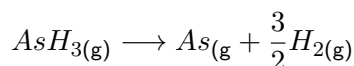


DM12. Cinétique formelle

I Loi de variation de la pression

Soit la réaction en phase gazeuse :



Cette réaction est du premier ordre et on l'étudie à température constante (notée T).

Partant de AsH_3 seul dans un récipient de volume constant (noté V), la pression totale dans le récipient (notée P) est passée de $784,8 \text{ mmHg}$ (à $t=0$) à $878,5 \text{ mmHg}$ au bout de 3 heures.

Rq : on considérera que 760 mmHg correspondent à une pression de 10^5 Pa (1 bar) et on supposera les gaz parfaits (comme toujours en chimie).

- 1) Déterminer la loi de variation de la pression totale dans l'enceinte en fonction du temps.
- 2) Calculer le temps de demi-réaction.

Conseil : voir ERCC(3) pour comprendre comment démarrer un tel exercice.

II Détermination d'ordre d'une loi de vitesse

On étudie la cinétique de recombinaison en phase gazeuse des atomes d'iode en présence d'argon :



On réalise cinq expériences à température constante en faisant varier les concentrations initiales $[I]_0$ et $[Ar]_0$.

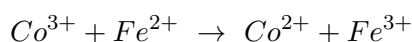
On mesure, pour chaque expérience, la vitesse initiale : $v_i = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_0$

Expérience	$[I]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[Ar]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$v_i \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$
1	10^{-5}	10^{-3}	$8,20 \cdot 10^{-4}$
2	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	$3,28 \cdot 10^{-3}$
3	$4 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	$1,31 \cdot 10^{-2}$
4	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$
5	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$

- 1) Déterminer l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.
- 2) Calculer la constante de vitesse de la réaction. Préciser son unité.

III Réduction des ions Co^{3+} [PT 04]

On étudie la vitesse de la réaction redox, d'équation bilan :



Pour ce faire, on mélange, à $25^\circ C$, des volumes égaux de solutions de Co^{3+} et Fe^{2+} de concentration initiale : $[Co^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) On suit, en fonction du temps, la variation de la concentration en Fe^{2+} . Les résultats obtenus sont les suivants :

t (s)	20	40	60	80	100	120
$10^4 \cdot [Fe^{2+}]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86

À l'aide d'une régression linéaire, montrer que ces résultats sont en accord avec une réaction d'ordres partiels égaux à 1, par rapport aux ions Fe^{2+} et aux ions Co^{3+} , et déterminer la constante de vitesse k .

2) La même expérience est réalisée à différents pH et on s'aperçoit que la constante de vitesse k dépend en fait de l'acidité du milieu. Les résultats obtenus sont les suivants :

$[H^+]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	60	80	90	115	138	175	208

À l'aide d'une régression linéaire, montrer que k varie selon une loi du type : $k = \alpha + \frac{\beta}{[H^+]}$. Déterminer les paramètres α et β .

3) Pour justifier la variation de k , on propose un modèle où deux mécanismes interviennent *simultanément* :

Mécanisme (a)	$Co^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Fe^{3+}$	constante de vitesse k_0
Mécanisme (b) (1)	$Co^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^{2+} + H^+$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pré-équilibre rapide,} \\ \text{constante d'équilibre } K_1 \end{array} \right.$
(2)	$CoOH^{2+} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + CoOH^+$	
(3)	$CoOH^+ + H^+ \longrightarrow Co^{2+} + H_2O$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{étape rapide,} \\ \text{constante de vitesse } k_3 \end{array} \right.$

3.a) Exprimer la constante d'équilibre K_1 d'abord en fonction des activités des composés qui interviennent dans l'équilibre (1), puis en fonction de leurs seules concentrations (exprimées en $mol \cdot L^{-1}$) et de la concentration normale $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

3.b) Exprimer $v_f(Fe^{3+})$, la vitesse de formation des ions Fe^{3+} , à partir des mécanismes (a) et (b) et montrer que le modèle proposé rend bien compte des résultats expérimentaux.

3.c) Donner l'expression des constantes de vitesse k_0 et k_2 en fonction de α , β et K_1 et C° . Déterminer leurs valeurs numériques, sachant que $K_1 = 5,4 \cdot 10^{-3}$.

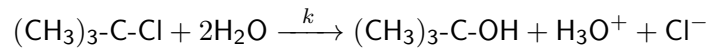
IV Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle

• **Rappels :** En solution assez diluée, on peut montrer que la conductivité d'une solution s'exprime en fonction des concentrations des diverses espèces chargées contenues dans cette solution :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \cdot [A_i] \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma \quad \text{s'exprime en } S \cdot m^{-1} \\ [A_i] \quad \text{s'exprime en } mol \cdot m^{-3} \\ \lambda_i^0 \quad \text{s'exprime en } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \end{array} \right.$$

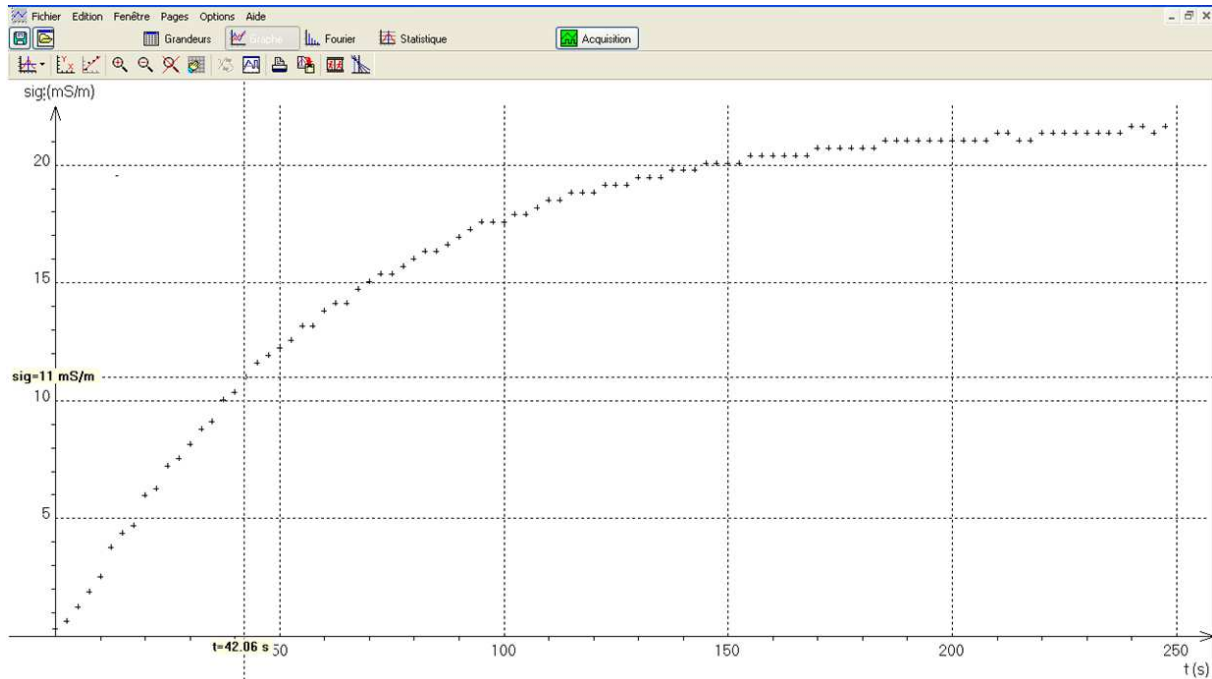
On appelle λ_i^0 la conductivité molaire limite de l'ion A_i présent en solution.

- On étudie par conductimétrie la cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle (noté tBuCl) dont les produits sont le tertiobutanol (tBuOH) et l'acide chlorhydrique (évidemment dissocié en solution aqueuse) :



Rq : on néglige la conductivité initiale du solvant due aux impuretés ioniques, à l'autoprotolyse de l'eau...

- L'enregistrement de la conductivité au cours du temps conduit à la courbe expérimentale suivante visualisée sous Regressi :



Cette courbe permet la détermination graphique :

- de la conductivité asymptotique (et maximale) : $\sigma_\infty = 22 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$
- du temps de demi-réaction : $\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_\infty}{2} = 11 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ à $t = t_{1/2} = 42 \text{ s}$ (curseur en mode réticule).

On donne :

$t \text{ (s)}$	20	40	70	100	150	200	250
$\sigma \text{ (mS}\cdot\text{m}^{-1})$	6,2	10,7	15,1	17,8	20,2	21,2	21,7

1) Déterminer l'expression de [tBuOH] en fonction du temps en supposant la cinétique d'ordre 1 par rapport à tBuCl (constante de vitesse : k).

Pour ce faire, commencer par effectuer un bilan de quantité de matière (en termes de concentrations et d'avancement volumique).

2) Exprimer $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$ en fonction du temps, σ_∞ étant la conductivité lorsque la réaction, supposée totale, est terminée.

3) Aidé de ces mesures, vérifier que l'ordre de la réaction est bien 1 ; en déduire la constante de vitesse k .

4) Quelle est alors l'expression littérale du temps de demi-réaction ? Application numérique et comparaison avec la donnée expérimentale.

5) Les mesures ont été faites à la température $T = 295 \text{ K}$. Une autre série de mesure à la température $T' = 304 \text{ K}$ conduit à une constante de vitesse $k' = 0,050 \text{ s}^{-1}$. En supposant que la constante de vitesse de la réaction suit la loi d'Arrhénius, en déduire l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation correspondante.

Solution

I Loi de variation de la pression

1) • Pour établir $P(t)$ il faut :

- relier les concentrations avec le temps t
- relier les concentrations avec les pressions.

• Le tableau d'avancement s'écrit, en terme de quantité de matière :

	$AsH_{3(g)}$	\rightarrow	$As_{(g)}$	$+$	$\frac{3}{2}H_{2(g)}$	$n_{(gaz)}$
t_i	n_0		0		0	n_0
t_f	$n_0 - \xi$		ξ		$\frac{3}{2}\xi$	$n_0 + \frac{3}{2}\xi$

• On travaille à volume et à température constants, ce qui signifie que la pression est proportionnelle à la quantité de matière des gaz :

$$P = \frac{n_{(g)}RT}{V} = C_{(g)}RT$$

• Comme $V = \text{Cte}$, on peut donc écrire le tableau d'avancement, en terme de concentration (mol.L^{-1}) :

	$AsH_{3(g)}$	\rightarrow	$As_{(g)}$	$+$	$\frac{3}{2}H_{2(g)}$	$C_{(gaz)}$
t_i	C_0		0		0	C_0
t_f	$C_0 - x$		x		$\frac{3}{2}x$	$C_0 + \frac{3}{2}x$

$$\rightarrow \begin{cases} P_0 = C_0 \cdot RT \\ P = C_{(g)} \cdot RT \\ = \left(C_0 + \frac{3}{2}x\right) \cdot RT \end{cases}$$

• Si la réaction est d'ordre 1, on peut écrire que la vitesse de la réaction $v = -\frac{d[AsH_3]}{dt} = \frac{d[As]}{dt}$ s'écrit $v = k \cdot [AsH_3]$

$$\text{soit : } v = \frac{dx}{dt} = k \cdot (C_0 - x) \Rightarrow \frac{dx}{C_0 - x} = k \cdot dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{C_0 - x} = \int_0^t k \cdot dt$$

On a donc :

$$\left[-\ln(C_0 - x)\right]_0^x = k \cdot t \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_0}{C_0 - x}\right) = k \cdot t \quad (*) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{1}{1 - \frac{x}{C_0}}\right) = k \cdot t$$

$$\text{Comme } \frac{P}{P_0} = \frac{C_{(g)} \cdot RT}{C_0 \cdot RT} = \frac{C}{C_0} = 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{x}{C_0} \Rightarrow \frac{x}{C_0} = \frac{2}{3} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

Soit :

$$\ln\left(\frac{\frac{P_0}{RT}}{\frac{P_0}{RT} - \frac{2}{3} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}\right) = k \cdot t \Rightarrow \ln\left(\frac{3P_0}{5P_0 - 2P}\right) = k \cdot t \Leftrightarrow P = P_0 \cdot \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cdot \exp(-k \cdot t)\right)$$

2) On déduit k de l'expression précédente en prenant :

$$t = 3 \text{ h}, P_0 = 784,8 \text{ mmHg et } P = 878,5 \text{ mmHg :}$$

$$k = \frac{1}{3} \times \ln\left(\frac{3 \times 784,8}{5 \times 784,8 - 2 \times 878,5}\right) \Rightarrow k = 2,76 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

On peut trouver le temps de demi-réaction à partir de la relation (★) :

$$\ln\left(\frac{C_0}{\frac{C_0}{2}}\right) = k \cdot \tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 25,1 \text{ h}$$

II Détermination d'ordre d'une loi de vitesse

1) • La vitesse mesurée correspond bien à la vitesse de la réaction puisque :

$$v = \frac{1}{-2} \frac{d[I]}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{d[Ar]}{dt} = \frac{1}{+1} \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[Ar]}{dt} \Rightarrow v = \frac{d[I_2]}{dt} \Rightarrow v_i = \left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_0$$

• Si la réaction admet initialement un ordre par rapport aux deux réactifs, la vitesse initiale de la réaction s'écrit :

$$v_i = k \cdot [I]_0^p \cdot [Ar]_0^q \Rightarrow \ln(v_i) = \ln(k) + p \cdot \ln([I]_0) + q \cdot \ln([Ar]_0)$$

• On peut choisir dans le tableau les mesures des vitesses initiales où la concentration d'un réactif varie alors que les autres sont constantes : on utilise alors la **méthode différentielle** : exprimer $\ln v$ en fonction du \ln de la seule concentration qui varie.

• Soient les 3 mesures avec $[I]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = \text{Cte}$:

On peut alors écrire :

$$v_i = k \cdot [I]_0^p \cdot [Ar]_0^q = k' \cdot [Ar]_0^q \Rightarrow \ln(v_i) = \ln(k') + q \cdot \ln([Ar]_0) \quad \text{avec : } \ln(k') = \ln(k) + p \cdot \ln([I]_0)$$

De la forme : $y = a \cdot x + b$ avec $\begin{cases} y = \ln(v_i) \\ x = \ln([Ar]_0) \\ a = q, \text{ et } b = \ln(k') \end{cases}$

On procède donc à une régression linéaire de la relation $\ln(v_i) = f(\ln([Ar]_0))$:

Expérience	$\ln([Ar]_0)$	$\ln v_i$
1	-6,908	-7,106
4	-6,215	6,413
5	-5,5211111	-5,720

On obtient bien une droite puisque que le coefficient de corrélation vaut $R^2 = 1$.

On trouve une pente $a = q = 1$

et une ordonnée à l'origine $b = \ln(k') = -0,198$.

Cl : L'ordre partiel par rapport à Ar vaut 1

• Soient les 3 mesures avec $[Ar]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = \text{Cte}$:

On peut alors écrire :

$$v_i = k \cdot [I]_0^p \cdot [Ar]_0^q = k'' \cdot [I]_0^p \Rightarrow \ln(v_i) = \ln(k'') + p \cdot \ln([I]_0) \quad \text{avec : } \ln(k'') = \ln(k) + q \cdot \ln([Ar]_0)$$

De la forme : $y = a \cdot x + b$ avec $\begin{cases} y = \ln(v_i) \\ x = \ln([I]_0) \\ a = p, \text{ et } b = \ln(k'') \end{cases}$

On procède donc à une régression linéaire de la relation $\ln(v_i) = f(\ln([I]_0))$:

Expérience	$\ln([I]_0)$	$\ln v_i$
1	-11,513	-7,106
2	-10,820	5,720
3	-10,127	-4,335

On obtient bien une droite puisque que le coefficient de corrélation vaut $R^2 = 1$.

On trouve une pente $a = p \simeq 2$ (1,9989)

et une ordonnée à l'origine $b = \ln(k'') = 15,907$.

Cl : L'ordre partiel par rapport à I vaut 2 \Rightarrow On a donc : $v_i = k \cdot [I]_0^2 \cdot [Ar]$

2) En utilisant une des deux ordonnées à l'origine, on déduit k :

$$\begin{cases} k' = k \cdot [I]_0^2 & \text{avec : } [I]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow k = 8,2 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ k'' = k \cdot [Ar]_0 & \text{avec : } [Ar]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow k = 8,1 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$$

III Réduction des ions Co^{3+} [PT 04]

1) Réaction bilan : $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Pour une réaction où les ordres partiels en Co^{3+} et Fe^{2+} sont 1, on a la loi de vitesse :

$$v = k \cdot [\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]$$

Comme $[\text{Co}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = C_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. Ils restent donc en proportions stœchiométriques au cours de la réaction et on a, à chaque instant, en introduisant l'avancement volumique de la réaction :

$$[\text{Co}^{3+}]_t = [\text{Fe}^{2+}]_t = C = C_0 - x$$

On fait un tableau d'avancement (en termes de concentration) :

	Co^{3+}	+	Fe^{2+}	\rightarrow	Co^{2+}	+	Fe^{3+}
$t = 0$	C_0		C_0		0		0
t	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x

On a donc $v = -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]$, soit :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \Leftrightarrow -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = k \cdot dt \Rightarrow \int_{[\text{Fe}^{2+}]_0}^{[\text{Fe}^{2+}]_t} -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = \int_0^t k \cdot dt$$

Soit :
$$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = k \cdot t + \frac{1}{C_0}$$

Pour vérifier la cinétique d'ordre 2, on représente $\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}$ en fonction du temps. On doit avoir une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C_0} = 2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On utilise le tableau de données :

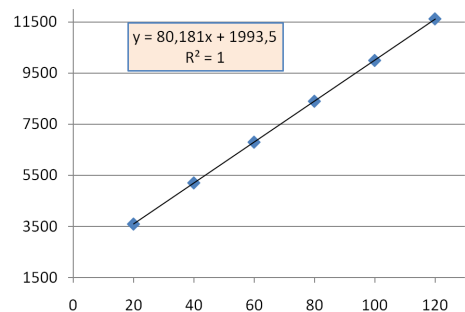
t (s)	20	40	60	80	100	120
$10^4 \cdot [\text{Fe}^{2+}]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86
$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	3 597	5 208	6 802	8 403	10 000	11 628

Une régression linéaire confirme l'hypothèse puisqu'on trouve :

- un coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,999992 \simeq 1$ (la courbe est bien une droite)

- une ordonnée à l'origine en accord avec $\frac{1}{C_0}$

On en déduit : $k \simeq 80,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



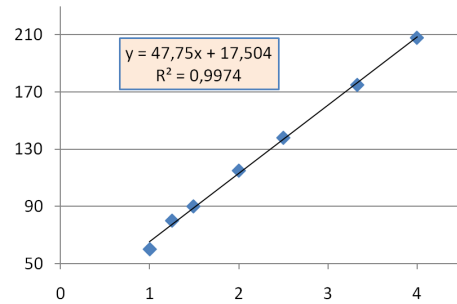
2) Il faut montrer que k est une fonction affine de $\frac{1}{H^+}$. On utilise le tableau :

k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	60	80	90	115	138	175	208
$[H^+]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
$\frac{1}{[H^+]}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1	1,25	1,49	2	2,5	3,33	4

Une régression linéaire confirme l'hypothèse puisqu'on trouve un coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,997 \simeq 1$. On a bien :

$$k = \alpha + \frac{\beta}{[H^+]}$$

avec $\alpha = 17,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\beta = 47,7 \text{ s}^{-1}$



3.a) On a : $K_1 = \frac{a(\text{CoOH}^{2+}).a(\text{H}^+)}{a(\text{Co}^{3+}).a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{CoOH}^{2+}].[H^+]}{[\text{Co}^{3+}].C^\circ}$ car $\left\{ \begin{array}{l} \text{pour un soluté : } a(A_i) = \frac{[A_i]}{C^\circ} \\ \text{pour le solvant : } a(\text{H}_2\text{O}) = 1 \end{array} \right.$

3.b) Les mécanismes (a) et (b) étant simultanés, la vitesse d'apparition des ions Fe^{3+} est :

$$v_f(\text{Fe}^{3+}) = \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = v_a + v_2 = k_0.[\text{Co}^{3+}].[Fe^{2+}] + k_2.[\text{CoOH}^{2+}].[Fe^{2+}]$$

Soit, puisque $[\text{CoOH}^{2+}] = \frac{K_1.C^\circ.[\text{Co}^{3+}]}{[H^+]}$: $v_f(\text{Fe}^{3+}) = \left(k_0 + \frac{k_2.K_1.C^\circ}{[H^+]} \right) .[\text{Co}^{3+}].[Fe^{2+}]$

Comme la vitesse de formation de Fe^{3+} est aussi la vitesse de la réaction étudiée, le modèle proposé rend compte des résultats expérimentaux :

$$v_f(\text{Fe}^{3+}) = v = \left(\alpha + \frac{\beta}{[H^+]} \right) .[\text{Co}^{3+}].[Fe^{2+}]$$

3.c) Par identification : $k_0 = \alpha = 17,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_2 = \frac{\beta}{K_1.C^\circ} \simeq 8830 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

IV Hydrolyse du chlorure de tertibutyle

1) Tableau d'avancement :

	$(\text{CH}_3)_3\text{-C-Cl}$	+	$2\text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$(\text{CH}_3)_3\text{-C-OH}$	+	H_3O^+	+	Cl^-
$t = 0$	C_0		excès		0		$\simeq 0$		0
t	$C_0 - x$		excès		x		x		x
t_∞	0		excès		C_0		C_0		C_0

Si la cinétique est d'ordre 1 par rapport à tBuCl : $v = k.[\text{tBuCl}]$

Lien entre v et $v_f(\text{tBuCl})$: $v = \frac{1}{-1} \cdot \frac{d[\text{tBuCl}]}{dt}$

On en déduit l'éq. différentielle : $-\frac{d[\text{tBuCl}]}{dt} = k.[\text{tBuCl}]$

Soit, en séparant les variables : $\frac{d[\text{tBuCl}]}{[\text{tBuCl}]} = -k.dt$

On intègre entre l'instant 0 et t : $\int_{C_0}^{C_0-x} \frac{d[\text{tBuCl}]}{[\text{tBuCl}]} = -k \cdot \int_0^t dt$

On en déduit : $\ln\left(\frac{C_0 - x}{C_0}\right) = -k.t$ (*) Soit : $x = [\text{tBuOH}] = C_0.(1 - e^{-kt})$

2) Il y a deux espèces chargées : H_3O^+ et Cl^- (on néglige les ions HO^- issus de l'autoprotolyse de l'eau)

On a donc : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 . x + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 . x = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) . x$ Soit : $\sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) . C_0$

On en déduit : $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = \ln\left(\frac{C_0 - x}{C_0}\right) \xrightarrow{(*)} \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k.t$ (**)

Rq : On a donc : $\sigma = \sigma_{\infty} \cdot (1 - e^{-kt})$ et (***) correspond à une droite passant par l'origine et de pente négative :

$$y = a \cdot x + b \quad \text{avec} \quad y = \ln \left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}} \right), \quad x = t, \quad a = -k \quad \text{et} \quad b = 0$$

3)

on trace $\ln \left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}} \right)$ en fonction du temps.

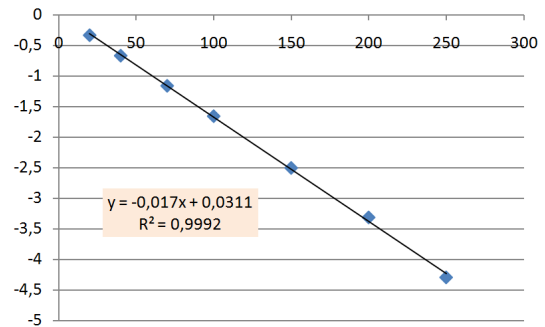
La régression linéaire fournissant un coefficient de régression $R^2 = 0,9992$, on obtient bien une droite :

- de pente $a = -k \simeq -0,017 \text{ s}^{-1}$

- et passant par l'origine $b = 0 \simeq 0,031$

CI : La première modélisation permet de vérifier que la cinétique est celle d'une **réaction du premier ordre**.

On en déduit : $k \simeq 0,017 \text{ s}^{-1}$ (unités!)



4) Comme la cinétique est d'ordre 1 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,0165} \simeq 42 \text{ s}$

5) On écrit la loi d'Arrhénius pour chacun des deux cas et on évalue \mathcal{E}_a :

$$\left. \begin{array}{l} k = A \cdot \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT} \right) \\ k' = A \cdot \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT'} \right) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{k'}{k} = \frac{\exp \left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT'} \right)}{\exp \left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT} \right)} \Leftrightarrow \mathcal{E}_a = R \cdot \frac{T \cdot T'}{T' - T} \cdot \ln \left(\frac{k'}{k} \right)$$

$$\text{Soit : } \mathcal{E}_a = 8,314 \times \frac{295 \times 304}{304 - 295} \times \ln \left(\frac{0,0500}{0,0165} \right) \Rightarrow \mathcal{E}_a \simeq 90 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{unités!})$$