Exercices Classiques — Chapitre 3 Cinétique chimique macroscopique

Table des matières

1	Dégradation photochimique de pesticides	2
2	Cinétique en phase gazeuse	7
3	Détermination d'un ordre partiel	11
4	Décomposition de la nitramide	17
5	Synthèse d'une cyanhydrine (d'après Centrale Supélec)	21
6	Complexation des ions chrome III par l'EDTA	26

1 Dégradation photochimique de pesticides

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (fondamentaux) Compétences visées :

- Modéliser un système chimique
- Établir une loi de vitesse
- Exploiter une loi de décroissance exponentielle

Enoncé

Le thiabendazole, le diazinon et le diméthoate sont des pesticides très utilisés dans l'agriculture en Côte d'Ivoire. Pour limiter la pollution des eaux naturelles par ces composés, des processus de dégradation par voie photochimique ont été étudiés notamment dans la thèse de Donafologo SORO (2012). L'étude cinétique de la photolyse de ces trois polluants a été menée à $\lambda=254$ nm, à 25 °C. Le processus de dégradation de chaque pesticide suit une cinétique d'ordre apparent 1, dont la constante de vitesse à 25 °C est donnée ci-dessous.

	$k_{\rm app}~({\rm min}^{-1})$
thiabendazole	$2.0 \cdot 10^{-3}$
diazinon	$9.4 \cdot 10^{-3}$
diméthoate	$6,9 \cdot 10^{-2}$

- 1. Établir l'équation horaire $\frac{c}{c_0} = f(t)$, où c_0 et c sont respectivement les concentrations du pesticide à l'instant t = 0 et à l'instant t.
- 2. Compléter le script Python ci-après, permettant de tracer la courbe $\frac{c}{c_0} = f(t)$.

```
import numpy as np
  import matplotlib.pyplot as plt
2
  kapp1,kapp2,kapp3 = ......
  t = np.linspace(0,400,50)
  c_sur_c0_1 = .......
  c_sur_c0_2 = ......
  c_sur_c0_3 = ......
10
  plt.plot(....)
11
  plt.plot(....)
 plt.plot(....)
13
 plt.title('Tracé de $c/c_0=f(t)$')
  plt.xlabel(....)
  plt.ylabel(....)
```

```
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```

3. Déterminer graphiquement, puis par le calcul, le temps de demi-vie de chaque pesticide. Commenter.

Corrigé

1. Le processus de dégradation photochimique de chaque polluant suit une cinétique d'ordre apparent 1, la loi de vitesse peut donc s'écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = k_{\rm app}c$$

en notant c la concentration du pesticide à l'instant t.

On sépare les variables et on intègre :

$$\frac{dc}{c} = -k_{\rm app}dt \quad \Rightarrow \quad \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k_{\rm app} \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_{\rm app}t \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{c}{c_0} = e^{-k_{\rm app}t}}.$$

2. Le script complété est fourni ci-dessous.

```
import numpy as np
   import matplotlib.pyplot as plt
2
    # Valeurs des constantes de vitesse
4
   kapp1, kapp2, kapp3 = 2e-3, 9.4e-3, 6.9e-2
5
   t = np.linspace(0,400,50)
                                # Tableau des abscisses
   c_sur_c0_1 = np.exp(-kapp1*t) # Ordonnées pour chaque pesticide
   c_{sur_c0_2} = np.exp(-kapp2*t)
9
   c_{sur_c0_3} = np.exp(-kapp3*t)
10
11
   plt.plot(t, c_sur_c0_1, label='thiabendazole') # Tracé de chaque courbe
12
  plt.plot(t, c_sur_c0_2, label='diazinon')
   plt.plot(t, c_sur_c0_3, label='diméthoate')
15
   plt.title('Tracé de $c/c_0=f(t)$')
16
 plt.xlabel('t (s)') # Légende axe des abscisses
plt.ylabel('$c/c_0$') # Légende axe des ordonnées
  plt.legend()
  plt.grid()
  plt.show()
```

3. Par définition, le temps de demi-vie du pesticide est la durée au bout de laquelle la concentration du pesticide est égale à la moitié de sa valeur initiale. On a donc $\frac{c(t_{1/2})}{c_0} = 0.5$.

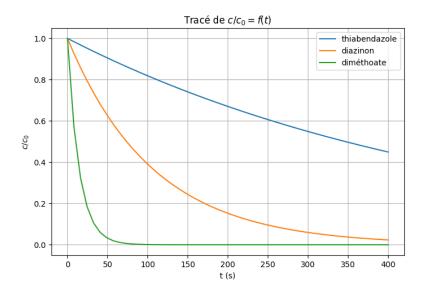


FIGURE 1 -

On lit graphiquement les temps de demi-vie suivants.

	$t_{1/2}$ (min)lecture graphique	$t_{1/2}$ (min)calcul
thiabendazole	$3.5 \cdot 10^2$	$3.5 \cdot 10^2$
diazinon	70	74
diméthoate	10	10

En utilisant l'équation horaire :

$$\frac{c(t_{1/2})}{c_0} = \frac{1}{2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{2} = e^{-k_{\rm app}t_{1/2}} \quad \Leftrightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\rm app}}.$$

Les valeurs calculées ont été reportées dans le tableau ci-dessus et sont en adéquation avec celles lues graphiquement.

Point Méthode

Établir une équation horaire à partir d'une loi de vitesse

1. **Identifier l'ordre de la réaction** : utiliser l'énoncé ou une étude expérimentale pour écrire la loi de vitesse sous forme différentielle :

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

où n est l'ordre, C(t) la concentration à l'instant t et k la constante de vitesse.

2. **Séparer les variables** pour isoler les termes contenant *C* d'un côté, *t* de l'autre :

$$\frac{dC}{C^n} = -k \, dt$$

3. **Intégrer de** t = 0 à t et de C_0 à C(t) en fonction de l'ordre n:

— **Ordre 1**:
$$\int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt$$

- Ordre 0:
$$\int_{C_0}^{C(t)} dC = -k \int_0^t dt$$

- Ordre 2:
$$\int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C^2} = -k \int_0^t dt$$

4. **Exprimer** C(t) sous forme explicite (équation horaire) :

— Ordre 1 :
$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

— Ordre
$$0 : C(t) = C_0 - kt$$

- Ordre 2 :
$$C(t) = \frac{C_0}{1 + kC_0t}$$

5. Si demandé, exprimer la concentration réduite $C(t)/C_0$:

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-kt} \quad \text{(ordre 1)}$$

6. **Vérifier les unités** et **interpréter physiquement** : décroissance, asymptote, demivie, etc.

- Confondre loi de vitesse et équation horaire : écrire directement $c(t) = e^{-kt}$ sans justifier ni intégrer la loi différentielle.
- **Oublier de séparer les variables** : ne pas écrire $\frac{dc}{c} = -k dt$ ou mal manipuler les intégrales.
- **Utiliser une mauvaise base de logarithme** : confondre ln (logarithme népérien) avec log (logarithme décimal).
- Ne pas vérifier les unités de k ou de $t_{1/2}$: par exemple, exprimer $t_{1/2}$ en secondes alors que k est en min⁻¹.
- Inverser les axes dans les tracés graphiques : tracer t = f(c) au lieu de c = f(t) ou ln(c) au lieu de $ln(c/c_0)$.
- **Oublier d'utiliser** c/c_0 : tracer c(t) sans normaliser par c_0 alors que l'expression e^{-kt} suppose cette réduction.
- **Mal interpréter la demi-vie** : croire que $t_{1/2}$ dépend de c_0 pour une cinétique d'ordre 1.
- Erreur de calcul sur $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$: oublier $\ln 2 \approx 0.693$ ou mal convertir les puissances de 10.

2 Cinétique en phase gazeuse

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application intermédiaire) Compétences visées :

- Exprimer les pressions partielles à partir de la stœchiométrie de la réaction.
- **Déterminer une pression totale** à partir de la somme des pressions partielles des gaz présents.
- Traduire une évolution chimique en grandeurs physiques mesurables (pression, temps, température).

Enoncé

L'acide hypofluoreux HOF gazeux, très instable, se décompose à température ambiante selon l'équation :

$$HOF_{(g)} \longrightarrow HF_{(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à HOF. Le temps de demi-réaction est égal à 30 min à 25 °C.

On introduit de l'acide hypofluoreux gazeux dans un récipient indéformable de volume V=1 L maintenu à 25 °C. La pression initiale est égale à 0.100 bar.

- 1. Déterminer la pression partielle en HOF dans le récipient à la date $t=45\,\mathrm{min}$.
- 2. Déterminer la pression totale dans le récipient à la même date.

Corrigé

On établit au préalable un tableau d'avancement de la transformation :

	HOF _(g)	HF _(g)	$\frac{1}{2}$ O _{2(g)}
$\dot{A} t = 0$	n_0	0	0
Àt	$n_0 - \xi$	ξ	$\frac{1}{2}\xi$

1. La concentration en HOF suit la loi de vitesse suivante :

$$-\frac{d[HOF]}{dt} = k[HOF].$$

On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{[\text{HOF}]_0}^{[\text{HOF}]} \frac{d[\text{HOF}]}{[\text{HOF}]} = -\int_0^t k \, dt \quad \Rightarrow \quad [\text{HOF}] = [\text{HOF}]_0 \, e^{-kt}.$$

La constante de vitesse *k* est reliée au temps de demi-réaction par :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \Rightarrow \quad [\text{HOF}] = [\text{HOF}]_0 \exp\left(-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}}\right).$$

La loi des gaz parfaits appliquée à HOF donne :

$$[\text{HOF}] = \frac{P_{\text{HOF}}}{RT} \quad \text{et} \quad [\text{HOF}]_0 = \frac{P_0}{RT} \quad \Rightarrow \quad P_{\text{HOF}} = P_0 \exp\left(-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}}\right).$$

À la date $t = 45 \, \text{min}$:

$$P_{\text{HOF}} = 3.54 \times 10^{-2} \, \text{bar}.$$

2. On peut relier la pression totale dans le récipient à la pression partielle en HOF. À une date *t* quelconque :

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot,gaz}} \cdot RT}{V} = \frac{(n_0 + \xi + \frac{1}{2}\xi) RT}{V} = \frac{\left(\frac{3}{2}n_0 - \frac{1}{2}(n_0 - \xi)\right) RT}{V}.$$

Donc:

$$P_{\text{tot}} = \frac{3}{2}P_0 - \frac{1}{2}P_{\text{HOF}}.$$

À la date $t = 45 \,\mathrm{min}$:

$$P_{\text{tot}} = 1.32 \cdot 10^{-1} \text{ bar}.$$

Point Méthode

Étudier une cinétique en phase gazeuse

- 1. Établir l'équation de la réaction et un tableau d'avancement
 - Identifier les espèces gazeuses impliquées.
 - Poser un tableau d'avancement $n_i(t)$ et calculer $n_{tot}(t)$.
- 2. Exprimer la loi de vitesse
 - Utiliser la loi de vitesse imposée (souvent d'ordre 1) :

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -k[\mathbf{A}]^n$$

- Pour une cinétique d'ordre $1 : [A] = [A]_0 e^{-kt}$.
- 3. Relier concentration et pression
 - Loi des gaz parfaits : $[gaz] = \frac{P_{gaz}}{RT}$.
 - On peut donc écrire : $P(t) = P_0 e^{-kt}$ pour un gaz seul dans le récipient.
- 4. Utiliser le temps de demi-réaction si donné
 - Pour une réaction d'ordre 1 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \Rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

- 5. Calculer la pression partielle à une date t
 - Par décroissance exponentielle : $P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}}t\right)$.
- 6. Déterminer la pression totale
 - Utiliser la stœchiométrie de la réaction pour exprimer $n_{tot}(t)$.
 - Appliquer $P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}(t)RT}{V}$.
- 7. Vérifier la cohérence des résultats
 - Vérifier les ordres de grandeur.
 - Contrôler que $P_{\text{tot}} > P_{\text{partielle}}$.

Astuce : pour une réaction de type $A \rightarrow B + C$, la pression totale peut souvent s'écrire sous forme :

$$P_{\text{tot}}(t) = P_0 + \Delta n \cdot (P_0 - P_A(t))$$
 avec $\Delta n = n_{\text{gaz produits}} - n_{\text{gaz réactifs}}$.

- **Oublier la stœchiométrie** dans le lien entre pression totale et avancement : ne pas tenir compte du facteur $\frac{1}{2}$ ou de la variation du nombre de moles totales.
- Confondre pression partielle et pression totale : utiliser P_0 comme si c'était toujours la pression de l'espèce qui se décompose.
- **Négliger le lien entre pression et concentration** : oublier que $[gaz] = \frac{P_{gaz}}{RT}$ dans un gaz parfait.
- Appliquer à tort une loi de décroissance exponentielle : utiliser $P(t) = P_0 e^{-kt}$ pour une réaction qui n'est pas d'ordre 1.
- Utiliser $t_{1/2}$ sans préciser l'ordre : écrire $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (ordre 2) au lieu de $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (ordre 1).
- Mal manipuler les logarithmes ou exponentielles : erreurs dans les calculs de e^{-kt} , de ln 2, ou inversions de formules.
- **Oublier les unités** : ne pas convertir les temps en secondes ou les pressions en bar ou Pa de manière cohérente.
- Ne pas vérifier la cohérence physique des résultats : obtenir une pression négative, une concentration croissante ou une pression totale inférieure à la pression partielle.

3 Détermination d'un ordre partiel

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application intermédiaire) Compétences visées :

- Identifier expérimentalement la dépendance de la vitesse à la concentration d'un réactif.
- Utiliser une représentation graphique pour interpréter des données cinétiques.
- Déterminer la vitesse instantanée à partir d'une courbe [G] = f(t).
- Modéliser une réaction par une loi de vitesse empirique de type : $v = k[G]^{\gamma}$.
- Relier observation expérimentale et modélisation mathématique.

Enoncé

La dégradation du méthyl- β -D-glucopyranoside (noté G) en milieu basique en présence de dioxygène suit une loi de vitesse de la forme :

$$v = -\frac{\mathrm{d}[G]}{\mathrm{d}t} = k[O_2]^{\alpha}[HO^{-}]^{\beta}[G]^{\gamma}.$$

On réalise une expérience à $120\,^{\circ}$ C en maintenant la pression partielle en dioxygène constante P=3 bar, avec les conditions initiales suivantes :

$$[G]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{et} \quad [HO^-]_0 = 1.25 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

On détermine la vitesse de réaction et la concentration en G à différentes dates. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

$10^3 \times [G] \; (\text{mol} \cdot L^{-1})$	10,0	9,25	8,75	8,27	7,75	7,16	6,49	5,98
$10^3 \times v \; (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	9,62	9,28	8,74	8,34	7,76	7,22	6,64	5,82

- 1. Comment peut-on déterminer la vitesse de réaction à la date t, si l'on dispose de la courbe [G] = f(t)?
- 2. Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à G, supposé entier.

Corrigé

1. Par définition,

$$v = -\frac{d[G]}{dt}$$
.

Si l'on dispose de la courbe [G] = f(t), la valeur de la vitesse de réaction à une date t est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à cette date.

2. La pression partielle en dioxygène est maintenue constante au cours de l'expérience, donc $[O_2]$ = cte.

De plus, les ions hydroxyde sont introduits en large excès par rapport à G, donc leur concentration reste constante : $[HO^-] \gg [G]$. Il s'agit de la méthode de **dégénerescence de l'ordre**. On peut donc écrire la loi de vitesse sous la forme :

$$v = k_{\mathrm{app}}[\mathsf{G}]^{\alpha}$$
 où $k_{\mathrm{app}} = k[\mathsf{O}_2]^{\beta}[\mathsf{HO}^-]^{\gamma}.$

Pour déterminer l'ordre partiel α par rapport à G, on linéarise la loi :

$$ln v = \alpha \ln[G] + \ln k_{app}.$$

On trace donc $\ln v = f(\ln[G])$, ce qui donne une droite de pente α . Les données expérimentales sont alors transformées comme suit :

Une régression linéaire donne la droite :

$$\ln v = 0.9713 \ln[G] - 0.1420.$$

En supposant que l'ordre est un entier, on en déduit : $\alpha = 1$.

Une analyse rigoureuse d'une régression linéaire ne se limite pas à tracer une droite : elle exige de vérifier la significativité des résultats, la qualité de l'ajustement, et la validité des hypothèses statistiques.

Si vous souhaitez approfondir l'analyse de la régression linéaire avec des outils avancés de statistique, il est possible d'utiliser un code python avec la bibliothèque statsmodels permettant une analyse statistique avancée :

```
import numpy as np
1
   import matplotlib.pyplot as plt
   import statsmodels.api as sm
3
    # === Données expérimentales ===
5
   ln_G = np.array([-4.61, -4.68, -4.74, -4.80, -4.86, -4.94, -5.04, -5.12])
6
   ln_v = np.array([-4.64, -4.68, -4.74, -4.79, -4.86, -4.93, -5.01, -5.15])
7
8
    # === Régression linéaire avec statsmodels ===
   X = sm.add\_constant(ln_G)
10
   model = sm.OLS(ln_v, X)
11
   fit = model.fit()
12
13
   # === Résidus et prédictions ===
14
```

```
ln_v_pred = fit.predict(X)
    residus = ln_v - ln_v_pred
16
    conf_int = fit.conf_int()
17
18
    # === Affichage texte des résultats avancés ===
19
    print("\n--- Résultats avancés de la régression ---")
20
    print(f"Pente (alpha) : \{fit.params[1]:.4f\} + \{fit.bse[1]:.4f\}")
21
    print(f"Ordonnée à l'origine (ln k_app) : {fit.params[0]:.4f} ± {fit.bse[0]:.4f}")
22
   print(f"Intervalle de confiance à 95% pour la pente : [{conf_int[1,0]:.4f}, {conf_int[1,1]:.4f}]"
23
    print(f"Intervalle de confiance à 95% pour l'intercept : [{conf_int[0,0]:.4f}, {conf_int[0,1]:.4f}
24
   print(f"R2 : {fit.rsquared:.4f}")
25
   print(f"Statistique F : {fit.fvalue:.2f}")
26
    print(f"p-value de la pente : {fit.pvalues[1]:.4e}")
27
    print(f"Durbin-Watson : {sm.stats.stattools.durbin_watson(fit.resid):.4f}")
28
29
    # === Tracé combiné : régression et résidus ===
30
    plt.figure(figsize=(12, 6))
31
32
    # Sous-figure 1 : droite de régression
33
   plt.subplot(1, 2, 1)
34
   plt.scatter(ln_G, ln_v, label="Données expérimentales", color='blue')
35
   plt.plot(ln_G, ln_v_pred, color='red', linewidth=2,
36
    label=fr"\$\ln v = \{fit.params[1]:.2f\} \ \ln[G] \ \{fit.params[0]:+.2f\}\$")
   plt.xlabel(r"$\ln [\mathrm{G}]$")
    plt.ylabel(r"$\ln v$")
39
   plt.title("Régression linéaire")
    plt.grid(True)
41
   plt.legend()
42
43
    # Sous-figure 2 : résidus
44
45
    plt.subplot(1, 2, 2)
   plt.axhline(0, color='black', linestyle='--', linewidth=1)
46
    plt.scatter(ln_G, residus, color='purple')
47
   plt.xlabel(r"$\ln [\mathrm{G}]$")
48
   plt.ylabel("Résidu")
49
   plt.title("Analyse des résidus")
50
   plt.grid(True)
51
52
   plt.tight_layout()
53
   plt.show()
54
```

Le script permet d'afficher les valeurs expérimentales avec la droite de régression et l'équation de la droite de régression. Dans la console, les informations sur la régression linéaire apparaissent :

```
--- Résultats avancés de la régression --- Pente (alpha) : 0.9762 \pm 0.0459 Ordonnée à l'origine (ln k_app) : -0.1165 \pm 0.2229
```

Intervalle de confiance à 95% pour la pente : [0.8638, 1.0886] Intervalle de confiance à 95% pour l'intercept : [-0.6619, 0.4289]

 $R^2 : 0.9869$

Statistique F: 451.56

p-value de la pente : 7.0812e-07

Durbin-Watson: 1.8873

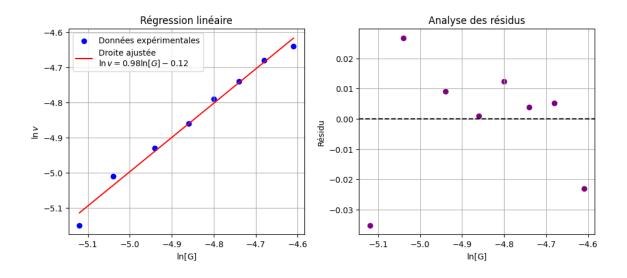


FIGURE 2 -

A noter que les points sur le graphe des résidus doivent être aléatoirement disposés (on ne doit pas distinguer de tendance).

>_ Coin du hacker

Outil avancé de régression linéaire. La bibliothèque statsmodels est une extension puissante de Python permettant d'ajuster des modèles statistiques (moindres carrés, modèles linéaires généralisés, etc.) et d'obtenir des analyses détaillées. Elle est particulièrement utile pour valider la pertinence d'un modèle linéaire sur des données expérimentales.

Interprétation des résultats Voici les principales sorties du modèle de régression :

- **Pente estimée** : correspond au coefficient directeur du modèle.
- **Erreur-type** : incertitude-type associée à chaque paramètre estimé.
- **Intervalle de confiance à 95** % : fourchette de valeurs plausibles pour le paramètre (hypothèse normale).
- R² : coefficient de détermination; évalue la qualité de l'ajustement (proportion de variance expliquée).
- **p-value** : test d'hypothèse pour la pente (valeur < 0,05 => pente significativement non nulle).
- **Statistique F**: test global du modèle (comparaison avec un modèle constant).
- **Durbin-Watson** : détecte une éventuelle corrélation des résidus (idéal vers 2).

🔑 Point Méthode

Méthode différentielle

- 1. Dérivation de [A](t). Plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre à partir des données et des outils numériques : dérivation graphique, dérivation d'un ajustement lissé (après modélisation).
- 2. On trace $\ln v(t)$ en fonction de $\ln[A](t)$.
- 3. Si la loi est de type $v(t) = k [A]^m$, le tracé (ou la modélisation numérique) donne une droite de pente m (ordre partiel apparent) et d'ordonnée à l'origine $\ln k$:

$$lnv = lnk + m \cdot ln[A]$$

- **Utilisation de données expérimentales trop espacées** : pour approximer la dérivée $\frac{d[A]}{dt}$, il faut des données suffisamment rapprochées; sinon, l'approximation par différence finie devient très imprécise.
- **Erreur sur le signe de la dérivée** : ne pas oublier que $\frac{d[A]}{dt} < 0$ pour un réactif qui disparaît ; un oubli du signe peut fausser l'ajustement.
- Non-linéarité masquée par le bruit expérimental : la méthode est très sensible aux incertitudes expérimentales; les fluctuations masquent souvent les ordres réels.
- **Hypothèse erronée de l'ordre partiel** : certains essaient de vérifier un ordre n en traçant $\ln(d[A]/dt)$ en fonction de $\ln[A]$, sans vérifier que la réaction est élémentaire ou que les conditions le permettent.
- **Manque d'analyse graphique critique** : certains étudiants concluent trop vite à la linéarité d'un graphe sans analyse statistique (coefficient de corrélation, résidus...).
- Erreur dans l'interprétation des graphes log-log : croire qu'une pente proche de *n* valide directement un ordre *n* sans précaution sur la plage de données utilisée.
- Confusion entre méthode différentielle et méthode des vitesses initiales : les deux ont des logiques différentes ; la première repose sur d[A]/dt en tout point, la seconde uniquement sur t=0.
- Oublis de l'influence de conditions expérimentales : température, agitation, impuretés peuvent modifier la cinétique sans qu'on s'en rende compte, faussant la courbe d[A]/dt.
- **Mauvaise estimation de la pente locale** : erreur fréquente lorsqu'on estime $\frac{d[A]}{dt}$ à partir d'un graphe, surtout à main levée, sans régression locale ou interpolation spline.

4 Décomposition de la nitramide

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application intermédiaire) Compétences visées :

- Exploiter une loi de vitesse donnée pour vérifier la cohérence des données expérimentales.
- Maîtriser l'écriture d'une loi de vitesse d'ordre 1 et son intégration (méthode intégrale).
- Relier l'avancement chimique à une grandeur mesurée expérimentalement (volume de gaz).
- Modéliser l'évolution cinétique par une fonction affine dans un repère adapté.
- Extraire une constante de vitesse à partir d'un ajustement linéaire.
- Calculer une énergie d'activation à partir d'une pente expérimentale.
- Savoir justifier expérimentalement l'ordre d'une réaction et l'influence d'un pH constant.

Enoncé

La réaction de décomposition de la nitramide en solution aqueuse, d'équation :

$$NO_2NH_{2(aq)} \longrightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(l)}$$

admet une loi de vitesse de la forme :

$$v = k \times \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Elle est supposée totale.

On étudie la cinétique de la réaction à la température T, en partant d'une solution de nitramide tamponnée, en mesurant le volume de gaz N_2O – insoluble dans l'eau – libéré au cours du temps sous une pression constante P=1 bar. Les résultats obtenus sont les suivants :

t (min)	0	5	10	15	20	25
V (mL)	0	3,35	6,13	8,45	10,4	12,0

Au bout d'un temps très long, le volume se stabilise à la valeur $V_{\infty}=20.0\,\mathrm{mL}$.

- 1. Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec la loi de vitesse proposée.
- 2. En déduire la valeur de $\frac{k}{[H_3O^+]}$ à la température T.
- 3. Des expériences à différentes températures permettent de tracer le graphe $\ln(k)$ en fonction de $\frac{1}{T}$:

C'est une droite de pente $-1.3 \cdot 10^4$ K. Quelle grandeur peut-on en déduire? La calculer.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8.314 \,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Corrigé

1. La solution de nitramide est tamponnée, donc $[H_3O^+]$ est constant. On peut noter $k' = \frac{k}{[H_3O^+]}$, d'où la loi de vitesse :

$$v = k'[\text{NO}_2\text{NH}_2] \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{dt} = k'[\text{NO}_2\text{NH}_2]$$

Intégration par séparation des variables :

$$\int_{[NO_2NH_2]_0}^{[NO_2NH_2]} \frac{d[NO_2NH_2]}{[NO_2NH_2]} = -k' \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[NO_2NH_2]}{[NO_2NH_2]_0}\right) = -k't$$

On relie [NO₂NH₂] à *V* grâce au tableau d'avancement :

mol	$NO_2NH_{2(aq)}$	$N_2O_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$
a t = 0	n_0	0	excès
à t	$n_0 - \xi$	ξ	excès

En supposant N₂O gaz parfait, $V = \frac{\xi RT}{P}$ et $V_{\infty} = \frac{n_0 RT}{P}$.

D'où:

$$\frac{V_{\infty} - V}{V_{\infty}} = \frac{n_0 - \xi}{n_0} = \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{NO}_2\text{NH}_2]_0} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_{\infty} - V}{V_{\infty}}\right) = -k't$$

Tracé de $\ln\left(\frac{V_{\infty}-V}{V_{\infty}}\right)$ en fonction de t :

t (min)	0	5	10	15	20	25
$\ln\left(\frac{V_{\infty}-V}{V_{\infty}}\right)$	0	-0,183	-0,366	-0,549	-0,734	-0,916

Représentation graphique à la main ou par régression : droite de pente $-1.83 \cdot 10^{-2}$ min $^{-1}$ à l'origine.

Le modèle est donc compatible avec une réaction d'ordre 1. \Rightarrow *Méthode 2.8*

2. La pente est à $-k' = -3.67 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, donc :

$$\frac{k}{[H_3O^+]} = 3,67 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

3. Loi d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

La courbe ln(k) en fonction de 1/T est une droite de pente $-\frac{E_a}{R} = -1.3 \cdot 10^4$ K.

D'où:

$$E_a = 1.1 \cdot 10^5 \,\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

 \Rightarrow Méthode 2.4

Point Méthode

Méthode intégrale — **Détermination d'une loi de vitesse** La méthode intégrale permet de déterminer l'ordre d'une réaction à partir de l'évolution d'une concentration mesurable. Elle repose sur l'intégration de la loi de vitesse, puis la vérification expérimentale de la forme fonctionnelle obtenue.

- 1. Écrire la loi de vitesse sous forme $v = \frac{d\xi}{dt} = f(C)$ où C est une concentration mesurable (souvent celle du réactif limitant).
- 2. **Émettre une hypothèse sur l'ordre** de la réaction (0, 1, ou 2 le plus souvent) par rapport à *C*.
- 3. Intégrer l'équation différentielle correspondante en séparant les variables :

— Ordre
$$0: v = k \Rightarrow C(t) = C_0 - kt$$

— Ordre 1:
$$v = kC \Rightarrow \ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -kt$$

- Ordre 2:
$$v = kC^2 \Rightarrow \frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + kt$$

- 4. **Tracer expérimentalement** la forme fonctionnelle correspondant à chaque cas :
 - C(t) en fonction de t pour ordre 0,
 - ln(C(t)) en fonction de t pour ordre 1,
 - -1/C(t) en fonction de t pour ordre 2.
- 5. **Vérifier laquelle des courbes est affine** (droite) : c'est l'ordre de la réaction.
- 6. **En déduire la constante de vitesse** *k* : elle est liée à la pente de la droite obtenue.

- Confondre ordre de réaction et coefficient stœchiométrique dans l'équation bilan.
- Oublier que l'ordre se teste empiriquement : il ne découle pas de la seule équationbilan.
- Mal poser la variable intégrée (utiliser C au lieu de ξ ou inversement) dans l'équation différentielle.
- Oublier de séparer les variables avant d'intégrer.
- Ne pas respecter les bornes d'intégration (surtout à t = 0) dans le raisonnement.
- Confondre les expressions intégrées : par exemple écrire $ln(C_0 kt)$ au lieu de $ln(C/C_0)$.
- Ne pas vérifier la linéarité sur le bon graphe (ou négliger la linéarité au profit d'une tendance visuelle).
- Ne pas vérifier la cohérence des unités de *k* une fois le modèle fixé.
- Utiliser une concentration calculée à partir d'un volume de gaz sans justification rigoureuse (relation gaz parfaits mal appliquée).
- Conclure un ordre à partir d'un seul point ou d'une estimation brute sans tracer ni analyse graphique.

5 Synthèse d'une cyanhydrine (d'après Centrale Supélec)

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application intermédiaire) Compétences visées :

- **Déterminer les ordres partiels** par la méthode des vitesses initiales ou des temps de demi-réaction.
- **Mettre en œuvre une stratégie expérimentale** pour déterminer l'ordre d'une réaction (excès, rapport stœchiométrique, etc.).
- **Déterminer une constante de vitesse** à partir d'une loi de vitesse et de données expérimentales.
- Mobiliser les outils mathématiques pour intégrer une équation différentielle de vitesse.

Enoncé

On étudie la cinétique de la réaction entre l'acide cyanhydrique HCN et le propanal CH₃CH₂CHO (noté RCHO par la suite), pour conduire à un composé organique appelé cyanhydrine. L'équation de la réaction est donnée ci-dessous :

$$CH_3CH_2CHO + HCN \longrightarrow CH_3CH_2CH(OH)CN$$

La réaction est effectuée à 25 °C en maintenant le pH constant et égal à 4,2.

Six expériences ont été réalisées, pour des valeurs différentes des concentrations initiales en acide cyanhydrique et en propanal. La concentration initiale en acide cyanhydrique HCN est notée c_0 et la concentration initiale en propanal est notée c_1 . Pour chaque expérience, on a mesuré le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Expérience n°	$[HCN]_0 (mol.L^{-1})$	$[RCHO]_0 (mol.L^{-1})$	$t_{1/2}(s)$
1	0,20	0,20	950
2	0,20	0,01	660
3	0,10	0,10	1900
4	0,05	0,05	3800
5	0,10	0,005	1320
6	0,10	0,001	1320

On note α et β les ordres partiels respectifs de la réaction par rapport à HCN et au propanal. La vitesse de la réaction admet donc une expression de la forme :

$$v = k_{\text{obs}}[\text{HCN}]^{\alpha}[\text{RCHO}]^{\beta}$$

où $k_{\rm obs}$ est la constante de vitesse observée dans les conditions expérimentales précisées cidessus.

- 1. Parmi les six expériences réalisées, lesquelles permettent de déterminer l'ordre global de la réaction? Justifier.
- 2. Montrer que l'ordre global de la réaction est égal à 2.
- 3. Dans quelles conditions expérimentales doit-on se placer pour déterminer séparément la valeur de l'un des ordres partiels, α ou β ? Expliquer brièvement pourquoi.
- 4. Montrer qu'à partir de certains résultats du tableau, on peut déterminer les valeurs de α et β . Montrer que $\alpha = \beta = 1$.
- 5. Déterminer la valeur de la constante de vitesse $k_{\rm obs}$ à 25 °C.

Corrigé

1. On constate que dans les expériences n° 1, 3 et 4, les concentrations initiales des deux réactifs sont égales. Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques dans ces expériences, et à chaque instant : [HCN] = [RCHO]. La vitesse de la réaction s'écrit donc :

$$v = k_{\text{obs}} \cdot [\text{HCN}]^{\alpha} \cdot [\text{RCHO}]^{\beta}$$

Dans ces conditions:

$$v = k_{\text{obs}} \cdot [\text{HCN}]^{\alpha + \beta}$$

La loi de vitesse devient donc une loi d'ordre global, que l'on peut déterminer avec les méthodes classiques.

2. Dans l'hypothèse d'un ordre global égal à 2 :

$$-\frac{d[HCN]}{dt} = k_{obs} \cdot [HCN]^2$$

On sépare les variables :

$$\int_{c_0}^{c} \frac{\mathrm{d[HCN]}}{[HCN]^2} = -k_{\text{obs}} \cdot \int_{0}^{t} \mathrm{d}t$$

Ce qui donne :

$$\frac{1}{|\text{HCN}|} - \frac{1}{c_0} = k_{\text{obs}} \cdot t$$

À la date $t_{1/2}$, [HCN] = $\frac{c_0}{2}$, donc :

$$\frac{1}{c_0/2} - \frac{1}{c_0} = k_{\text{obs}} \cdot t_{1/2} \Rightarrow k_{\text{obs}} = \frac{1}{t_{1/2} \cdot c_0}$$

Calculons k_{obs} pour les expériences 1, 3 et 4 :

$c_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,20	0,10	0,05
$k_{\text{obs}} \left(\mathbf{L} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{s}^{-1} \right)$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$

Cette constance valide bien l'hypothèse d'un ordre global égal à 2.

- 3. Pour déterminer séparément α et β , on introduit l'un des deux réactifs en large excès par rapport à l'autre. Sa concentration variera alors très peu au cours de la transformation : il devient un pseudo-constante, et on peut déterminer l'ordre partiel de l'autre réactif.
- 4. On constate que dans les expériences n° 5 et 6, l'acide cyanhydrique est en large excès par rapport au propanal. Ainsi :

$$[HCN] \approx [HCN]_0$$
 et $v = -\frac{d[RCHO]}{dt} = k_{obs} \cdot [HCN]_0^{\alpha} \cdot [RCHO]^{\beta}$

Or, dans ces deux expériences, le temps de demi-réaction est identique bien que la concentration initiale en propanal varie. Cela signifie que la vitesse ne dépend pas de [RCHO], donc :

$$\beta = 1$$

Et comme l'ordre global est 2, il vient :

$$\alpha = 1 \quad \Rightarrow \boxed{\alpha = \beta = 1}$$

5. En utilisant la formule :

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{t_{1/2} \cdot c_0}$$

On trouve pour toutes les expériences cohérentes :

$$k_{\rm obs} = 5.3 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$$

Point Méthode

déterminer une expression analytique du temps de demi-réaction à partir de la loi de vitesse, selon l'ordre global de la réaction.

1. Écrire la loi de vitesse sous forme différentielle :

$$v(t) = -\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k[A]^n$$

où n est l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce A.

2. Séparer les variables :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{[A]^n} = -k\,\mathrm{d}t$$

3. Intégrer entre les bornes :

$$\int_{[A]_0}^{[A](t_{1/2})} \frac{\mathrm{d}[A]}{[A]^n} = -k \int_0^{t_{1/2}} \mathrm{d}t$$

- 4. **Utiliser l'expression de** $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ pour calculer explicitement $t_{1/2}$.
- 5. Cas particuliers usuels:

— Si
$$n = 0$$
: $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

— Si
$$n = 1 : t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

— Si
$$n = 2$$
: $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

6. Analyser la dépendance en $[A]_0$ pour identifier l'ordre global expérimentalement :

—
$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0} => \text{ ordre } 2$$

$$-t_{1/2}$$
 constant => ordre 1

—
$$t_{1/2} \propto [A]_0 => \text{ ordre } 0$$

- Confondre ordre global et ordre partiel.
- Croire que $t_{1/2}$ est toujours indépendant de la concentration initiale.
- Appliquer l'expression de $t_{1/2}$ pour un ordre 1 sans justification.
- Oublier de vérifier l'unité de *k* pour confirmer l'ordre global.
- Négliger le rôle des conditions initiales (excès ou proportions égales).
- Oublier qu'un excès rend la concentration d'un réactif quasi constante.
- Ne pas justifier la forme de la loi de vitesse avant de l'exploiter.
- Utiliser directement les données sans linéariser ou structurer la démarche.
- Arrondir trop tôt les valeurs numériques, ce qui masque les régularités.
- Calculer *k* pour une seule expérience sans vérifier sa constance.

6 Complexation des ions chrome III par l'EDTA

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application intermédiaire) Compétences visées :

- Identifier et utiliser une loi de vitesse pour une réaction chimique d'ordre connu.
- Établir et exploiter la loi cinétique intégrée pour une réaction d'ordre 1.
- Relier des mesures expérimentales (absorbance) aux concentrations via la loi de Beer-Lambert.
- Exploiter un tableau d'avancement pour relier la composition du système à l'avancement.
- Traiter des données expérimentales pour vérifier une loi de vitesse (domaine de validité).
- Déterminer graphiquement une constante de vitesse apparente à partir de mesures expérimentales.
- Utiliser une démarche scientifique rigoureuse pour relier modèle théorique et expérience.

Enoncé

On considère la réaction de complexation des ions Cr^{3+} par l'EDTA noté par souci de simplification Y^{4-} :

$$Cr^{3+} + Y^{4-} \longrightarrow [CrY]^{-}$$

Le complexe est noté par la suite X.

L'étude de la réaction se fait à pH, volume et température constants.

La réaction est totale et elle est d'ordre partiel 1 par rapport aux ions Cr^{3+} et d'ordre partiel 1 par rapport à l'EDTA.

On suit le déroulement de la réaction par la mesure de l'absorbance A d'un échantillon de la solution prélevée à différentes dates t à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm.

À cette longueur d'onde, seuls Cr^{3+} et le complexe X absorbent. On notera ε_1 le coefficient d'absorbance molaire de Cr^{3+} et ε_2 le coefficient d'absorbance molaire de X.

On mélange 76.0 mL de solution d'EDTA à $0.100 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $4.0 \, \text{mL}$ de solution d'ions Cr^{3+} à $0.060 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les résultats sont :

t (min)	0	15	20	25	30	35	40	∞
A	0,033	0,100	0,120	0,140	0,160	0,175	0,190	0,620

- 1. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction d'une constante k et des concentrations molaires en ions Cr^{3+} et en ions Y^{4-} .
- 2. Donner la loi cinétique intégrée.
- 3. Écrire le tableau d'avancement de la réaction en considérant 3 instants (t = 0, t et ∞).
- 4. Exprimer A_0 , A_t et A_∞ (respectivement absorbance à t=0, absorbance à la date t et absorbance au bout d'un temps infini) en utilisant la loi de Beer-Lambert. On notera l la longueur de la cuve utilisée pour les mesures d'absorbance.
- 5. Montrer que :

$$\ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right) = k_{\text{obs}} \cdot t$$

6. Vérifier que les résultats expérimentaux confirment l'ordre 1 par rapport aux ions Cr^{3+} . Déterminer la valeur de k_{obs} .

Corrigé

1. On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs :

$$v = k[\operatorname{Cr}^{3+}][Y^{4-}]$$

2. Concentrations initiales:

$$[Y^{4-}]_0 = \frac{n_Y}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_Y V_Y}{V_Y + V_{\text{Cr}}} = \frac{0.1 \times 76}{76 + 4} = 0.095 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[Cr^{3+}]_0 = \frac{n_{\text{Cr}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_{\text{Cr}} V_{\text{Cr}}}{V_Y + V_{\text{Cr}}} = \frac{0.06 \times 4}{76 + 4} = 0.003 \text{ mol.L}^{-1}$$

Ainsi $[Y^{4-}]_0 \gg [Cr^{3+}]_0$. On peut donc supposer que la concentration de Y^{4-} varie peu au cours de la réaction et reste constante.

$$v = k[Cr^{3+}][Y^{4-}] \approx k[Cr^{3+}][Y^{4-}]_0 = k_{obs}[Cr^{3+}]$$

On sait que:

$$v = -\frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = k_{obs}[Cr^{3+}]$$

On intègre de t = 0 ($[Cr^{3+}]_0$) à t ($[Cr^{3+}]$) :

$$\ln([Cr^{3+}]) = \ln([Cr^{3+}]_0) - kt \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[Cr^{3+}]_0}{[Cr^{3+}]}\right) = k_{obs}t$$

3. Tableau d'avancement:

$$\begin{array}{c|ccccc} & Cr^{3+} & + & Y^{4-} & \rightarrow X \\ \hline t = 0 & [Cr^{3+}]_0 & \text{excès} & 0 \\ t & [Cr^{3+}]_0 - x & \text{excès} & x \\ t \rightarrow \infty & 0 & \text{excès} & x = [Cr^{3+}]_0 \\ \end{array}$$

Ainsi:

$$[Cr^{3+}] = [Cr^{3+}]_0 - x = [Cr^{3+}]_0 - [X]$$
 et $[X] = [Cr^{3+}]_0 - [Cr^{3+}]_0$

- 4. Seuls Cr³⁺ et le complexe absorbent :
 - à t=0: seul Cr^{3+} est présent, donc $A_0=\varepsilon_1\ell[\operatorname{Cr}^{3+}]_0$ — à t: présence de Cr^{3+} et X: $A_t=\varepsilon_1\ell[\operatorname{Cr}^{3+}]+\varepsilon_2\ell[X]$ $=\varepsilon_1\ell([\operatorname{Cr}^{3+}]_0-[X])+\varepsilon_2\ell[X]$ $=\varepsilon_1\ell[\operatorname{Cr}^{3+}]_0+(\varepsilon_2-\varepsilon_1)\ell[X]$
 - à $t \to \infty$: seul X est présent $A_{\infty} = \varepsilon_2 \ell[X] = \varepsilon_2 \ell[Cr^{3+}]_0$
- 5. Donc:

$$A_0 - A_t = \varepsilon_2 \ell [Cr^{3+}]_0 - \left(\varepsilon_1 \ell [Cr^{3+}]_0 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ell [X]\right)$$
$$= (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ell ([Cr^{3+}]_0 - [X]) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ell [Cr^{3+}]$$

$$A_{\infty} - A_t = \varepsilon_2 \ell [Cr^{3+}]_0 - \left(\varepsilon_1 \ell [Cr^{3+}]_0 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ell [X]\right)$$
$$= (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ell ([Cr^{3+}]_0 - [X]) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ell [Cr^{3+}]$$

Donc:

$$\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}]_0} \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right) = \ln\left(\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}]_0}\right) = -k_{\text{obs}}t$$

En réinjectant dans l'expression du 3., on obtient bien :

$$\ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right) = k_{\text{obs}}t$$

6. On effectue une régression linéaire en fonction du temps de

$$\ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right)$$

On trouve : pente = $7.85 \cdot 10^{-3}$ USI, ordonnée à l'origine = $2.83 \cdot 10^{-3}$ (proche de 0) $R^2 = 0.9994$ ce qui confirme bien que c'est une droite.

Par identification : $k_{\text{obs}} = \text{pente} = 7.85 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Point Méthode

Cinétique: exploitation spectrophotométrique.

- 1. **Identifier les espèces absorbantes** à la longueur d'onde considérée (souvent donnée dans l'énoncé).
- 2. Énoncer la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_{i} \varepsilon_{i} \, \ell \, [i]$$

où A est l'absorbance, ε_i le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i, ℓ la longueur de la cuve (en cm), et [i] la concentration de l'espèce i.

- 3. **Exprimer les concentrations des espèces absorbantes** en fonction de l'avancement $\xi(t)$ à l'aide du tableau d'avancement de la réaction.
- 4. **Exprimer l'absorbance** A(t) **en fonction de** $\xi(t)$ en remplaçant dans la loi de Beer-Lambert.
- 5. Exprimer l'avancement $\xi(t)$ en fonction d'absorbances mesurées, notamment A_0 , A_t , A_{∞} , selon la relation obtenue précédemment.
- 6. Exploiter la loi intégrée de la cinétique chimique :
 - Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln\left(\frac{[R]_0}{[R](t)}\right) = k_{\text{obs}} \cdot t$$

ou dans le cas spectrophotométrique:

$$\ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right) = k_{\text{obs}} \cdot t$$

7. Représenter graphiquement la relation obtenue :

$$y = \ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right)$$
 en fonction de t

et vérifier la linéarité du tracé.

- 8. **Déterminer la constante de vitesse apparente** k_{obs} à partir du coefficient directeur de la droite.
- 9. **Conclure sur la validité du modèle cinétique** proposé (exemple : ordre 1) à partir de la qualité de l'ajustement linéaire.
- 10. **Discuter éventuellement l'influence de paramètres** (température, concentration initiale, pH...) si plusieurs expériences sont fournies.

- Confondre les espèces absorbantes : ne pas vérifier lesquelles absorbent à la longueur d'onde donnée.
- Oublier la **somme des contributions** dans la loi de Beer-Lambert quand plusieurs espèces absorbent.
- Se tromper dans le **tableau d'avancement** (coefficients stœchiométriques mal utilisés).
- **Confondre** A_t **et** A_{∞} dans les formules logarithmiques : attention à bien respecter l'ordre dans les logarithmes.
- Ne pas **vérifier la linéarité** avant de conclure sur l'ordre de la réaction.
- Oublier de **convertir les volumes et concentrations** dans les mêmes unités (mol.L⁻¹).
- Interpréter une bonne droite comme preuve absolue sans tenir compte de **l'incertitude ou de la qualité de l'ajustement**.