

## Interrogation de cours n°14

24 janvier 2025

NOM :

*Calculatrices interdites. Répondez de manière complète mais brève.*

1. Donner la loi empirique d'Arrhénius, en donnant le vocabulaire associé.

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

$k$  est la constante de vitesse,  $A$  est un facteur pré-exponentiel (son unité est la même que  $k$ );  $E_a$  est l'énergie d'activation (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température (en K).

2. Décrire la méthode différentielle à partir de l'enregistrement de l'absorbance dans le cas d'un réactif coloré.

- À partir d'une droite d'étalonnage d'absorbance, on connaît la concentration du réactif  $[R]$ .
- À partir du tableau d'avancement, on connaît l'avancement  $x = ([R]_0 - [R]) / a$ ,  $a$  étant le coefficient stoechiométrique.
- On trace ensuite  $v = dx/dt$  en fonction de  $[R]$ .

## Interrogation de cours n°14

24 janvier 2025

NOM :

*Calculatrices interdites. Répondez de manière complète mais brève.*

1. Donner la loi empirique d'Arrhénius, en donnant le vocabulaire associé.

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

$k$  est la constante de vitesse,  $A$  est un facteur pré-exponentiel (son unité est la même que  $k$ );  $E_a$  est l'énergie d'activation (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température (en K).

2. Décrire la méthode des temps de demi-réaction, avec les trois cas de figure possibles.

On réalise plusieurs expériences en modifiant  $[A]_0$ . On relève à chaque fois le temps de demi-réaction.

- si  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[A]_0$ , alors la cinétique est d'ordre 1.
- si  $t_{1/2}$  est proportionnel à  $[A]_0$ , alors la cinétique est d'ordre 0.
- si  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à  $[A]_0$ , alors la cinétique est d'ordre 2.

3. À quelle condition peut-on suivre une cinétique par conductimétrie ? Quelle grandeur enregistre-t-on ?

On peut suivre une cinétique par conductimétrie si un réactif ou un produit est **ionique**. On enregistre alors au cours du temps la **conductivité**.

4. On considère le cas d'une réaction  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , où la vitesse de réaction suit un ordre 1 uniquement par rapport à A. Déterminer  $[A](t)$ . On note  $[A]_0$  la concentration initiale en A.

D'après l'énoncé, la vitesse de réaction est  $v = k[A]$ . Pour commencer, d'après un tableau d'avancement  $[A] = [A]_0 - ax$ . Ainsi :

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 - a \frac{dx}{dt} = -av$$

On obtient ainsi l'équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{dt} + ka[A] = 0$$

La solution générale est  $[A](t) = C \exp(-kat)$ . Donc  $[A](0) = C \exp(0) = C$ . Or on a noté  $[A]_0$  la concentration initiale de A donc :

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-kat)$$

3. À quelle condition peut-on suivre une cinétique par spectrophotométrie ? Quelle grandeur enregistre-t-on ?

On peut suivre une cinétique par spectrophotométrie si un réactif ou un produit est **coloré**. On enregistre alors au cours du temps l'**absorbance** à la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce en question.

4. On considère le cas d'une réaction  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , où la vitesse de réaction suit un ordre 2 uniquement par rapport à A. Déterminer  $[A](t)$ . On note  $[A]_0$  la concentration initiale en A.

D'après l'énoncé, la vitesse de réaction est  $v = k[A]^2$ . Pour commencer, d'après un tableau d'avancement  $[A] = [A]_0 - ax$ . Ainsi :

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 - a \frac{dx}{dt} = -av$$

On obtient ainsi l'équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{dt} = -ka[A]^2 \quad \text{soit} \quad -\frac{1}{[A]^2} \frac{d[A]}{dt} = ka$$

On reconnaît la dérivée de la fonction inverse  $(1/f)' = -f'/f^2$ . Ainsi, on primitive :  $\frac{1}{[A]} = kat + C$ . Il

est plus facile de chercher la valeur de C dès maintenant :  $\frac{1}{[A]_0} = ka \times 0 + C = C$  donc :

$$[A](t) = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + kat}$$