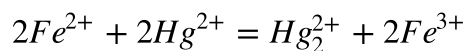


# Détermination de la cinétique d'une réaction

On s'intéresse à la cinétique de la réaction totale de réduction des ions  $Hg^{2+}$  par les ions  $Fe^{2+}$  selon la réaction (en solution aqueuse) :



La loi de vitesse de cette réaction est de la forme :

$$v = k[Fe^{2+}]^p[Hg^{2+}]^q$$

Expérimentalement, on obtient le suivi cinétique avec deux concentrations initiales  $[Hg^{2+}]_0$  et  $[Fe^{2+}]_0$  différentes :

- Expérience 1 :  $[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{min})$	0	1	2	4	$\infty$
$\frac{[Hg^{2+}]_t}{[Hg^{2+}]_0}$	1	0.37	0.14	0.018	0

Expérience 2 :  $[Hg^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{min})$	0	1	2	3	$\infty$
$\frac{[Hg^{2+}]_t}{[Hg^{2+}]_0}$	1	0.5	0.33	0.25	0

1) Justifier que la méthode de dégénérescence l'ordre est applicable pour l'expérience 1.

On a un excès d'ion ferreux, un avancement maximum de  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui ne modifie que très peu la concentration initiale en fer :

$$v_{\text{exp1}} = k[Hg^{2+}]_t^q = -\frac{1}{2} \frac{d[Hg^{2+}]_t}{dt}$$

2) Quelle régression linéaire est-il pertinent d'envisager si :

- $q=0$  ?
- $q=1$  ?
- $q=2$  ?

Si  $q=0$  alors :  $[Hg^{2+}]_t = [Hg^{2+}]_0 - 2kt$

Si  $q=1$  alors  $\ln \left( \frac{[Hg^{2+}]_t}{[Hg^{2+}]_0} \right) = -2kt$

Si  $\alpha=2$  alors  $\frac{1}{[Hg^{2+}]}$  est une fonction linéaire du temps

3) Proposer un programme sous python utilisant la méthode de Monte Carlos afin de trouver la valeur de  $q$ .

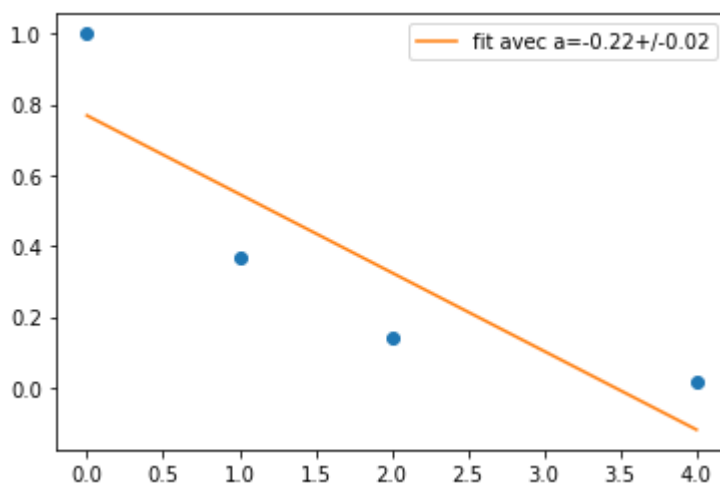
On supposera que les valeurs  $\frac{[Hg^{2+}]_t}{[Hg^{2+}]_0}$  sont données avec une incertitude de 10%.

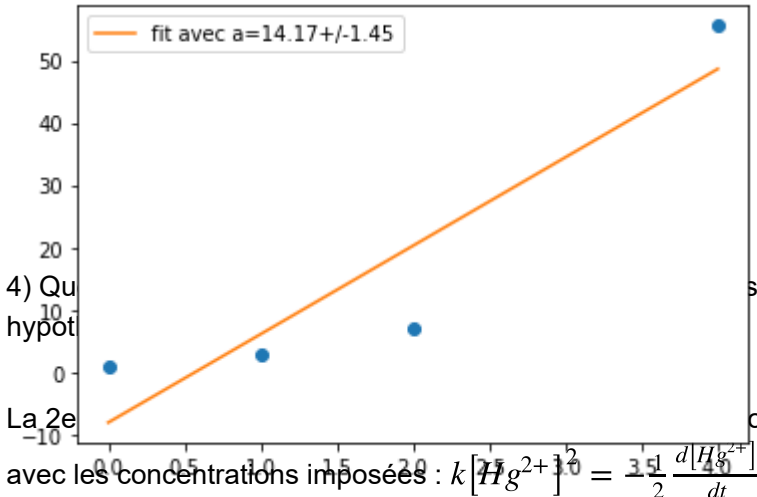
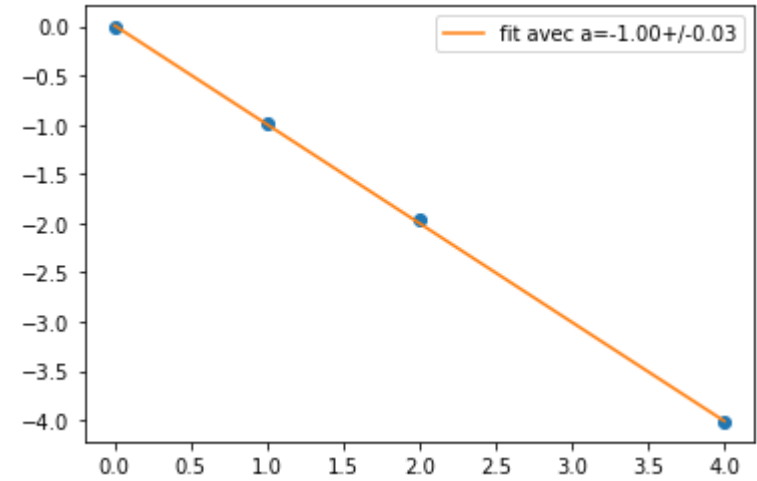
In [24]:

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 t=np.array([0,1,2,4])
5 C=np.array([1,0.37,0.14,0.018])
6 N=1000
7 a=np.zeros(N)
8 b=np.zeros(N)
9 for i in range(N):
10     Ci=np.random.normal(C,0.1*C)
11     yi=Ci
12     ai,bi=np.polyfit(t,yi,1)
13     a[i],b[i]=ai,bi
14 plt.plot(t,C,'o')
15 plt.plot(t,np.mean(a)*t+np.mean(b),label="fit avec a={0:.2f}+/-{1:.2f}".format(
16 plt.legend()
17 plt.show()
18 for i in range(N):
19     Ci=np.random.normal(C,0.1*C)
20     yi=np.log(Ci)
21     ai,bi=np.polyfit(t,yi,1)
22     a[i],b[i]=ai,bi
23 plt.plot(t,np.log(C),'o')
24 plt.plot(t,np.mean(a)*t+np.mean(b),label="fit avec a={0:.2f}+/-{1:.2f}".format(
25 plt.legend()
26 plt.show()
27 for i in range(N):
28     Ci=np.random.normal(C,0.1*C)
29     yi=1/Ci
30     ai,bi=np.polyfit(t,yi,1)
31     a[i],b[i]=ai,bi
32 plt.plot(t,1/C,'o')
33 plt.plot(t,np.mean(a)*t+np.mean(b),label="fit avec a={0:.2f}+/-{1:.2f}".format(
34 plt.legend()
35 plt.show()

```





4) Qu  
hypot

suppose l'ordre global égale à 2 ? Vérifier cette

La 2e

ons également l'ordre global égale à 2 alors,

avec les concentrations imposées :  $k[Hg^{2+}]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[Hg^{2+}]}{dt}$  La régression à vérifier est alors :

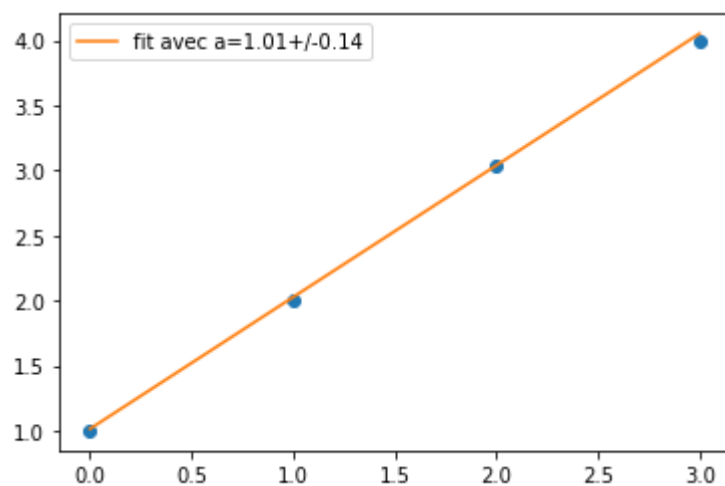
$$\frac{1}{[Hg^{2+}]} = a't + Cte$$

In [26]:

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 t=np.array([0,1,2,3])
5 C=np.array([1,0.5,0.33,0.25])
6 N=1000
7 a=np.zeros(N)
8 b=np.zeros(N)
9
10 for i in range(N):
11     Ci=np.random.normal(C,0.1*C)
12     yi=1/Ci
13     ai,bi=np.polyfit(t,yi,1)
14     a[i],b[i]=ai,bi
15 plt.plot(t,1/C,'o')
16 plt.plot(t,np.mean(a)*t+np.mean(b),label="fit avec a={0:.2f}+/-{1:.2f}".format(
17 plt.legend()
18 plt.show()

```



In [ ]:

1