

PCSI 2020/2021

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°2

I) Chloration du méthane

1) Si la réaction admet un ordre, c'est que la loi de vitesse a pour expression :

$$v = k \cdot [\text{CH}_4]^\alpha \cdot [\text{Cl}_2]^\beta$$

... où k est la constante cinétique, indépendante des concentrations, et α et β , rationnels positifs, sont les ordres partiels par rapport aux réactifs CH_4 et Cl_2 respectivement.

2) Soit une phase gazeuse de volume V contenant une quantité n_X de l'espèce X. La pression partielle de X est la pression qui régnerait dans l'enceinte si X était seule. D'après la loi des gaz parfaits, on a donc :

$$p_X V = n_X RT$$

On en déduit :

$$[\text{X}] = \frac{n_X}{V} = \frac{p_X}{RT}$$

$$[\text{X}] = \frac{p_X}{RT}$$

3) Si la réaction a un ordre, alors elle vérifie la relation écrite à la question 1. Si on l'applique à l'instant initial, on obtient l'expression de la vitesse initiale :

$$v_0 = k \cdot [\text{CH}_4]_0^\alpha \cdot [\text{Cl}_2]_0^\beta$$

Comme l'énoncé fournit les pressions partielles initiales et non pas les concentrations initiales, on convertit cette expression en utilisant la relation de la question 2, soit :

$$v_0 = k \cdot \left(\frac{p_{\text{CH}_4,0}}{RT}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{p_{\text{Cl}_2,0}}{RT}\right)^\beta$$

$$v_0 = \frac{k}{(RT)^{\alpha+\beta}} \cdot p_{\text{CH}_4,0}^\alpha \cdot p_{\text{Cl}_2,0}^\beta$$

Dans cette série d'expériences, on choisit toujours la même pression initiale $p_{\text{CH}_4,0}$ et la même température T . Par conséquent, $p_{\text{Cl}_2,0}$ est la seule variable d'une expérience à l'autre et on peut écrire :

$$v_0 = \mathcal{C} \cdot p_{\text{Cl}_2,0}^\beta$$

... où $\mathcal{C} = \left(\frac{k}{(RT)^{\alpha+\beta}} \cdot p_{\text{CH}_4,0}^\alpha\right)$ est une constante.

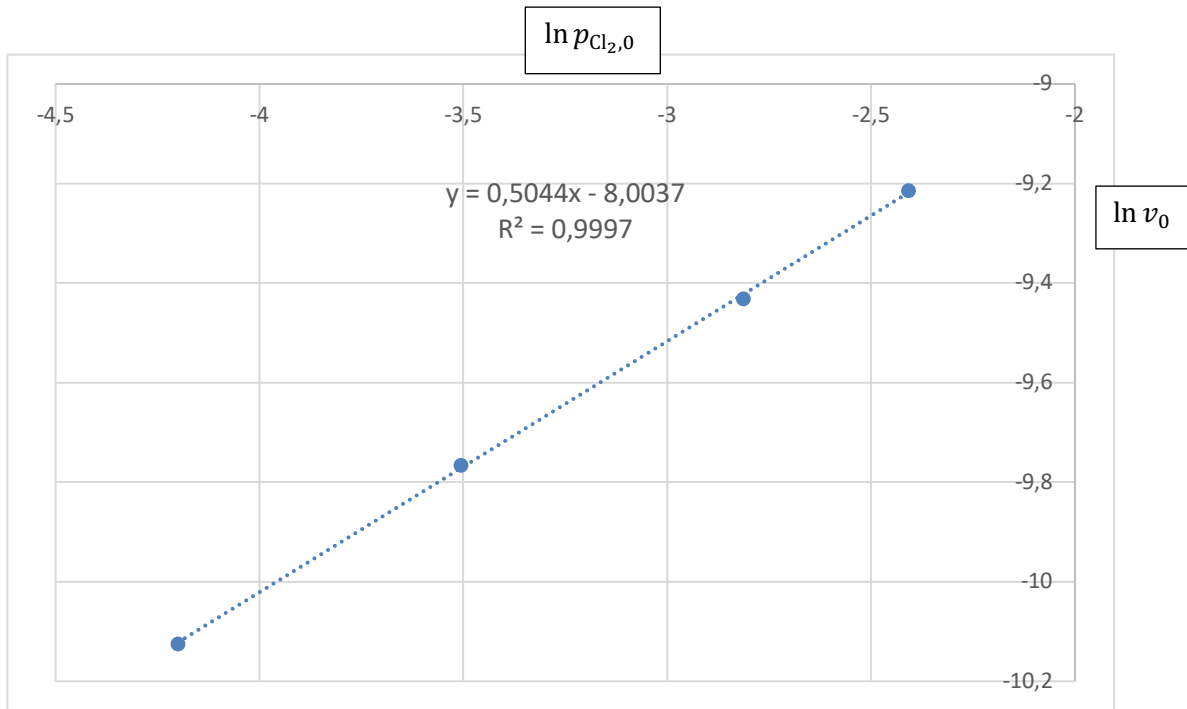
Le tableau de valeurs montre la relation entre la pression $p_{\text{Cl}_2,0}$ choisie et la vitesse v_0 mesurée. Son analyse permettra ainsi de déterminer la valeur de l'ordre β .

Pour cela, on linéarise l'expression :

$$\ln v_0 = \ln \mathcal{C} + \beta \cdot \ln p_{\text{Cl}_2,0}$$

Ainsi, si la réaction admet un ordre β par rapport à Cl_2 , alors en portant les points $(\ln p_{\text{Cl}_2,0} ; \ln v_0)$ sur un graphe, ceux-ci devraient être alignés selon une droite de coefficient directeur β .

Grâce à la feuille de papier millimétrée fournie, on réalise ce graphe.



corrélation entre $\ln v_0$ et $\ln p_{Cl_2,0}$

Remarque : En toute rigueur, les valeurs de $p_{Cl_2,0}$ et de v_0 ont été divisées par leurs unités (bar et $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) avant de passer au logarithme, ces unités étant intégrées dans la constante \mathcal{C} .

Analyse du graphe : les points paraissent très bien alignés, ce que confirme un coefficient de corrélation excellent ($R^2 = 0,9997$). La disposition des points autour de la droite de régression ne montre pas d'organisation particulière, mais on ne dispose que de quatre points, ce qui est peu pour déceler une courbure éventuelle. La fiabilité est donc bonne, mais elle pourrait être améliorée si on disposait de davantage de points.

Les résultats semblent donc confirmer que la réaction admet un ordre β par rapport à Cl_2 , cet ordre étant le coefficient directeur de la droite modèle $\ln v_0 = \ln \mathcal{C} + \beta \cdot \ln p_{Cl_2,0}$

Le coefficient directeur de la droite de régression vaut 0,504 ; les ordres étant couramment soit des entiers, soit des fractions simples (demis ou tiers...), on peut donc raisonnablement conclure :

L'ordre par rapport à Cl_2 vaut : $\beta = \frac{1}{2}$.

4) On applique la **loi de Dalton**, qui dit que dans un mélange de gaz parfaits, la pression dans l'enceinte est la somme des pressions partielles des constituants du mélange :

$$p_0 = p_{CH_4,0} + p_{Cl_2,0} = 4,05 \text{ bar}$$

5) À T et V constants, pressions partielles et quantités de matières sont proportionnelles car, selon la loi des gaz parfaits, $p_X = \left(\frac{RT}{V}\right) n_X$.

Or on constate que : $p_{Cl_2,0} \gg p_{CH_4,0}$ (rapport 80), ce qui implique : $n_{Cl_2,0} \gg n_{CH_4,0}$. La quantité de matière de Cl_2 étant en très large excès, sa variation relative ne peut être que très faible au cours de la réaction. On pourra donc, à tout instant de la réaction, faire l'approximation : $n_{Cl_2} \approx n_{Cl_2,0}$, et donc $p_{Cl_2} \approx p_{Cl_2,0}$.

La loi de vitesse écrite à la question 1, et convertie en pression partielle avec la question 2, s'écrit :

$$v = \frac{k}{(RT)^{\alpha+\beta}} \cdot p_{CH_4}^{\alpha} \cdot p_{Cl_2}^{\beta}$$

En utilisant l'approximation $p_{\text{Cl}_2} \approx p_{\text{Cl}_2,0}$, cette expression se simplifie donc en :

$$v = k' \cdot p_{\text{CH}_4}^\alpha$$

avec $k' = \left(\frac{k}{(RT)^{\alpha+\beta}} \cdot p_{\text{Cl}_2,0}^\beta \right)$ une constante cinétique apparente.

Ainsi, il y a dégénérescence de l'ordre : la réaction se comporte cinétiquement comme une décomposition de CH_4 d'ordre α ; un suivi cinétique de p_{CH_4} au cours du temps ne pourra donner accès qu'à cet ordre α .

6) On constate que quelle que soit la pression partielle initiale (donc la quantité initiale) choisie de CH_4 , le temps de demi-réaction est constant. Ceci est une caractéristique d'une réaction d'ordre 1.

L'ordre par rapport à CH_4 est : $\alpha = 1$.

7) Les ordres α et β étant maintenant connus, on peut écrire la loi de vitesse :

$$v = k \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

L'ordre global est la somme des ordres partiels, soit $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$:

La réaction de chloration du méthane est d'ordre global $\frac{3}{2}$.

8) Un acte élémentaire est un processus microscopique irréductible, c'est-à-dire correspondant à une modification structurale simple, se réalisant sans passage par un intermédiaire réactionnel.

En analysant la structure des entités, on voit que pour que la transformation se passe en un unique acte élémentaire, il faudrait que se rompent simultanément une liaison C-H de la molécule CH_4 et la liaison Cl-Cl de la molécule Cl_2 , et que dans le même temps se forment une liaison C-Cl et une liaison H-Cl pour former les deux molécules produites. Ceci semble bien trop improbable.

De plus, si la réaction se déroulait en un acte élémentaire, alors elle suivrait la loi de Van't Hoff, c'est-à-dire que les ordres partiels seraient égaux aux molécularités. Comme il s'agirait d'un simple choc entre CH_4 et Cl_2 , la loi de vitesse serait : $v = k \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{Cl}_2]$. Or ce n'est pas cette loi de vitesse que l'on a trouvée expérimentalement, puisque l'ordre par rapport à Cl_2 n'est pas de 1 mais de $\frac{1}{2}$.

En conclusion :

La chloration du méthane ne peut pas se dérouler en un seul acte élémentaire. Le mécanisme comprend nécessairement plusieurs étapes.

II) Dissolution du diiode

Dissolution dans l'eau pure

1) La quantité de matière de diiode qu'on a à dissoudre vaut : $n = \frac{m}{M(\text{I}_2)}$.

Si on dissout la totalité de ce diiode dans un volume V_0 d'eau distillée, la concentration du diiode sera $C = \frac{n}{V_0} = \frac{m}{M(\text{I}_2) \cdot V_0}$.

Or cette concentration ne peut pas être supérieure à la **solubilité du diiode**, qui est de : $s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$C < s \Rightarrow \frac{m}{M(\text{I}_2) \cdot V_0} < s \Rightarrow V_0 > \frac{m}{M(\text{I}_2) \cdot s} = 3,03 \text{ L}$$

Il faut un volume d'eau supérieur à 3,03 L pour dissoudre la totalité du diiode.

Ce volume paraît considérable pour une si petite quantité de diiode : non seulement cela consommerait beaucoup d'eau, mais il faudrait un grand espace de stockage jusqu'à ce qu'une entreprise vienne prendre en charge la solution pour retraitement... Ce n'est pas une méthode satisfaisante pour éliminer le diiode !

2) On considère un système où la réaction $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$ est à l'équilibre chimique. Il faut pour cela que le diiode solide soit présent à l'issue de la dissolution, autrement dit que la solution surmontant le diiode soit **saturée**. La concentration du diiode dissous est alors égale à sa solubilité :

$$[I_{2(aq)}]_{eq} = s$$

On écrit alors le quotient réactionnel, qui est égal à la constante K°_1 recherchée puisqu'on est à l'équilibre chimique :

$$K^{\circ}_1 = Q_{eq} = \frac{a_{I_{2(aq)}}}{a_{I_{2(s)}}}$$

L'activité du diiode solide (corps condensé pur) est égale à $a_{I_{2(s)}} = 1$.

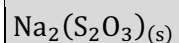
L'activité du diiode dissous est égale à $a_{I_{2(aq)}} = \frac{[I_{2(aq)}]_{eq}}{c^{\circ}}$, avec $[I_{2(aq)}]_{eq} = s = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et $c^{\circ} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ exactement.

Finalement :

$$K^{\circ}_1 = 1,30 \cdot 10^{-3}$$

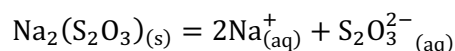
Dissolution dans une solution de thiosulfate de sodium

3) Le thiosulfate de sodium est un solide ionique constitué d'ions Na^+ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, dans des proportions 2:1, pour assurer la neutralité du solide. Le thiosulfate de sodium solide est donc symbolisé par :



Il s'agit d'un **corps pur** car il est constitué des entités Na^+ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en proportions définies.

4) La réaction de dissolution dans l'eau peut se symboliser par l'équation :



Par définition, la concentration de la solution limpide est la quantité de matière n de $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_{(s)}$ qu'on a dissous divisée par le volume V de la solution : $C = \frac{n}{V}$. Le bilan de matière de cette dissolution rigoureusement totale montre immédiatement que lorsqu'on dissout n mol de solide, il apparaît $2n$ moles d'ions Na^+ et n moles d'ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Par conséquent, la solution contient :

$$[\text{Na}^+]_0 = 2C = 0,800 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = C = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

5) Le quotient réactionnel Q est nul initialement, car les concentrations en produits sont nulles, donc $Q < K^{\circ}$ et la réaction évolue dans le sens direct. Étant donnée la valeur extrêmement élevée de K° , on peut s'attendre à une réaction **quantitative** : totale avec rupture d'équilibre si le diiode solide est en défaut **ou bien** quasi-totale si l'ion thiosulfate (soluté) est en défaut.

Or les quantités initiales sont de $n = \frac{m}{M(I_2)} = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ pour le diiode, et $CV = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ pour l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$. C'est donc clairement $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$ qui est le réactif limitant ($\frac{4,00}{2} < \frac{3,94}{1}$).

On dresse alors un tableau d'avancement, dans l'hypothèse d'une réaction quasi-totale, **l'unité étant la mole** :

	$I_{2(s)}$	$S_2O_3^{2-} (aq)$	$S_4O_6^{2-} (aq)$	$I^-_{(aq)}$
état initial	$3,94 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	0	0
état final (équilibre)	$1,94 \cdot 10^{-3}$	traces	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$

Dans le cadre de cette hypothèse, en divisant par le volume $V = 10,0$ mL, on trouve que les concentrations finales sont $[S_4O_6^{2-}] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[I^-] = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On utilise alors la loi de Guldberg et Waage pour retrouver la concentration d'équilibre en ions thiosulfate $S_2O_3^{2-} (aq)$. À l'équilibre, on a (le solide $I_{2(s)}$ étant présent et d'activité 1) :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{[S_4O_6^{2-}] \times [I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2 \times c^\circ} \Rightarrow [S_2O_3^{2-}] = \sqrt{\frac{0,2 \times 0,4^2}{2,8 \cdot 10^{15}} c^\circ} = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration correspond à une quantité $\epsilon = [S_2O_3^{2-}] \times V = 3,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$, ce qui est bien infime par rapport à la quantité initiale d'ions thiosulfate ($4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$). Ceci **valide l'hypothèse** d'une réaction quasi-totale et l'ensemble des résultats.

Conclusion :

L'état final est un état d'équilibre chimique ; il reste $1,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de diiode solide (0,49 g).
La solution contient les concentrations suivantes d'ions : $[S_4O_6^{2-}] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[I^-] = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Na^+] = 0,800 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[S_2O_3^{2-}] = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

6) Pour que la réaction conduise à la disparition du diiode solide (rupture d'équilibre), il faut apporter un **excès d'ions thiosulfate**, afin que le diiode soit limitant.

D'après la stœchiométrie de la réaction, il faut donc apporter une quantité d'ions thiosulfate supérieure au double de celle du diiode, soit un volume de solution V' tel que $CV' > 2n$. On en déduit :

$$V' > \frac{2n}{C} = 19,7 \text{ mL}$$

La réaction est alors rigoureusement totale. En effet, lorsque le dernier grain de diiode disparaît, il reste l'excès d'ions thiosulfate : $[S_2O_3^{2-}]$ n'est donc pas négligeable et $Q = \frac{[S_4O_6^{2-}] \times [I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2 \times c^\circ}$ a donc une valeur inférieure à $K^\circ = 2,8 \cdot 10^{15}$.

Il faut apporter plus de 19,7 mL de la solution de thiosulfate de sodium pour détruire tout le diiode solide.

Notons que ce volume est beaucoup plus raisonnable que les 3,03 litres d'eau envisagés dans la question 1 ! En outre, la nocivité due au diiode a été éliminée. C'est donc une méthode très efficace de destruction des halogènes au laboratoire.

III) Étude de l'isomérisation d'un complexe du mercure par spectrophotométrie

1) Par application de la loi de Guldberg et Waage, la constante d'équilibre K° de la réaction (R1) est égale au quotient réactionnel à l'équilibre. En assimilant l'activité des solutés à leur concentration, on a donc :

$$K^\circ = \frac{[HgDZ_{2b}]_{eq}}{[HgDZ_{2a}]_{eq}}$$

Or d'après l'indication de l'énoncé : $[HgDZ_{2b}]_{eq} \ll [HgDZ_{2a}]_{eq}$. Par conséquent, on peut affirmer :

$$K^\circ \ll 1$$

2) Attention ! Cette question ne se présente pas comme une question de cours. Même si on doit

s'inspirer de ses connaissances (on connaît notamment la nécessité de « faire le blanc »), il faut impérativement repartir de la définition de l'absorbance telle qu'elle est présentée dans l'énoncé !

Protocole :

a) On remplit tout d'abord une cuve de longueur L avec du toluène uniquement. On mesure l'intensité lumineuse transmise $I_{t,S}$.

b) On vide la cuve, on la rince alors avec un peu de solution, puis on la remplit de la solution. On mesure l'intensité lumineuse transmise I_t .

c) On calcule alors l'absorbance en effectuant : $A_\lambda = \ln\left(\frac{I_{t,S}}{I_t}\right)$.

En effet, d'après l'énoncé, les intensités lumineuses ont pour expressions :

$$I_{t,S} = a \cdot I_0 \cdot \exp(-\alpha_S(\lambda) \cdot L)$$

$$I_t = a \cdot I_0 \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot L)$$

Ainsi, en faisant le rapport de ces deux grandeurs et en passant au logarithme, on trouve :

$$\ln\left(\frac{I_{t,S}}{I_t}\right) = \ln\left(\exp\left((\alpha(\lambda) - \alpha_S(\lambda)) \cdot L\right)\right) = (\alpha(\lambda) - \alpha_S(\lambda)) \cdot L$$

... ce qui donne bien l'absorbance, telle que définie par l'énoncé : $A_\lambda = (\alpha(\lambda) - \alpha_S(\lambda)) \cdot L$.

3) Tout d'abord, on remarque qu'en combinant la définition de l'absorbance avec l'expression du coefficient $\alpha(\lambda)$, on trouve bien la loi de Beer-Lambert usuelle :

$$A_\lambda = (c_a \times \epsilon_a(\lambda) + c_b \times \epsilon_b(\lambda)) \cdot L$$

D'après le protocole décrit, on déclenche le chronomètre au moment où on fait cesser l'irradiation :

- à un instant t donné, les concentrations de HgDZ_{2a} et HgDZ_{2b} , notées $c_a(t)$ et $c_b(t)$ respectivement, sont toujours telles que $c_a(t) + c_b(t) = c_T$. On peut donc écrire :

$$A_\lambda(t) = (c_a(t) \times \epsilon_a(\lambda) + c_b(t) \times \epsilon_b(\lambda)) \cdot L$$

$$= \left((c_T - c_b(t)) \times \epsilon_a(\lambda) + c_b(t) \times \epsilon_b(\lambda) \right) \cdot L$$

$$= \left(c_T \times \epsilon_a(\lambda) + c_b(t) \times (\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_a(\lambda)) \right) \cdot L$$

- si on attend très longtemps ($t \rightarrow +\infty$), le système revient à l'équilibre. Or on sait que dans cet état, la concentration de HgDZ_{2b} est négligeable devant celle de HgDZ_{2a} . On aura donc $c_{a,\infty} \approx c_T$ et $c_{b,\infty} \ll c_{a,\infty}$. Si on ne choisit pas une longueur d'onde telle que $\epsilon_a(\lambda)$ est trop faible, la loi de Beer-Lambert se simplifie donc en :

$$A_{\lambda,\infty} \approx (c_T \times \epsilon_a(\lambda)) \cdot L$$

Par conséquent :

$$A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} = \left(c_T \times \epsilon_a(\lambda) + c_b(t) \times (\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_a(\lambda)) \right) \cdot L - (c_T \times \epsilon_a(\lambda)) \cdot L$$

$$A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} = c_b(t) \times (\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_a(\lambda)) \cdot L$$

Ceci montre bien que $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$ est proportionnel à $c_b(t)$, et que le facteur de proportionnalité vaut : $(\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_a(\lambda)) \cdot L$.

4) Entre l'instant initial $t = 0$ et une durée très longue ($t \rightarrow +\infty$), le spectre de la solution passe progressivement du spectre noté $A_{\lambda,0}$ au spectre noté $A_{\lambda,\infty}$ sur la figure (ce dernier étant pratiquement le spectre de HgDZ_{2a} seul).

Ainsi :

- à 395 et 530 nm, l'absorbance est constante pendant toute l'expérience : ces deux points sont en effet des points particuliers, appelés *points isobestiques*, où les spectres de HgDZ_{2a} et HgDZ_{2b} se coupent, c'est-à-dire où $\epsilon_a(\lambda) = \epsilon_b(\lambda)$. Il ne faut donc surtout pas choisir ces

longueurs d'onde pour suivre la réaction ! On aurait $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} = 0$ durant toute l'expérience !

- à $\lambda = 600$ nm, on s'aperçoit que l'absorbance présente un extremum et une valeur satisfaisante sur le spectre initial. Mais au fur et à mesure que la réaction évolue, ce n'est plus le cas : l'absorbance chute et on sait que lorsque les valeurs de A sont trop faibles, la précision des mesures se dégrade...

- à $\lambda = 484$ nm, l'absorbance initiale a une valeur satisfaisante et on se situe pratiquement à un extremum local. Au fur et à mesure du temps, l'absorbance augmente et on atteint un maximum très net. On rappelle que choisir un extremum du spectre (point où $\frac{dA}{d\lambda} = 0$) permet de réduire l'incertitude due au choix précis de λ .

La longueur d'onde optimale pour le suivi cinétique est donc : $\lambda = 484$ nm.

5) Si on admet que la forme HgDZ_{2b} n'absorbe pratiquement pas la lumière à $\lambda = 484$ nm, c'est que $\epsilon_b(484 \text{ nm}) \ll \epsilon_a(484 \text{ nm})$. La relation de la question 3 se simplifie donc en :

$$A_{484 \text{ nm}}(t) - A_{484 \text{ nm},\infty} \approx -c_b(t) \times \epsilon_a(484 \text{ nm}) \cdot L$$

En appliquant cette relation à $t = 0$, on trouve :

$$A_{484 \text{ nm},0} - A_{484 \text{ nm},\infty} \approx -c_b(0) \times \epsilon_a(484 \text{ nm}) \cdot L$$

Or pour $t \rightarrow +\infty$, l'essentiel du complexe est sous forme HgDZ_{2a} , donc :

$$A_{484 \text{ nm},\infty} \approx c_T \times \epsilon_a(484 \text{ nm}) \cdot L$$

En divisant terme à terme les deux égalités précédentes, on obtient :

$$\frac{c_b(0)}{c_T} \approx \frac{A_{484 \text{ nm},\infty} - A_{484 \text{ nm},0}}{A_{484 \text{ nm},\infty}} = \frac{0,92 - 0,25}{0,92} = 0,73$$

Conclusion :

À l'instant initial, c'est-à-dire au moment où on stoppe l'irradiation, le système contient 73% de complexe HgDZ_{2b} et 27% de complexe HgDZ_{2a} .

6) Si la réaction (-1) est d'ordre 1, alors sa loi temporelle intégrée est la suivante :

$$c_b(t) = c_b(0) \cdot \exp(-k_{-1} \cdot t)$$

Remarque : il est conseillé de connaître par cœur cette loi temporelle de l'ordre 1, mais si ce n'est pas le cas, on la retrouve rapidement en posant et résolvant l'équation différentielle correspondante (voir cours).

On utilise alors à nouveau la relation de la question 3, simplifiée comme à la question précédente :

$$\begin{aligned} A_{484 \text{ nm}}(t) - A_{484 \text{ nm},\infty} &\approx -c_b(t) \times \epsilon_a(484 \text{ nm}) \cdot L \\ &= -(c_b(0) \cdot \exp(-k_{-1} \cdot t)) \times \epsilon_a(484 \text{ nm}) \cdot L \end{aligned}$$

En appliquant cette relation à $t = 0$, on trouve :

$$A_{484 \text{ nm},0} - A_{484 \text{ nm},\infty} \approx -c_b(0) \times \epsilon_a(484 \text{ nm}) \cdot L$$

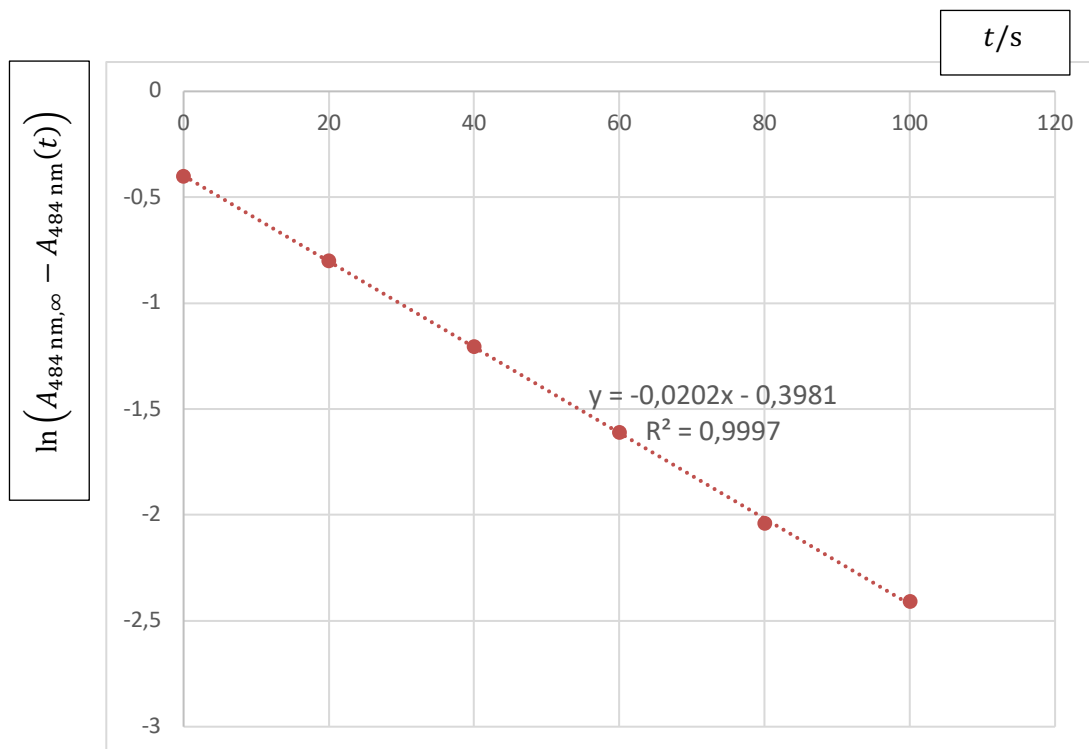
On trouve donc bien la relation demandée :

Si la réaction (-1) est d'ordre 1, alors l'absorbance suit la loi temporelle :
 $A_{484 \text{ nm}}(t) - A_{484 \text{ nm},\infty} = (A_{484 \text{ nm},0} - A_{484 \text{ nm},\infty}) \cdot \exp(-k_{-1} \cdot t)$

7) Il faut vérifier que les valeurs relevées dans le tableau de valeurs fourni suivent la loi modèle établie précédemment. Pour cela, il faut multiplier les deux membres de l'égalité par -1 pour avoir des valeurs positives, puis passer au logarithme. On obtient :

$$\ln(A_{484 \text{ nm},\infty} - A_{484 \text{ nm}}(t)) = \ln(A_{484 \text{ nm},\infty} - A_{484 \text{ nm},0}) - k_{-1} \cdot t$$

Ainsi, on place les points $(t; \ln(A_{484 \text{ nm},\infty} - A_{484 \text{ nm}}(t)))$ sur un graphe (sur le papier millimétré fourni) : si la loi modèle est bien suivie, ils doivent être alignés.



corrélacion entre $\ln(A_{484 \text{ nm},\infty} - A_{484 \text{ nm}}(t))$ et t

L'alignement semble excellent, ce que confirme un très bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9997$). On ne décèle pas de courbure, et le nombre de points est significatif :

Les résultats expérimentaux confirment l'hypothèse d'un ordre 1 pour la réaction (-1).

Par identification avec la loi modèle, le coefficient directeur de la droite de régression donne l'opposé de la constante k_{-1} , d'où :

$$k_{-1} \approx 0,020 \text{ s}^{-1}$$