ER(k)	32359.10204	6.0090E-01			1.3944E+02	Moy Err	
228		6.9614E-04	0.983	4.30E-03	1.18%	$\sum (Xi - \bar{X})^2$	$D = \sum (Yi - \bar{Y})^2$	$(Yi - \bar{Y})(Xi - \bar{X})$	a = COV/Sx2	3.77E-03	
t	H+	CTPM=H ₀₀ -H _i	$\ln(C_0/C)$	$k = \ln(C_0/C)/t$	$ k_i - \bar{k} /\bar{k}$	226513.7143	4.2063E+00	9.7608E+02	4.31E-03	Err: $\sum Yi - \bar{Y}$	
0	1.00E-07	1.4399E-03	0		2.68E-04				b = $\bar{Y} - a \bar{X}$	2.64E-02	
18	1.04E-04	1.3360E-03	0.075	4.161E-03	3.33%	43920.18367	8.2379E-01	1.9021E+02	1.8839E-03	-7.87E-04	
57	3.12E-04	1.1280E-03	0.244	4.283E-03	0.50%	29094.61224	5.4523E-01	1.2595E+02	S ² = D/(N-2)	3.90E-04	
93	4.84E-04	9.5600E-04	0.410	4.404E-03	2.32%	18109.46939	3.2827E-01	7.7103E+01	8.4127E-01	1.07E-02	
171	7.57E-04	6.8300E-04	0.746	4.362E-03	1.33%	3200.326531	5.6022E-02	1.3390E+01	S ² (a) = S ² /Σ(Xi	1.09E-02	
298	1.04E-03	4.0000E-04	1.281	4.298E-03	0.14%	4960.183673	8.9007E-02	2.1012E+01	3.7140E-06	-1.38E-03	
448	1.23E-03	2.1000E-04	1.925	4.297E-03	0.16%	48588.7551	8.8868E-01	2.0780E+02	S(a)	-3.40E-03	
508	1.28E-03	1.6000E-04	2.197	4.325E-03	0.48%	78640.18367	1.4753E+00	3.4062E+02	1.9272E-03	9.99E-03	
1800	1.44E-03	0	∞			2472531.612					

On fait principalement les estimations par calcul sur des valeurs de $t \neq 0$ et 1800s. En effet, pour ces valeurs on ne peut mathématiquement pas effectuer de calculs. Aucune information n'ayant été donné à propos de l'erreur relative sur la concentration, en général de 0.001, on part de cette hypothèse, et l'incertitude, produit de ER par la valeur Y, étant plus petite que l'écart des points extrêmes relativement à la droite de régression, on donne les résultats à titre indicatif. On détermine d'abord le calcul d'erreur sur le logarithme, puis évalue l'incertitude absolue sur k, en négligeant l'erreur sur le temps qui est de l'ordre de fraction de secondes et d'autant plus négligeable pour les grandes valeurs.

$$EA \ln(C_0/C) = \left| d \ln(C_0/C) \right| = \left| \frac{\partial \ln(C_0/C)}{\partial C} dC \right| = \left| \frac{-C_0/C^2}{C_0/C} dC \right| = \left| \frac{dC}{C} \right| = 0.001k = \frac{\ln(C_0/C)}{t} \Rightarrow$$

$$k + dk = \frac{\ln(C_0/C) + d(\ln(C_0/C))}{t - dt} \equiv \frac{\ln(C_0/C)}{t} + \frac{d \ln(C_0/C)}{t} \xrightarrow{\ln(C_0/C)=kt} 1 + \frac{dk}{k} \equiv 1 + \frac{d \ln(C_0/C)}{kt}$$

$$\Rightarrow ER(k) = \frac{d \ln(C_0/C)}{\ln(C_0/C)} \Rightarrow EA(k) = k * \frac{d \ln(C_0/C)}{\ln(C_0/C)} \leq 0.055 * 10^{-3} [S^{-1}]$$

D'autres méthodes montrent que l'incertitude est supérieure à cette valeur. On présume que cette erreur instrumentale inférieure à d'autres erreurs se justifie.

Le coefficient de corrélation étant très proche de 1, la méthode graphique pour estimer l'erreur sur k est difficilement applicable, on peut toutefois estimer k, en prenant par exemple la pente entre les points $t_1(t_0)$ et t_∞ . On peut également estimer l'erreur par rapport à une valeur qui s'écarte quelque peu de la droite passant par Y(t 171). On trace la droite qui passe par le centre et ce point dont les points extrêmes se trouvent ici respectivement en dessous et au dessus des points respectifs de la droite de régression. On prend la moyenne de la pente de cette droite et , par défaut*, une droite virtuellement symétrique par rapport à la droite de régression. (*on ne trouve aucun autre point significativement en dessous de la droite de régression). L'erreur peut alors être donnée par le demi-écart des 2 pentes, c'est à dire la moyenne de la différence entre les 2 pentes. On peut estimer k en prenant la moyenne des k_i obtenue et l'erreur absolue par le produit de la moyenne des erreurs relatives à k moyen par la moyenne de k. Et avec les formules statistiques calculer la droite de régression sur ces mêmes valeurs, obtenant la pente de la droite a, donc k , ainsi que l'erreur sur k en utilisant les formules applicables à une droite de régression ne passant pas par l'origine. On obtient donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{graph} = \Delta \ln(C_0/C) / \Delta t = (Y_{508} - Y_{18}) / (508 - 18) = 4.33 * 10^{-3} [S^{-1}] \quad (4.32 \Delta(t_0 - t_{508})) \\ k_{gr171}^{\pm} = 1/2((Y_{508} + 0.04 - Y_{18} - 0.02) / (508 - 18) + (Y_{508} - 0.04 - Y_{18} + 0.02) / (508 - 18)) \Rightarrow \\ k_{gr171} = 4.18 * 10^{-3} [S^{-1}] \quad E A k_{gr171}^{\pm} = 1/2(k_{gr171}^{+} - k_{gr171}^{-}) = 0.12 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{moy} = 4.30 \pm 0.05 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_a = 4.31 \pm 1.9? * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{graph} - k_{moy} = 0.03 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{graph} - k_a = 0.02 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ \text{rép. de l'auteur : } 4.31 \pm 0.03 * 10^{-3} [S^{-1}] \end{array} \right.$$

La valeur qui s'approche le plus de celle calculée par l'auteur est celle fournie par le calcul de la moyenne des valeurs à 0.01 près. Le premier calcul effectué par la méthode graphique donne également une valeur approchée du résultat statistique ou de la moyenne des points. Par contre le calcul d'erreur par les droites de déviations est biaisé, puisqu'un seul point permet d'effectuer ce calcul d'extrême limite, la position très proche des autres points relativement à la droite de régression, ainsi que le coefficient très proche de 1, tous deux indiquent que cette valeur extrême est singulière et caractérise une erreur surévaluée. Il y a cependant une estimation d'erreur absolue par la méthode statistique qui ne correspond pas à l'indice du coefficient de corrélation et représente près de 50 % de la valeur de k, il peut s'agir d'une erreur non encore décelée ! ?

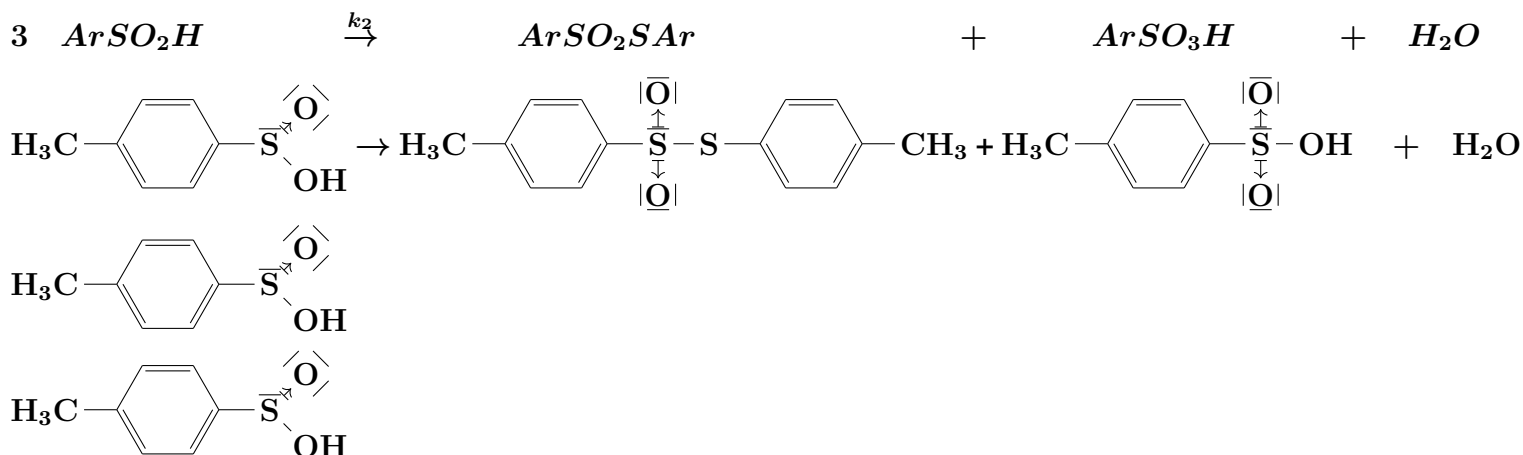
c) Lorsqu'on prend pour proportion d'erreur la valeur calculée par l'auteur ou par la moyenne, t 1/2 du CTPM est :

$$k * t_{1/2} = \ln \left([CTPM]_0 / \frac{[CTPM]_0}{2} \right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = 161 \pm \frac{0.03(0.05)}{4.31} * 161 [s] = 161 \pm 1(2) [s]$$

d) 8 minutes correspondent approximativement à 3 $t_{1/2}$, donc il ne reste plus qu'un huitième de la conc. initiale :

$$8[min] = 480[s], \quad 3 * t_{1/2} = 482.5[s] \approx 8[min] \Rightarrow [CTPM]_{8min} \approx 1/8 [CTPM]_0 = 12\% [CTPM]_0$$

8. La réaction de dismutation de l'acide para-toluènesulfonique en milieu aqueux peut se formuler ainsi :



C'est une réaction de deuxième ordre par rapport à ArSO_2H et les données cinétiques à 70 °C sont les suivantes :

t[s]	$[\text{ArSO}_2\text{H}]$ [L * mol ⁻¹]	t[s]	$[\text{ArSO}_2\text{H}]$ [L * mol ⁻¹]
0	0.100	3600	0.057
900	0.086	7200	0.039
1800	0.075	10800	0.03
2700	0.064	18000	0.02

a) Tracez le graphe $1/[\text{ArSO}_2\text{H}] = f(t)$ et calculez la constante de deuxième ordre k_2 .

b) Trouvez une autre manière de présenter l'équation intégrée d'une cinétique de deuxième ordre, qui donne également un graphe linéaire. Utilisez-la pour évaluer k_2 .

c) Calculez le temps nécessaire à faire réagir le 75% d'acide sulfonique. A ce moment-là, quelle est la concentration de l'acide sulfonique ArSO_3H ?

a) Aucune information n'ayant été également donné relativement à l'erreur relative sur la concentration qui est en générale de 0.001 et partant de cette hypothèse, l'incertitude, produit de ER par la valeur Y, étant plus petite que l'écart des points extrêmes relativement à la droite de régression, on donne les résultats à titre indicatif. On détermine d'abord le calcul d'erreur sur la fraction de C, puis évalue l'incertitude absolue sur k. La constante de vitesse étant proportionnelle à $1/C$, l'erreur absolue est en relation de combinaison linéaire avec $1/C$. On reporte les valeurs maximales limites. On attribue ces incertitudes aux erreurs instrumentales qui sont bien inférieures à celles que l'on obtient graphiquement et par la moyenne et la statistique, qui sont supposées inclure d'autres erreurs.

$$EA = \left| d(1/C) \right| = \left| \frac{\partial \frac{1}{C}}{\partial C} dC \right| = \left| \frac{-1}{C^2} dC \right| = \left| -\frac{1}{C} \frac{dC}{C} \right| \Rightarrow ER(1/C) = \left| \frac{d\frac{1}{C}}{\frac{1}{C}} \right| = \frac{dC}{C} = 0.001 \Rightarrow$$

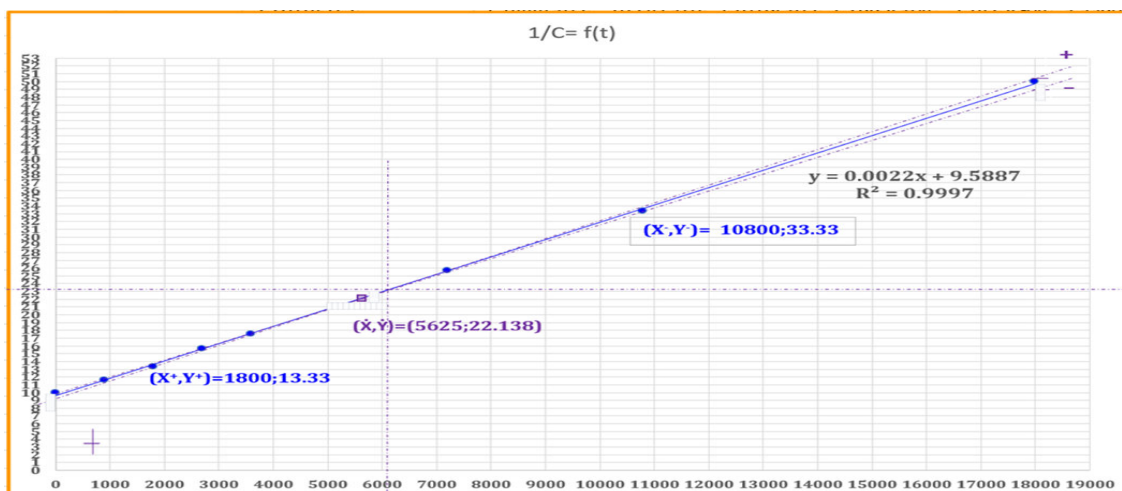
$$d(1/C) = \frac{0.001}{C} \leq 5 * 10^{-2} \quad k_2 = \frac{1}{tC} - \frac{1}{tC_0} \Rightarrow \cancel{k_2} + dk_2 = \frac{1}{tC} + \frac{1}{t} d\left(\frac{1}{C}\right) - \left(\frac{1}{tC_0} - \frac{1}{t} d\left(\frac{1}{C_0}\right)\right) \Rightarrow$$

$$dk_2 = \frac{1}{t} \left(d\left(\frac{1}{C}\right) + d\left(\frac{1}{C_0}\right) \right) \leq 0.026 * 10^{-3} [L/mol] \quad ER(k_2) = dk_2/k_2 = \leq 1.5\%$$

On emploie comme dans l'exercice précédent diverses méthodes graphiques pour calculer k_2 avec des erreurs d'estimations. La première étant simplement la pente calculée par le rapport des différences des extrêmes. La seconde, par le calcul des pentes les plus déviantes au-dessus et en-dessous de la droite de régression, droites des points extrêmes, les résidus des extrêmes relativement aux points correspondants de la droite constituent les bornes. Contrairement à l'exercice précédent, on a ici deux points dont les résidus par rapport à la droite de régressions sont significative et on peut aboutir à une estimation raisonnable. L'incertitude donnée par la moyenne de la différences de pentes extrêmes est celle qui s'approche le plus de la réponse de l'auteur, mais ce résultat est biaisé par l'emploi de la méthode (droite virtuelle symétrique). La meilleure incertitude reste celle de la différence entre k_{graph} et $k_{\text{statistique}}$, bien que ce type d'estimation d'écart entre deux résultats ne constitue pas une méthode rigoureuse.

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{\text{graph}}^{+0} = \Delta \ln(1/C) / \Delta t = (Y_{18000} - Y_0) / (18000 - 0) = 2.22 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{\text{graph}}^{-0} = \Delta \ln(1/C) / \Delta t = (Y_{18000} - Y_{900}) / (18000 - 900) = 2.24 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ Moy(k_{\text{gr}1800}^{+}, k_{\text{gr}10800}^{-}) = 1/2((Y_{18000} + 0.8 - Y_{10} - 0.3) + (Y_{18000} - 0.8 - Y_{10} + 0.3)) = 2.22 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ ERR(k_{\text{gr}1800}^{+}, k_{\text{gr}10800}^{-}) = 1/2((k_{\text{gr}1800}^{+} - k_{\text{gr}10800}^{-}) = 0.06 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{\text{moy}} = 2.05 \pm 0 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_a = 2.24 \pm 0.9? * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{\text{graph}} - k_{\text{moy}} = 0.17(0.19) * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{\text{graph}} - k_a = -0.02(0.0) * 10^{-3} [S^{-1}] \\ \text{rép. de l'auteur : } (a)k_{\text{graph}} = 2.23 \pm 0.04 * 10^{-3} [S^{-1}] \end{array} \right.$$

ecart-type										$1/N * \sum (Y_i - \bar{Y})(X_i - \bar{X}) = 1/N * \sum (X_i Y_i) - \bar{X} \bar{Y}$			
1.619E-04										$S^2(Y_i) =$			
t	C	1/C	Err/Moy	k	Err/Moy	$\sum (X_i Y_i)$	$\sum (X_i - \bar{X})^2$	S_x^2	$D = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 / S_y^2$	$(Y_i - \bar{Y})(X_i - \bar{X})$	COV(x,y)	$a = \text{COV}/S_x^2$	$S^2(1/N * \sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) / \sum (X_i - \bar{X})^2)$
6429	0.053	23.872	0.00%	2.056E-03	0.00%	1584426	227494286	3.2E+07	1.1444E+03	163.5	5.102E+05	7.29E+04	2.243E-03
ArSO2H 1/ArSO2H													
0	0.1	1.000E+01				0	41326530.6		1.9243E+02		8.918E+04		$b = \bar{Y} - a \bar{X}$
900	0.086	1.163E+01	-5.13E-01	1.809E-03	12.04%	10465	30565102		1.4992E+02		6.769E+04		3.2452E-01
1800	0.075	1.333E+01	-4.41E-01	1.852E-03	9.95%	24000	21423673.5		1.1106E+02		4.878E+04		2.7721E-01
2700	0.064	1.563E+01	-3.45E-01	2.083E-03	-1.31%	42188	13902244.9		6.8014E+01		3.075E+04		$S^2 = D/(N-2)$
3600	0.057	1.754E+01	-2.65E-01	2.096E-03	-1.90%	63158	8000816.33		4.0046E+01		1.790E+04		2.3703E-01
7200	0.039	2.564E+01	7.41E-02	2.172E-03	-5.64%	184615	595102.041		3.1292E+00		1.365E+03		1.9073E+02
10800	0.03	3.333E+01	3.96E-01	2.160E-03	-5.06%	360000	19109387.8		8.9516E+01		4.136E+04		2.0397E-01
18000	0.02	5.000E+01	1.09E+00	2.222E-03	-8.07%	900000	133897959		6.8267E+02		3.023E+05		$S^2(a) = S^2 / \sum (X_i - \bar{X})^2$
												0.000916	1.7803E-01
													1.4547E-01
													2.2686E-01
													7.3143E-01

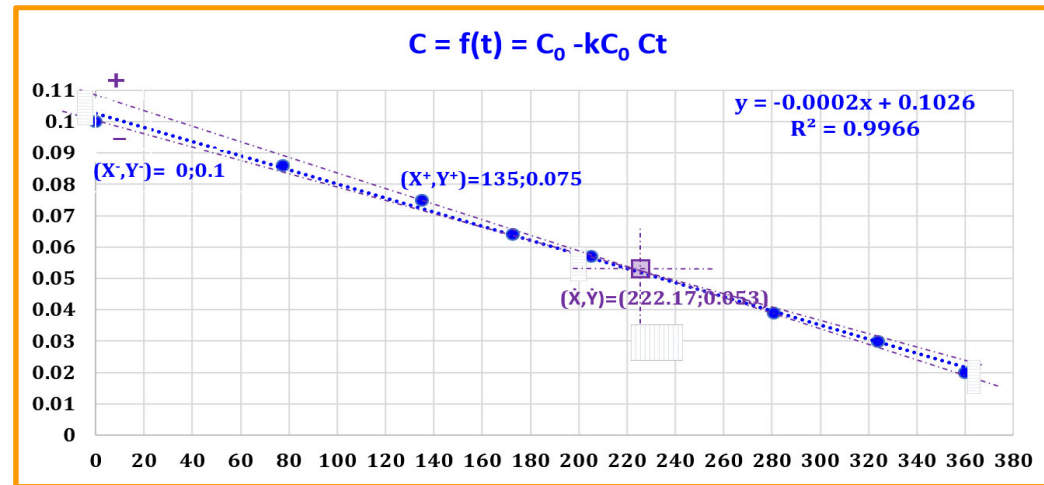


b) On réarrange l'équation de la cinétique de 2ème ordre afin d'obtenir une autre forme de droite affine ;

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \Rightarrow C_0 - C = k_2 C_0 C t \Rightarrow C = C_0 - k_2 C_0 C t$$

Ci-dessous les résultats :

$(\Delta Y_{\max}/\Delta X_{\max})/(-C_0/+0/-0)$		$1/N * \sum (Y_i - \bar{Y})(X_i - \bar{X}) = 1/N * \sum (X_i Y_i) - \bar{X}\bar{Y}$									
2.222E-03	2.335E-03										
$X=Ct$	$Y=C$	$\sum (X_i - \bar{X})^2$	S_X^2	$D=\sum (Y_i - \bar{Y})^2$	S_Y^2	$\text{COV}(x,y)$	$a = \text{COV}/S_X^2$		X	0	360
222.17	0.0530	113446.4	14181	0.006	0.0007	-25.459	-3.1824	-2.244E-04	Résidu 0 sup	0.0055	-0.0025
Ct	C					$k=-a/C_0$	2.244E-03	$Y + \Delta Y$ sup		0.1055	0.0175
0.0	0.1	49360	0.002	-10.44		$b = \bar{Y} - a \bar{X}$		Résidu 0 inf			
77.4	0.086	20959	0.001	-4.78		$S^2 = D/(N-2)$	1.0286E-01	$Y + \Delta Y$ inf		-0.0025	0.0025
135.0	0.075	7599	0.000	-1.92		$S^2(a) = S^2 / \sum (X_i - \bar{X})^2$		m sup		0.0975	0.0225
172.8	0.064	2438	0.000	-0.54			9.5550E-04	m inf			
205.2	0.057	288	0.000	-0.07				m moy		2.444E-05	
280.8	0.039	3437	0.000	-0.82			8.4225E-09	m inf		2.083E-05	
324.0	0.03	10369	0.001	-2.34		$s(a)$		m moy		2.264E-05	
360.0	0.02	18997	0.001	-4.55			9.18E-05	Err m moy		-1.806E-06	



$$\left\{ \begin{array}{l} k_{graph}^+ = \Delta C / \Delta ct = (Y_{360} - Y_0) / (360 - 0) = 2.222 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{graph}^- = \Delta C / \Delta ct = (Y_{360} - Y_{77.4}) / (360 - 77.4) = 2.2335 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ Moy(k_{gr135}^+, k_{gr0}^-) = 1/2((Y_0 + 0.0055 - Y_{135} - 0.0025) + (Y_0 - 0.0025 - Y_{135} + 0.0025)) / 0.1 = \\ 2.26 * 10^{-3} [S^{-1}] \Rightarrow ERR(k_{gr135}^+, k_{gr0}^-) = 1/2((k_{gr135}^+ - k_{gr0}^-) = 0.002 * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_{moy}^+ = 2.222 \pm 0 * 10^{-3} [S^{-1}] \quad k_{moy}^- = 2.335 \pm 0 * 10^{-3} [S^{-1}] \quad k_{graph}^{+/-0} - k_a = -0.002(0.01) * 10^{-3} [S^{-1}] \\ k_a = 2.2442 \pm 0.09 * 10^{-3} [S^{-1}] \quad k_{graph}^{+/-0} - k_{moy} = 0(0) * 10^{-3} [S^{-1}] \\ \text{rép. de l'auteur : (b)} k_{graph} = 2.25 \pm 0.13 * 10^{-3} [S^{-1}] \end{array} \right.$$

Le résultat qui s'approche le plus de celui de l'auteur reste celui du calcul statistique.

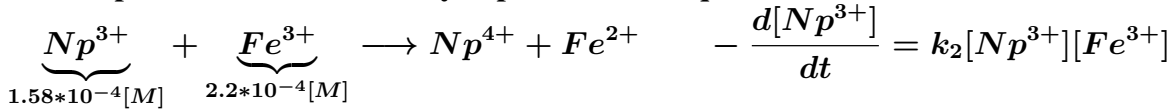
c) On recherche le temps limite de réaction correspondant à la concentration restante de 25 % d'acide sulfinique. Pour le calcul, on peut employer les 2 formes de la formule. En prenant $k = 2.23 * 10^{-3}$;

$$C = C_0 - k_2 C_0 C t \Rightarrow t = \frac{C_0 - C}{k_2 C_0 C} \Rightarrow t_{0.25} = \frac{C_0 - 0.25 C_0}{0.25 k_2 C_0^2} = 13453(s) = 3h44min$$

On peut également procéder par emploi temps de 1/4 de vie :

$$k_2 t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \Rightarrow t_{1/4} = \frac{1}{k_2} \left(\frac{4}{C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{3}{k_2 C_0} = 13453(s) = 3h44min$$

9. Le neptunium trivalent est oxydé par le fer ferrique selon une réaction de deuxième ordre :



L'augmentation de la concentration en Fe^{2+} est mesurée par spectrophotométrie, à 25 °C, (A absorbance) :

t	0	2.5	3.0	4.0	5.0	7.0	10.0	15.0	20.0	∞
A	0.100	0.228	0.242	0.261	0.277	0.300	0.316	0.332	0.341	0.351

Sachant que $[Np^{3+}]_0 = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$, $[Fe^{3+}]_0 = 2.24 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$ et qu'une cuve de 5 cm est utilisée, déterminez k_2 au moyen d'un graphe linéaire.

Solution Le neptunium trivalent réagit de manière équimolaire avec le fer ferrique. La concentration initiale du neptunium III étant plus faible, celui-ci constitue le facteur limitant, le fer ferrique sera excédentaire à la fin de la réaction. Les quantités de fer ferreux et de neptunium IV formées sont équivalentes à celle respectivement détruites de fer ferrique et neptunium III, donc égales à celles des quantités de fer III et de neptunium III initiales moins les quantités restantes de ces dernières. Les quantités de fer ferreux II et neptunium IV formées sont équivalentes, mais dans la solution initiale il existe déjà une quantité non négligeable de fer II dont il faut tenir compte. On a donc :

$$\begin{cases} (a) & [Np^{4+}] = [Np^{3+}]_0 - [Np^{3+}] \Rightarrow [Np^{3+}] = [Np^{3+}]_0 - [Np^{4+}] \quad [Np^{4+}] = [Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_0 \\ (a') & [Np^{3+}] = [Np^{3+}]_0 - ([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_0) \\ (b) & [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]_0 - [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]_0 \Rightarrow [Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - [Fe^{2+}] + [Fe^{2+}]_0 \\ (c) & [Fe^{3+}]_\infty = [Fe^{3+}]_0 - [Np^{3+}]_0 \end{cases}$$

En posant l'équation de Lambert-Beer, qui associe l'absorbance du fer II à sa concentration, on doit tenir compte de la présence de celui-ci au temps zéro ; mais la différence de l'absorbance au temps t à l'absorbance initiale est proportionnelle à la concentration du fer ferreux produit, on ne se préoccupe donc plus de la concentration du fer ferreux initial . En réarrangeant les équations , on obtient les valeurs du neptunium IV et fer ferrique en fonction des autres paramètres donnés ou calculés.

$$(A - A_0) = \varepsilon b ([Fe^{2+}]_t - [Fe^{2+}]_0) = \varepsilon b [Fe^{2+}] \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{(A - A_0)}{\varepsilon b}$$

$$\begin{cases} (a'') & [Np^{3+}] = [Np^{3+}]_0 - [Fe^{2+}] = [Np^{3+}]_0 - \frac{(A - A_0)}{\varepsilon b} \\ (b') & [Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]_0 - \frac{(A - A_0)}{\varepsilon b} \end{cases}$$

On doit maintenant résoudre l'équation de vitesse et obtenir une équation affine mettant en relation les concentrations en fonction de t , avec k contenu dans la constante de la pente, ce qui nous permet de calculer la constante à partir de cette pente. Posons les relations entre les concentration initiales et effective ainsi que les équations de la cinétique d'ordre 2 relativement aux 2 réactifs et trouvons en la solution afin de l'appliquer ici. Pour les calculs différentiels relatifs à B, il suffit d'intervertir toutes les lettres a et b dans ceux relatifs à A.

$$(1)[A] = [A]_0 - \frac{a}{b}[B] \quad (2)[B] = [B]_0 - \frac{b}{a}[A] \quad (3) - \frac{dA}{[A][B]} = k_2 dt \xrightarrow{(2) \rightarrow (3)} \frac{a * dA}{[A](a[B]_0 - b[A])} = \overbrace{-k_2 dt}^D$$

$$\frac{d(\ln(a[A][B]_0 - b[A]^2))}{dA} = \frac{a[B]_0}{a[A][B]_0 - b[A]^2} - \frac{2b[A]}{a[A][B]_0 - b[A]^2} = \frac{[B]_0 a}{a[A][B]_0 - b[A]^2} + 2 \frac{d \ln(a[B]_0 - b[A])}{dA}$$

$$\int \frac{d(\ln(a[A][B]_0 - b[A]^2))}{dA} dA - 2 \int \frac{d \ln(a[B]_0 - b[A])}{dA} dA = [B]_0 \int D = [B]_0 \int -k_2 dt \Rightarrow$$

$$(4) \quad \ln(a[A][B]_0 - b[A]^2) - 2 \ln(a[B]_0 - b[A]) = -k_2[B]_0 t + k'$$

$$(1)[A] = [A]_0 - \frac{a}{b}[B] \quad (2)[B] = [B]_0 - \frac{b}{a}[A] \quad (3') - \frac{dB}{[A][B]} = k_2 dt \xrightarrow{(1 \rightarrow 3')} \overbrace{\frac{b * dA}{[B](b[A]_0 - a[B])}}^{D'} = \overbrace{-k_2 dt}^{D'}$$

$$\frac{d(\ln(b[A]_0[B] - a[B]^2))}{dB} = \frac{b[A]_0}{b[A]_0[B] - a[B]^2} - \frac{2a[A]}{b[A]_0[B] - a[B]^2} = \frac{[A]_0 b}{b[A]_0[B] - a[B]^2} + 2 \frac{d \ln(b[A]_0 - a[B])}{dB}$$

$$\int \frac{d(\ln(b[A]_0[B] - a[B]^2))}{dB} dB - 2 \int \frac{d(\ln(b[A]_0 - a[B]))}{dB} dB = [A]_0 \int D' = [A]_0 \int -k_2 dt \Rightarrow$$

$$(4') \quad \ln(b[A]_0[B] - a[B]^2) - 2 \ln(b[A]_0 - a[B]) = -k_2[A]_0 t + k''$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \left(\frac{a[A][B]_0 - b[A]^2}{(a[B]_0 - b[A])^2} \right) = \ln \left(\frac{[A]}{a[B]_0 - b[A]} \right) = (5) \ln \left(\frac{[A]}{a[B]} \right) = -k_2[B]_0 t + k' \\ \ln \left(\frac{b[A]_0[B] - a[B]^2}{(b[A]_0 - a[B])^2} \right) = \ln \left(\frac{[B]}{b[A]_0 - a[B]} \right) = (5') \ln \left(\frac{[B]}{b[A]} \right) = -k_2[A]_0 t + k'' \\ \ln \left(\frac{a[A][B]_0 - b[A]^2}{(a[B]_0 - b[A])^2} \right) = \ln \left(\frac{[A]}{a[B]_0 - b[A]} \right) = (5) \ln \left(\frac{[A]}{a[B]} \right) = -k_2[B]_0 t + k' \\ \ln \left(\frac{b[A]_0[B] - a[B]^2}{(b[A]_0 - a[B])^2} \right) = \ln \left(\frac{[B]}{b[A]_0 - a[B]} \right) = (5') \ln \left(\frac{[B]}{b[A]} \right) = -k_2[A]_0 t + k'' \end{array} \right\} (6) = b*(5') - a*(5) \Rightarrow$$

$$\ln \left(\frac{[B]}{b[A]} \right)^b - \ln \left(\frac{[A]}{a[B]} \right)^a = \ln \left(\frac{[B]^b a^a [B]^a}{b^b [A]^b [A]^a} \right) = (a[B]_0 - b[A]_0) k_2 t + k''' \xrightarrow{\text{pour } t=0}$$

$$k''' = \ln \left(\frac{[B]_0^b a^a [B]_0^a}{b^b [A]_0^b [A]_0^a} \right) \Rightarrow \ln \left(\frac{b^b [A]_0^b [A]_0^a [B]^b a^a [B]^a}{[B]_0^b a^a [B]_0^a b^b [A]^b [A]^a} \right) = \boxed{\ln \left(\frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} \right)^{a+b} = (a[B]_0 - b[A]_0) k_2 t}$$

La formule attendue à appliquer aux réactifs est $\boxed{\ln \left(\frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} \right) = (a[B]_0 - b[A]_0) k_2 t}$

$$\ln \left(\frac{[Fe^{3+}][Np^{3+}]_0}{[Fe^{3+}]_0[Np^{3+}]} \right) = ([Np^{3+}]_0 - [Fe^{3+}]_0) k_2 t \stackrel{a=b=1}{=} (a[Np^{3+}]_0 - b[Fe^{3+}]_0) k_2 t \Rightarrow$$

$$\ln \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Np^{3+}]} \right) = ([Np^{3+}]_0 - [Fe^{3+}]_0) k_2 t + \ln \left(\frac{[Fe^{3+}]_0}{[Np^{3+}]_0} \right)$$

Toutes les valeurs sont connues sauf ε que l'on peut calculer en lieu d'un temps limite où toutes les concentrations sont connues, en l'occurrence au temps infini, puisqu'au temps zéro la différence d'absorbance est nulle. Au temps mathématique infini, c'est le moment d'équilibre stationnaire où tous les réactifs limitants et excédentaires sont entièrement transformés en produit, les équations de masses ne contiennent qu'une seule inconnue, la constante de Lambert-Beer. On a donc :

$$(a'')[Np^{3+}]_\infty = 0 = [Np^{3+}]_0 - \frac{(A_\infty - A_0)}{\varepsilon b} \Rightarrow \varepsilon = \frac{(A_\infty - A_0)}{b([Np^{3+}]_0)} \approx 317.7 [L/mol * cm]$$

On dresse le tableau des valeurs en posant pour que la concentration en fer ferreux initial est nulle, puisque l'on ne tient compte que des concentrations des constituants formés ou détruits par la réaction.

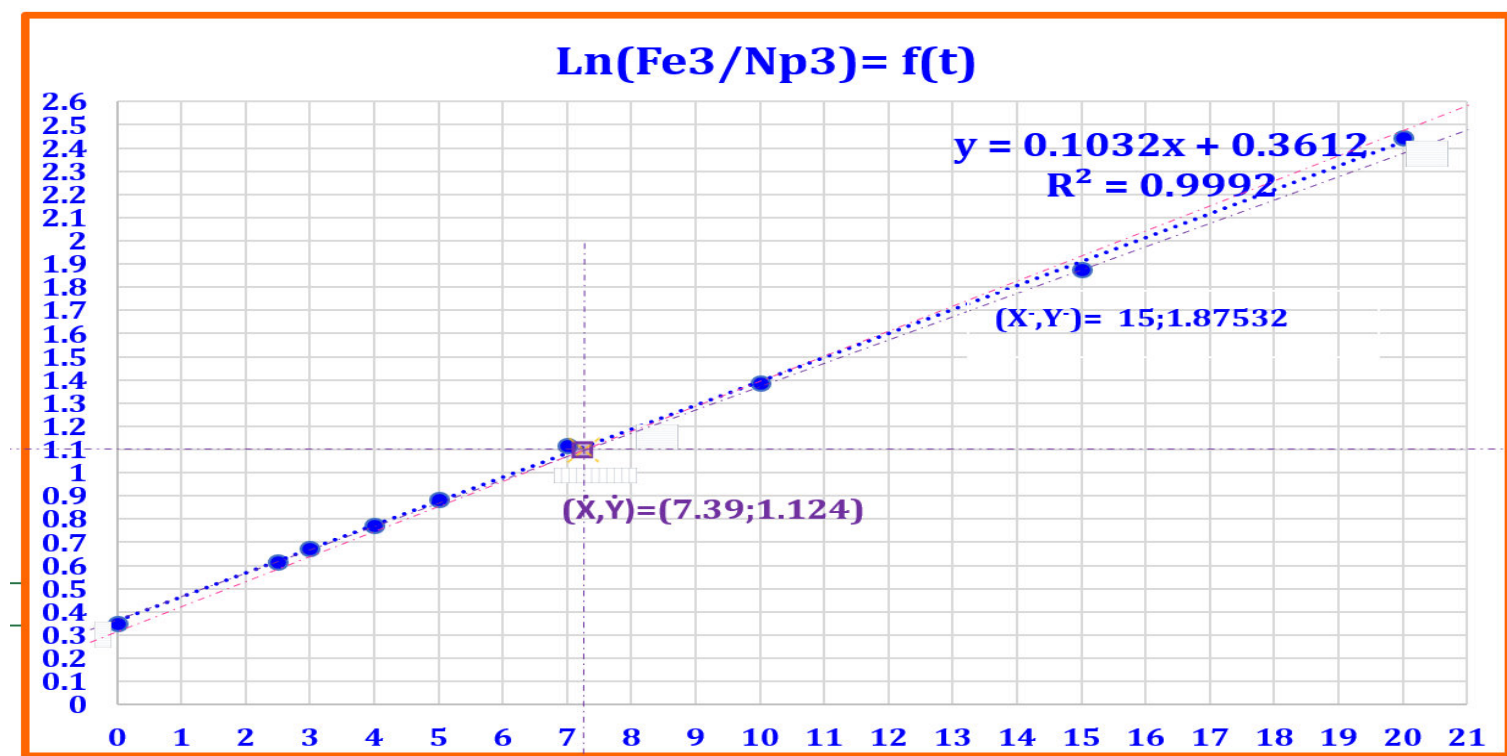
t	A	$[Fe^{2+}]$	$[Fe^{3+}]$	$[Np^{3+}]$	$R = [Fe^{3+}]/[Np^{3+}]$	$\ln R$
(s)		$mol.l^{-1}$	$mol.l^{-1}$	$mol.l^{-1}$		
0	0.1	0	$2.240 * 10^{-04}$	$1.580 * 10^{-04}$	1.418	0.3491
2.5	0.228	$8.058 * 10^{-05}$	$1.434 * 10^{-04}$	$7.742 * 10^{-05}$	1.852	0.6165
3	0.242	$8.939 * 10^{-05}$	$1.346 * 10^{-04}$	$6.861 * 10^{-05}$	1.962	0.6740
4	0.261	$1.014 * 10^{-04}$	$1.226 * 10^{-04}$	$5.665 * 10^{-05}$	2.165	0.7725
5	0.277	$1.114 * 10^{-04}$	$1.126 * 10^{-04}$	$4.657 * 10^{-05}$	2.417	0.8826
7	0.3	$1.259 * 10^{-04}$	$9.810 * 10^{-05}$	$3.210 * 10^{-05}$	3.056	1.1172
10	0.316	$1.360 * 10^{-04}$	$8.802 * 10^{-05}$	$2.202 * 10^{-05}$	3.997	1.3855
15	0.332	$1.460 * 10^{-04}$	$7.795 * 10^{-05}$	$1.195 * 10^{-05}$	6.523	1.8753
20	0.341	$1.517 * 10^{-04}$	$7.228 * 10^{-05}$	$6.285 * 10^{-06}$	11.502	2.4425
∞	0.351	$1.580 * 10^{-04}$	$6.599 * 10^{-05}$	0	∞	∞

On reporte les données dans le tableur et effectue les calculs statistiques qui nous donnent déjà une première estimation

		$[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - \frac{(A-A_0)}{\epsilon b}$		$[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - \frac{(A-A_0)}{\epsilon b}$		$R = \frac{[Fe^{3+}]}{[Np^{3+}]}$		S_X^2		S_Y^2		$dLn R$		$COV(x,y)$		$1/N*\Sigma(Y_i-\bar{Y})(X_i-\bar{X})=1/N*\Sigma(X_iY_i)-\bar{X}\bar{Y}$		$Yb+\Delta Yb-(Ya+\Delta Ya)/\Delta t$	
		$[Np^{3+}] = [Np^{3+}]_0 - \frac{(A-A_0)}{\epsilon b}$		$\ln R$		$\Sigma(X_iY_i)$		$\Sigma(X_i-\bar{X})^2$		$D=\Sigma(Y_i-\bar{Y})(X_i-\bar{X})$		$dk=0.002$		$a=COV/S_x S_y^2[1/N+(X_i-X_m)2/\Sigma(X_i-X_m)2]$		$EA k$		$ER k$	
A	t																		
Moy	7.39	0.000105	1.193E-04	5.33E-05	3.877	1.124	4.55E-03	338.889	3.614E+00	3.498E+01	0.0022	0.1032	2.0919E-01	0.0024	1.5E-06	0.02	-0.02		
												$*Ln(F/N)$		1564.02				Δyb	
0.1	0	0.00	2.240E-04	1.58E-04	1.418	0.349	0.0E+00	54.5957	6.004E-01	5.725E+00	0.001	b=	$\bar{Y}_a \bar{X}$	3.0396E-01	0.0007	-0.05	0.05		
0.228	2.5	8.058E-05	1.434E-04	7.74E-05	1.852	0.617	3.59E-04	23.9012	2.574E-01	2.481E+00	0.001	0.361	2.1339E-01	0.0012	7.6E-07	m-			
0.242	3	8.939E-05	1.346E-04	6.86E-05	1.962	0.674	4.04E-04	19.2623	2.025E-01	1.975E+00	0.001	$S^2=D/(N-2)$	1.9970E-01	0.0013	8.2E-07	0.1012	$\Delta Y_{ext}/t$	k	
0.261	4	1.014E-04	1.226E-04	5.66E-05	2.165	0.772	4.91E-04	11.4846	1.235E-01	1.191E+00	0.002	5.16E-01	1.7675E-01	0.0015	9.6E-07	m+	0.1047	1586.0	
0.277	5	1.114E-04	1.126E-04	4.66E-05	2.417	0.883	5.63E-04	5.70679	5.825E-02	5.765E-01	0.002	$S^2(a)=S^2/$	1.5970E-01	0.0018	1.1E-06	0.1082			
0.3	7	1.259E-04	9.810E-05	3.21E-05	3.056	1.117	6.87E-04	0.15123	4.453E-05	2.595E-03	0.002	1.52E-03	1.4330E-01	0.0022	1.3E-06	Moy (m+ m-)	k		
0.316	10	1.360E-04	8.802E-05	2.20E-05	3.997	1.386	8.80E-04	6.8179	6.844E-02	6.831E-01	0.003	s(a)	1.6298E-01	0.0028	1.8E-06	0.1047	1586.0		
0.332	15	1.460E-04	7.795E-05	1.20E-05	6.523	1.875	1.17E-03	57.929	5.646E-01	5.719E+00	0.004	0.039	3.1380E-01	0.0038	2.4E-06	ERR (m+ - m-)/2			
0.341	20	1.517E-04	7.23E-05	6.28E-06	11.502	2.443	1.45E-03	159.04	1.739E+00	1.663E+01	0.005	Err k		0.0049	3.1E-06	0.0035	53.03		
0.351	∞	1.580E-04	6.6E-05	-1.1E-08	∞	∞						591.378							

toutefois donner à titre indicatif les valeurs des pentes entre les points extrêmes et la moyenne des pentes et erreur des droites centrées passant par les points les plus éloignés. On prend comme dans un exercice précédent une droite passant par un point à résidu en y le plus important ainsi que la symétrique virtuelle, ne trouvant pas de point de même caractéristique, à l'exception du point central qui dévie extrêmement et n'a pas d'intérêt statistique. On reporte un résumé des différentes valeurs obtenues par les méthodes graphique et statistique

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{calcul d'erreur : } \ln(Fe/Np) = 0.002dk = 0.002 * \ln(Fe/Np) \\ k_{graphval.extr.} = \Delta C / \Delta ct = (Y_{20} - Y_0) / (20 - 0) (Fe_0 - Np_0) = 1561 [l/mol] \\ a_{graph}^- = (Y_{20} - 0.05 - (Y_0 + 0.02)) / (20 - 0) = 0.1012 [S^{-1}] \\ a_{graph}^+ = (Y_{20} + 0.05 - (Y_0 - 0.02)) / (20 - 0) = 0.1082 [S^{-1}] \\ a_{moygraph} = 0.5 * (a_{graph}^- + a_{graph}^+) = 0.1047 [S^{-1}] \Rightarrow k_{graph} = 1586 [l/mol] \\ ERa_{graph} = 0.5 * (a_{graph}^- - a_{graph}^+) = 0.0035 [S^{-1}] \Rightarrow ERk_{graph} = 53 [l/mol] \\ a = 0.1032 \pm 0.039 \quad k_a = 1564 \pm 591 [S^{-1}] \\ b = 0.361 \pm 0.02 \text{ (résidus du point 0 d'après sur les droites déviantes)} \\ Y_0 = 0.349 \quad \Delta(Y_0 - b) = 0.012 \leq 0.02 \\ \text{rép.auteur : } a = 0.103 \pm 0.003 [S^{-1}] k = 1561 \pm 45 [l/mol] \end{array} \right.$$



Comment l'équation ci-dessus se simplifie-t-elle si l'on prend $[Pu^{6+}]_0 = 2.[U]_0$? On a ici à nouveau une estimation de k et des incertitudes assez à moyennement bonne comparativement à celles de l'auteur, estimations obtenues à partir des calculs graphiques, par contre l'incertitude fournie par la formule statistique est à nouveau très éloignée de celle attendue. Cet écart systématique que l'on a également constaté dans un autre exercice interroge sur le bon emploi de la formule. Pour le calcul de b, on s'est contenté du calcul statistique et l'estimation d'erreur est simplement le résidu mesuré sur une droite extrême de pente a- passant par (15;1.87), puisque ce résidu en b est celui mesuré en t= 0 . On une différence à la valeur à 0 de $(0.361-0.349) = 0.012$ inférieur à l'incertitude calculée en b.

10. Soit la réaction d'oxydo-réduction :



Comment l'équation ci-dessus se simplifie-t-elle si l'on prend $[Pu^{6+}]_0 = 2[U^{4+}]_0$? Exprimez la constante de vitesse apparente, k_{app} , en fonction de k_2 .

Solution On peut exprimer Pu^{6+} en fonction de U^{4+} ou réciproquement. Dans le premier cas, la concentration instantanée de Pu^{6+} est la différence de sa concentration initiale soustrait de la concentration de Pu^{5+} produit qui peut être remplacée par Pu^{4+} selon le rapport stoechiométrique idoine :

$$\left\{ \begin{array}{l} (0)[Pu^{6+}]_0 = 2[U^{4+}]_0 \\ (1)[Pu^{6+}] = [Pu^{6+}]_0 - [Pu^{5+}] \\ (2)[Pu^{5+}] = 2[U^{6+}] \\ (3)[U^{6+}] = [U^{4+}]_0 - [U^{4+}] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} (1)[Pu^{6+}] = 2[U^{4+}]_0 - 2([U^{4+}]_0 - [U^{4+}]) = 2[U^{4+}] \\ \Rightarrow \frac{-d[Pu^{6+}]}{dt} = 2[U^{4+}]k_2[U^{4+}] = k_{app}[U^{4+}]^2 \end{array} \right.$$

11. a) Déduire les relations donnant les temps t_f nécessaires pour transformer une fraction f de produit initial pour des réactions de type : $1A \rightarrow$ produits, dont l'ordre est respectivement 0, 1 ou 2. b) Calculez ces temps t_f (en unité de $t_{1/2}$) pour $f = 0,9$; $0,99$ et $0,999$.

Solution a) On doit établir l'équation reliant la concentration restante à la fraction de la concentration initiale réagissant, celle-là égale à la concentration initiale déduit de la fraction transformée, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} t_0 = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 \quad t = t_f \Rightarrow [A]_{t \text{ restant}} + f[A]_0 \text{ décomposé en pr.} = [A]_0 \Rightarrow [A]_t = [A]_0 - f[A]_0 \\ (0) \int d[A] = \int -k dt \Rightarrow [A]|_0^t = [A]_t - [A]_0 = -f[A]_0 = -kt_f + k' \xrightarrow{t=0 \Rightarrow k'=0} t_f = \frac{f[A]_0}{k_0} \\ (1) \int \frac{d[A]}{[A]} = \int -k dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t_f + k' \xrightarrow{t=0 \Rightarrow k'=0} \ln(1-f) = -k_1 t_f \Rightarrow t_f = \frac{-\ln(1-f)}{k_1} \\ (2) \int \frac{d[A]}{[A]^2} = \int -k_2 dt \Rightarrow -\frac{1}{[A]} \Big|_0^t = -k_2 t_f + k' \Rightarrow -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k_2 t_f + k' \xrightarrow{t=0 \Rightarrow k'=0} t_f = \frac{f}{k_2(1-f)[A]_0} \end{array} \right.$$

b) On doit déterminer les équations de t_f correspondant aux fractions de produit formés en unités de $t_{1/2}$; calculer les $t_{1/2}$ pour les trois ordres de réaction, puis le rapport de t_f sur $t_{1/2}$ qui nous donne t_f en fonction de $t_{1/2}$ et finalement remplacer les fractions par les valeurs numériques. Remarque; ici t_f est le temps pour lequel f fraction de la concentration est transformée et non celui pour lequel f est la fraction restante, ce qui explique qu'il augmente avec f .

	Ordre	$t_{0.9}$	$t_{0.99}$	$t_{0.999}$
	formule	$2f$	$\frac{-\ln(1-f)}{\ln 2}$	$\frac{f}{1-f}$
	0	$1.8t_{1/2}$	$1.98t_{1/2}$	$1.998t_{1/2}$
	1	$3.322t_{1/2}$	$6.644t_{1/2}$	$9.966t_{1/2}$
	2	$9t_{1/2}$	$99t_{1/2}$	$999t_{1/2}$

12. Calculez les $t_{1/3}$ et $t_{2/3}$ pour les réactions d'ordre 0, 1 et 2 du problème 11 et montrez que ces deux grandeurs peuvent aussi être utilisées pour déterminer rapidement un ordre de réaction.

Solution a) On doit établir les équations reliant le temps pour lequel il reste f fraction de la concentration initiale, donc ici la concentration restante, donc la variable égale à la fraction de la concentration initiale, on pose d'abord les équations de cinétiques pour les 3 ordres. On exprime les différents t_f demandés et calcule leur rapport. Dans le cours des relations entre les rapports de temps montraient des caractéristiques mathématiques, on procède ici de même, ces rapports peuvent caractériser l'ordre de la réaction puisque ces formules sont générales.

$$\left\{ \begin{array}{l} t_0 = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 \quad t = t_f \Rightarrow [A]_{t_{\text{restant}}} = f[A]_0 \Rightarrow [A]_t = f[A]_0 \\ (0) \int d[A] = \int -k dt \Rightarrow [A]|_0^t = [A]_t - [A]_0 = f[A]_0 - [A]_0 = -kt_f + k' \xrightarrow{t=0 \Rightarrow k'=0} t_f = \frac{(1-f)[A]_0}{k_0} \\ (1) \int \frac{d[A]}{[A]} = \int -k dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t_f + k' \xrightarrow{t=0 \Rightarrow k'=0} \ln(f) = -k_1 t_f \Rightarrow t_f = \frac{-\ln(f)}{k_1} \\ (2) \int \frac{d[A]}{[A]^2} = \int -k_2 dt \Rightarrow -\frac{1}{[A]} \Big|_0^t = -k_2 t_f + k' \Rightarrow -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k_2 t_f + k' \xrightarrow{t=0 \Rightarrow k'=0} t_f = \frac{1-f}{k_2 f [A]_0} \end{array} \right.$$

Remarque, ici à l'opposé de l'exercice précédent, on mesure la fraction de la concentration initiale restante au temps t_f et non le temps correspondant à la fraction transformée, les t_f sont d'autant plus petit que la fraction restante est grande.

Ex. voir fraction $2/3$; $2/3 > 1/3$ $t_{2/3} < t_{1/3}$.

Ordre	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
t_f	$\frac{(1-f)[A]_0}{k_0}$	$\frac{-\ln(f)}{k_1}$	$\frac{(1-f)}{k_2 f [A]_0}$
$t_{1/3}$	$\frac{2[A]_0}{3k_0}$	$\frac{\ln 3}{k_1}$	$\frac{2}{k_2 [A]_0}$
$t_{2/3}$	$\frac{[A]_0}{3k_0}$	$\frac{\ln 3/2}{k_1}$	$\frac{1}{k_2 [A]_0}$
$t_{1/3}/t_{2/3}$	2	2.71	4

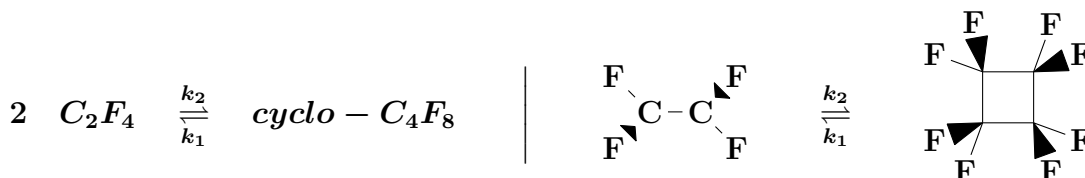
13. Soit une réaction de deuxième ordre, $d[A]/dt = -k[A]^2$. 75% du produit initial sont convertis en 92 minutes lorsque $[A]_0 = 0.24M$. Combien de temps faut-il pour que, dans les mêmes conditions, la concentration de A non transformé atteigne 0.12 M ?

Solution La réaction est d'ordre 2, on effectue des substitutions des valeurs données de l'éq. pour déterminer la constante puis le temps nécessaire pour atteindre la concentration donnée. Comme 75 % du produit initial est transformé, il reste 25 % :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \Rightarrow \frac{[A]_0 - [A]}{[A][A]_0} = k_2 t \Rightarrow k_2 = \frac{[A]_0 - [A]}{t[A][A]_0} \xrightarrow{[A]=0.25[A]_0} k_2 = \frac{3/4[A]_0}{1/4t[A]_0^2} = 0.136 \left[\frac{l}{mol * mn} \right]$$

$$t_{0.12M} \stackrel{0.12M=0.5[A]_0}{=} \frac{[A]_0 - 0.5[A]_0}{0.5k[A]_0^2} = \frac{1}{k_2[A]_0} = 30.7[mn]$$

14. La dimérisation du tétrafluoroéthylène en octafluorocyclobutane est une réaction réversible :



La réaction de gauche à droite est de 2ème ordre par rapport à C_2F_4 , celle de droite à gauche de 1er ordre par rapport à C_4F_8 . Ecrire la loi de vitesse en fonction de la concentration en C_2F_4 et de la constante Kéq de l'équilibre.

Solution On écrit la loi de vitesse d'ordre 2, tenant compte des cinétiques dans un sens et dans l'autre dans une réaction réversible et l'on effectue une substitution du produit par le réactif et la constante d'équilibre de l'équation de masses :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{d[C_2F_4]}{dt} = k_2[C_2F_4]^2 - k_1[C_4F_8] \\ K_{eq}[C_2F_4]^2 = [C_4F_8] \end{array} \right\} \Rightarrow -\frac{d[C_2F_4]}{dt} = k_2[C_2F_4]^2 - k_1K_{eq}[C_2F_4]^2 = (k_2 - k_1K_{eq})[C_2F_4]^2$$

15. Un expérimentateur effectue les mesures suivantes, quels sont les ordres de réaction ?

réaction 1 : $t_{2/3} = 33$ mn, $t_{1/2} = 63$ mn, $t_{1/3} = 2$ h 6 mn

réaction 2 : $t_{1/2} = 1$ h 20 mn, $t_{1/4} = 1$ h 40 mn

réaction 3 : $t_{1/2} = 114$ s, $t_{1/4} = 231$ s

Solution Dans l'exercice 12 on a établi les équations générales reliant le temps de réaction aux autres variables dont la fraction de réactif transformé durant ce délai pour les 3 ordres de vitesse. On peut ici construire à nouveau un tableau des formules de rapports de fractions de temps de réaction indicés et effectivement donnés, la comparaison de leur rapport avec le rapport des valeurs numériques effectifs données permet de classer ces réactions. On a à nouveau ici, à l'opposé de l'exercice 11, t_f le temps pour lequel il reste f fraction de la concentration initiale et non le temps correspondant à la fraction transformée (v. développement des formules ex. 12).

Ordre	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2	réaction 1	réaction 2	réaction 3
t_{f1}	$(1 - f_1) \frac{[A]_0}{k_0}$	$\frac{-\ln(f_1)}{k_1}$	$\frac{(1 - f_1)}{k_2(f_1)[A]_0}$			
t_{f2}	$(1 - f_2) \frac{[A]_0}{k_0}$	$\frac{-\ln(f_2)}{k_1}$	$\frac{(1 - f_2)}{k_2(f_2)[A]_0}$			
t_{f1}/t_{f2}	$(1 - f_1)/(1 - f_2)$	$\ln(f_1)/\ln(f_2)$	$f_2 - f_1 f_2 / f_1 - f_1 f_2$			
$t_{1/4}$	$3[A]_0/4k_0$	$-\ln(1/4)/k_2$	$\frac{3}{k_2[A]_0}$		100	3.85
$t_{1/3}$	$2[A]_0/3k_1$	$-\ln(1/3)/k_3$	$\frac{2}{k_2[A]_0}$	126		
$t_{1/2}$	$[A]_0/2k_2$	$-\ln(1/2)/k_4$	$\frac{1}{k_2[A]_0}$	63	80	1.90
$t_{2/3}$	$[A]_0/3k_3$	$-\ln(2/3)/k_5$	$\frac{1}{2k_2[A]_0}$	33		
$t_{1/3}/t_{2/3}$	2	2.71	4	3.82		
$t_{1/3}/t_{1/2}$	2/3	1.58	0.5	2		
$t_{1/4}/t_{1/2}$	3/2	2.41	3		1.25	2.0

réaction 1 : le rapport des t_f correspond à une réaction d'ordre 2 à 5% d'erreur près.

réaction 2 : le rapport des t_f ne correspond à aucun ordre. Il est plus petit de 17 % par rapport à un rapport de t_f pour une réaction d'ordre 0. Ce qui peut signifier que la réaction suit une loi particulière ou qu'il y a eu des mesures erronées.

réaction 3 : Le rapport des t_f correspond à celui du 1er ordre, à 17 % près. On peut également supposer une erreur de mesure et / ou une loi légèrement différente.

16. Soit la réaction :



(voir p. 26 pour la loi de vitesse à 2 termes et les constantes de vitesse).

a) Calculez le pH pour lequel la contribution du terme de 3ème ordre est négligeable, c.à.d. plus petite que 1 %.

b) Dans les conditions ci-dessus, la loi de vitesse se réduit pratiquement à une loi de 2ème ordre :

$$k[H_2O_2][I^-] \quad . \text{ Si } [H_2O_2]_0 = 2 \text{ mol} * l^{-1} \text{ et } [I^-]_0 = 4 \text{ mol} * l^{-1} ,$$

calculez le temps nécessaire pour que $[I_3^-] = 0.75 \text{ mol} * l^{-1}$.

Solution Réécrivons la loi de vitesse pour cette réaction et établissons à nouveau mathématiquement la condition pour laquelle la contribution de 3ème ordre est négligeable. La limite posée est de 1 %, ce qui signifie que la contribution de la loi de vitesse d'ordre 3 représente 1% de celle de vitesse d'ordre 2 :

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = \underbrace{k_2[H_2O_2][I^-]}_{V_{II}} + \underbrace{k_3[H_2O_2][I^-][H^+]}_{V_{III}} \quad \text{A } 25^\circ \text{C} : \quad \begin{aligned} k_2 &= 1.15 * 10^{-2} l * \text{mol}^{-1} * s^{-1} \\ k_3 &= 1.75 * 10^{-1} l^2 * \text{mol}^{-2} * s^{-1} \end{aligned}$$

a) On a selon la donnée : $V_3 = 0.01 V_2$

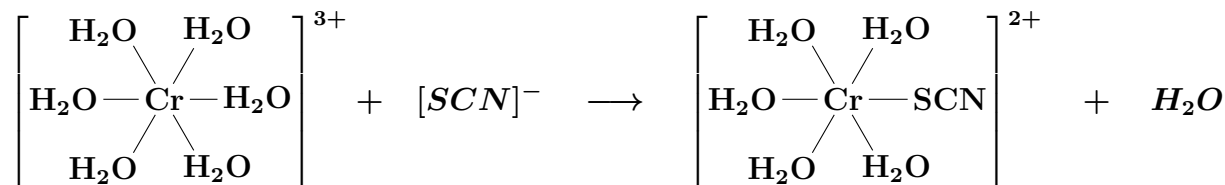
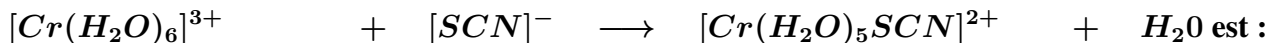
$$k_3[H_2O_2][I^-][H^+] = 0.01 k_2[H_2O_2][I^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{0.01 k_2}{k_3} = 6.57 * 10^{-6} \text{ mol} * l^{-1} \Rightarrow \underline{pH = 3.18}$$

b) On peut donc simplifier l'équation d'ordre mixte à l'ordre 2. On pose la solution de l'équation d'ordre 2 donnée dans le cours et développée plus haut dans un précédent exercice et on effectue les différents remplacements de variables afin de la simplifier et la résoudre selon le temps défini pour une concentration restante de d'iodure donnée.

$$\ln \left(\frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right) = (a[B]_0 - b[A]_0)k_2t$$

$$\left\{ \begin{aligned} \ln \left(\frac{[H_2O_2]_0[I^-]}{[I^-]_0[H_2O_2]} \right) &= (1[I^-]_0 - 3[H_2O_2]_0)k_2t \\ [H_2O_2] &= [H_2O_2]_0 - [I_3^-] \\ \frac{3}{1} &= \frac{[I^-]_0}{[I_3^-]_\infty} \\ [I^-] &= [I^-]_0 - 3[I_3^-] \end{aligned} \right\} \frac{\ln \left(\frac{[H_2O_2]_0[I^-]_0 - 3[I_3^-][H_2O_2]_0}{[I^-]_0([H_2O_2]_0 - [I_3^-])} \right)}{k_2([I^-]_0 - 3[H_2O_2]_0)} = t = \underline{15.5[s]}$$

17. La loi de vitesse pour la réaction



$$\frac{d[Cr(H_2O)_5SCN^{2+}]}{dt} = [Cr(H_2O)_6^{3+}][SCN^-] \left(k + \frac{k'}{[H^+]} + \frac{k''}{[H^+]^2} \right)$$

a) Suivant combien de mécanismes indépendants cette réaction se produit- elle ?

b) A 25 °C : $k = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k' = 7,2 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. A quel pH les contributions à la vitesse de réaction dues à ces termes sont-elles égales ?

c) Tracez sur un graphique les contributions approximatives à la vitesse de réaction dues à chacun des trois termes de la loi de vitesse en fonction de $[H^+]$. Supposez $[SCN^-]$ et $[Cr(H_2O)_3^{3+}]$ constants.

Solution

a) Pour cette réaction la loi cinétique comporte 3 constantes de vitesse, il y a donc 3 mécanismes indépendants comportant des protons compte tenu de leur présence dans l'équation générale. On peut supposer que le complexe hexahydraté de chrome est d'abord activé par protonation simple ou double avec ou sans substitution d'eau, puis soumis à une substitution

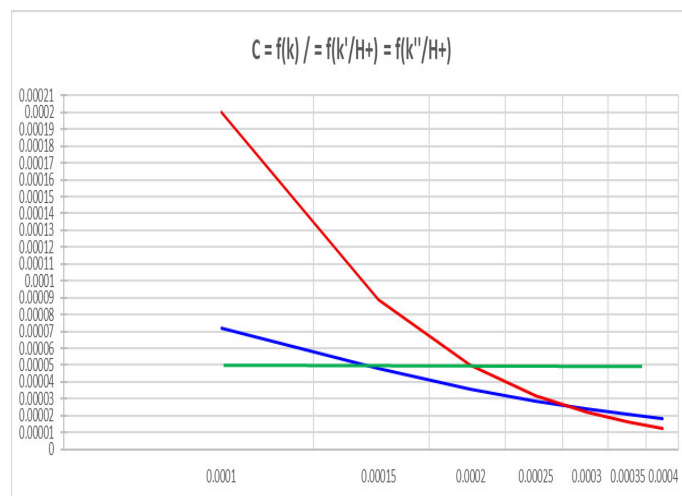
b) Pour que les termes en k et k' soient égaux, il faudrait que :

$$k = \frac{k'}{[H^+]} \Rightarrow [H^+] = \frac{k'}{k} = \frac{7,2 \cdot 10^{-9}}{1,9 \cdot 10^{-6}} M = 3,79 \cdot 10^{-3} M \Rightarrow pH = 2,42$$

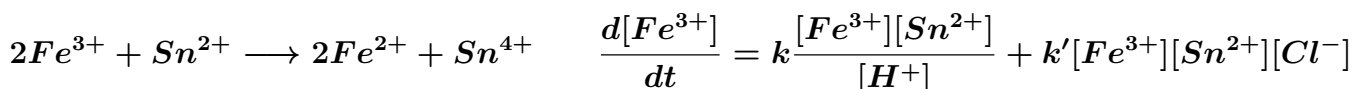
c) On considère que le thiocyanate et le complexe de chrome est constant. Pour simplifier, on pose alors que leur produit égale à l'unité. La concentration initiale du complexe en thiocyanate est nulle. Donc la réaction est d'ordre 0 par rapport à ces deux réactifs et dépend de 3 facteurs, constant, hyperbolique et en inverse du carré ;

$$\frac{d[Cr(H_2O)_5SCN^{2+}]}{dt} = \left(k + \frac{k'}{[H^+]} + \frac{k''}{[H^+]^2} \right) \Rightarrow$$

$$C = t \left(k + \frac{k'}{[H^+]} + \frac{k''}{[H^+]^2} \right) = \underset{A}{k} + \underset{B}{\frac{k'}{[H^+]}} + \underset{C}{\frac{k''}{[H^+]^2}}$$



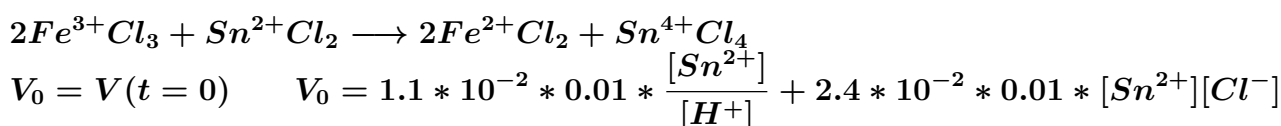
18. L'oxydation du chlorure stanneux par le chlorure ferrique en milieu $HClO_4$ aqueux est une réaction dont la loi de vitesse est complexe :



Sachant que $k = 1,1 \cdot 10^{-2} [s^{-1}]$ et $k' = 2,4 \cdot 10^{-2} [l^2 mol^{-2} s^{-1}]$, indiquez dans quelles conditions on peut songer à travailler pour ramener cette loi à une expression simple de pseudo-premier ordre. Admettez $[Fe^{3+}]_0 = 0,01 M$.

Solution

Afin de mieux visualiser les variables inconnues, reformulons l'équation de la réaction avec la présence du chlorure et récrivons l'équation de vitesse dans la condition initiale en introduisant les concentrations connues.

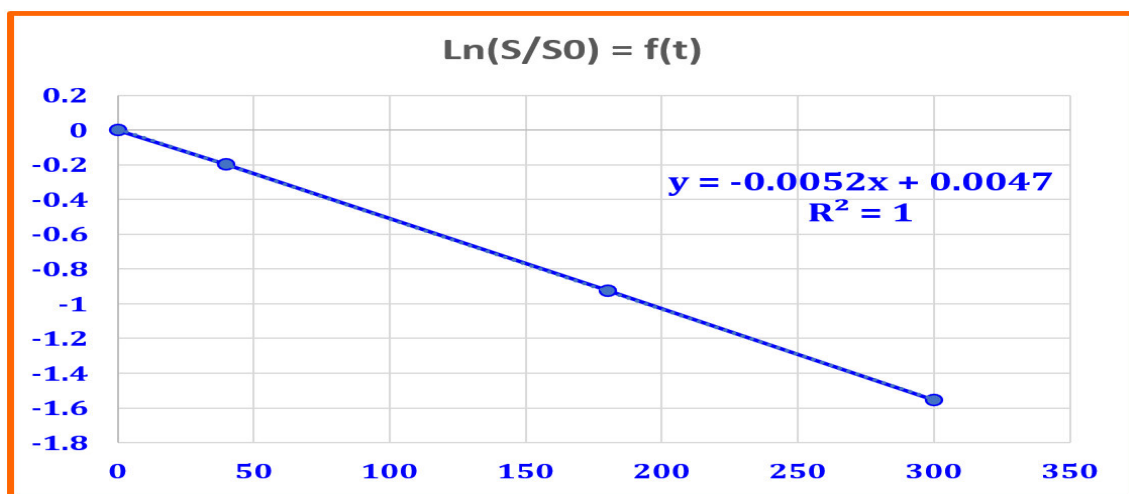


Solution

a)b)c) la réaction est d'ordre 3 et le catalyseur étant l'hydronium, il intervient dans la loi de vitesse, la catalyse est de type homogène. En établissant un mécanisme réactionnel, on peut admettre que le proton impliqué n'est effectivement pas proprement récupéré au cours de la réaction, même si ce dernier fait ne changeant rien au principe de la catalyse homogène, puisque sa concentration reste invariable et qu'il est indispensable à l'accélération de la réaction (confirmation expérimentale par marquage deutéré de l'acide et analyse RMN par exemple). Donc sa concentration ne change pas, seule l'eau est consommée. Afin de rendre l'équation indépendante de la concentration hydrique, on peut par exemple effectuer la réaction en solution suffisamment diluée de sorte que la variation de sa concentration puisse être considérée constante à moins de 5 % près, voire 1 %. Dans ce cas là la loi de vitesse se réduit à celle d'ordre 1.

d) On détermine la solution de l'éq. différentiel de pseudo ordre, reporte les valeurs dans un tableur et calcule la pente de la droite qui relie le logarithme des rapport de concentration au temps de réaction.

$$\int \frac{d[\text{saccharose}]}{[\text{saccharose}]} = \int k_{\text{pseudo-0}} dt \Rightarrow \ln \frac{[\text{saccharose}]}{[\text{saccharose}]_0} = k_{\text{pseudo-0}} t$$

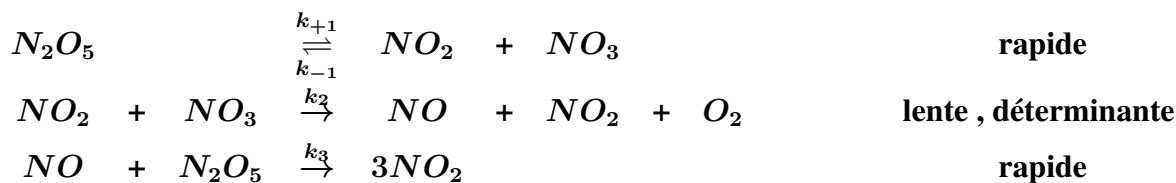


				$Sx^2=1/N*\Sigma(Xi-\bar{X})^2$		$COV(x,y)=1/N*\Sigma(Xi-\bar{X})(Yi-\bar{Y})$		$a = Sxy/Sx2 \Delta Yext/\Delta t$		
$Ln(C0/C) = kt$				$Sy^2=1/N*\Sigma(Yi-\bar{Y})^2$		-58.834		5.168E-03 5.182E-03		
Moy	Moy	41333.3	3.0662E-01					$S^2(Yi^{calc})=$		
173.3	-0.893	$\Sigma(Xi)^2$	$D=\Sigma(Yi-\bar{Y})^2$	$\Sigma Xi*Yi$	$\Sigma(Xi-\bar{X})(Yi-\bar{Y})$	$S^2=D/(N-1)$	$b= \bar{Y}-a \bar{X}$	$(Xi)^2 * S^2 / \Sigma(Xi)^2$		
t	Sucrose	$Ln(C_0/C)$	$k= Ln(C_0/C)/t$	124000	0.92	-6.41E+02	-1.77E+02	4.60E-01	-1.79	1.24E-06
0	8.52E-02	0.000						$Sa^2=S^2/\Sigma(Xi)^2$		Moy
40	6.98E-02	-0.199	1.745E-03	1600	4.8091E-01	-7.97E+00	-9.25E+01	3.71E-06		4.79E-08
180	3.38E-02	-0.925	1.878E-04	32400	1.0046E-03	-1.66E+02	-2.11E-01	S (a)		9.69E-07
300	1.80E-02	-1.555	6.000E-05	90000	4.3796E-01	-4.66E+02	-8.38E+01	1.9E-03		2.69E-06

Le calcul simple de la constante donnée par le rapport des valeurs extrêmes est conforme à la valeur donnée par l'auteur. La valeur de k par calcul statistique dévie très peu, mais l'incertitude est à nouveau grossièrement élevée.

$$\begin{cases} k_{\text{val.extr.}} = -\Delta \ln(S/S_0)/\Delta t = (Y_{300} - Y_0)/300 = 5.18 * 10^{-3} [mn^{-1}] \\ a_{\text{stat}} = 5.17 * 10^{-3} [mn^{-1}] \\ \text{rép. de l'auteur : } 5.18 * 10^{-3} [mn^{-1}] \end{cases}$$

20. Le mécanisme supposé de la réaction $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ est le suivant :



Montrez que globalement la réaction est de premier ordre par rapport à $[N_2O_5]$ Indications : admettre que la concentration des intermédiaires NO et NO₃ reste constante ($d[]/dt = 0$) et que les lois de vitesse des réactions élémentaires ci-dessus sont de premier ordre par rapport à tous les réactifs.

Solution

Posons les équations différentielles de vitesse formulées par rapport aux différents composés et mettons à zéro celle caractérisées par une variation de concentration nulle :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 (1) \quad \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_{+1}[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] + k_3[NO][N_2O_5] \\
 (2) \quad \frac{d[NO_3]}{dt} = k_{+1}[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] = 0 \quad \text{état stationnaire} \\
 (3) \quad \frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] = 0 \quad \text{état stationnaire}
 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 (2) \quad [NO_2][NO_3] = \frac{k_{+1}[N_2O_5]}{k_2 + k_{-1}} \\
 (3) \quad k_3[NO][N_2O_5] = k_2[NO_2][NO_3]
 \end{array} \right.$$

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} \stackrel{(3) \geq (1)}{=} k_{+1}[N_2O_5] + (k_2 - k_{-1})[NO_2][NO_3] \stackrel{(2) \geq (1)}{=} k_{+1}[N_2O_5] + \frac{k_{+1}(k_2 - k_{-1})}{k_2 + k_{-1}}[N_2O_5]$$

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = \frac{2k_{+1}k_2}{k_2 + k_{-1}}[N_2O_5] = k[N_2O_5] \quad \text{éq. de 1er ordre}$$

21. Un expérimentateur étudie la décomposition catalytique de H_2O_2 (catalyse par réactions compensatrices au moyen du couple rédox Br⁻/Br₂) et trouve les données suivantes à 25 °C :

temps	mn	0	15	30
[H ₂ O ₂]	M	1.55	0.60	0.23

Déterminez l'ordre de réaction à l'aide des formules établies au problème 11.

Solution

Rappel, les formules établies au problème 11 associent les fractions de réactifs transformés ou produit formés au délai de réaction que l'on a nommé tf. Les concentration données ici correspondent aux quantités actuelles de réactif à l'heure tf. On doit effectuer le calcul déterminant alors la fraction transformée dans les deux intervalles de temps pour lesquels on a mesuré ces concentrations. Connaissant ces fractions, le temps tf et la concentration initiale du peroxyde

d'oxygène, on peut calculer la constante de vitesse. La constance de sa valeur calculée pour les deux t_f pour un même ordre signifie que ce ordre caractérise la réaction spécifique.

fractions de réactifs transformés ou produit formés après t_f

délai de 15 min $f = (1.55-0.6)/1.55 = 0.613$

délai de 30 min $f = (1.55-0.23)/1.55 = 0.851$

reportons les équations définies de l'exercice 11 en mettant en évidence la relation entre la constante et les autres paramètres , la valeurs obtenues.

délai : t_f	ordre	k_0	k_1	k_2
[min]	fraction / taux de transformation	$\frac{f[H_2O_2]_0}{t_f}$	$\frac{-\ln(1-f)}{t_f}$	$\frac{f}{t_f(1-f)[H_2O_2]_0}$
15	0.6129	0.0633	<u>0.0632</u>	0.0681
30	0.8516	0.04396	<u>0.0635</u>	0.123

La constante est conservée pour la réaction d'ordre 1 à 0.5 % près. La réaction est bien d'ordre 1.
