

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



PLYCOPIE SUR LA CINETIQUE CHIMIQUE

Réaliser par : BAAZIZ Bahia

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



PLYCOPIE SUR LA CINETIQUE CHIMIQUE

Avant-propos

Ce polycopié propose l'essentiel des connaissances en chimie cinétique pour les étudiants inscrit en 2^{ème} année universitaire. Ce travail s'organise selon 3 chapitres et 3 travaux dirigés et 5 travaux pratiques complémentaires :

*Dans le **premier chapitre**, nous donnons les quelques préalables, spécifiques à la chimie cinétique formelle, nécessaires à la compréhension du reste du manuscrit. Une série d'exercices avec corrigé détaillé est nécessaire pour la compréhension des phénomènes étudiés ;*

*Le **chapitre 2** donne un aperçu sur les réactions complexes et complété par une application d'une série d'exercices avec corrigé détaillé ;*

*Le **chapitre 3** est une initiation à la catalyse chimique. Une série d'exercices à été proposée.*

5 Travaux pratiques ont été proposés avec un corrigé détaillé.

Sommaire

	page
<i>Chapitre 1: Vitesse des réactions</i>	1
1.1. Généralité sur la cinétique	1
1.2. Type de réaction chimiques	1
1.2.1. Réaction homogène	1
1.2.2. Réaction hétérogène	1
1.3. Réaction chimiques	2
1.4. Vitesse des réactions	2
1.4.1. Vitesse de disparition (de transformation)	2
1.4.2. Vitesse de formation	2
1.4.3. Vitesse globale	2
1.4.4. Vitesse volumique ou vitesse spécifique	3
1.4.5. Vitesse moyenne et instantanée	3
1.4.6. Vitesse initiale ou (maximale)	4
1.5. Réactions élémentaires	4
1.5.1. Monomoléculaire (unimoléculaire)	5
1.5.2. Dimoléculaires (bimoléculaire)	5
1.5.3. Trimoléculaires	5
1.6. Cinétique formelle	5
1.7. Facteurs cinétiques influents la vitesse de la réaction (voir TP1)	6
1.8. Avancement de la réaction et degré d'avancement	6
1.8.1. Calcul des quantités d'espèces chimiques	7
1.8.2. Détermination du réactif limitant	8
1.9. Méthode de détermination de l'ordre d'une réaction	9
1.9.1. Méthode différentielle de Van't Hoff(1884)	9
1.9.2. Méthode d'intégrale d'Ostwald	10
1.9.3. Temps de demi-réaction (demi de vie)	10
1.9.4. Ordre d'une réaction ($n = \alpha + \beta = 0$)	10
1.9.4.1. Réaction d'ordre 0	10
1.9.4.2. Réaction d'ordre 1	11
1.9.4.3. Réaction d'ordre 2	12
1.9.4.4. Réaction d'ordre n (cas général)	13
1.9.4.5. Réaction simple d'ordre 2 ($a \neq b$)	13
1.10. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction	14
1.11. Influence de la température sur l'évolution d'une réaction chimique	15
1.12. Cinétique expérimentale (méthode expérimentales de l'étude cinétique chimique et la mesure des durées)	17
1.12.1. Suivi d'une cinétique qualitatif et quantitative	17
1.12.2. Détermination de l'ordre	18
Séries de travaux dirigés TD	27
 <i>Chapitre 2: Réactions complexes</i>	 56
2.1. Réactions élémentaires	56
2.2. Réactions complexes	57
2.2.1. Réactions composées	57
2.2.2. Réactions opposées ou réactions réversibles (incomplètes) ou réactions inverses	57
2.2.2.1. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1 (cas $b_0 = 0$)	58
2.2.2.2. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1	58
2.2.2.3. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2	59
2.2.2.4. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2	60

(cas $c = d = 0$)	
2.2.2. Réactions parallèles (concurrentes) ou réaction compétitives	61
2.2.3. Réactions successives ou consécutives	62
2.3. Réactions complexes	65
2.3.1. <i>Principe de base de mécanisme réactionnel</i>	65
2.3.2. Intermédiaire Réactionnel (IR)	66
2.4. Types de réactions complexes	66
2.4.1. Réaction en chaîne	66
2.4.1.1. Principe de Bodenstein	67
2.4.1.2. Application de l'approximation des États Quasi Stationnaires, AEQS	67
Séries de travaux dirigés TD	72
<i>Chapitre 3: Catalyse</i>	105
3.1. Catalyseur	105
3.1.1. Propriétés du catalyseur	105
3.1.1.1. Role spécifique	105
3.1.1.2. Role sélectif	105
3.2. Catalyse	105
3.2.1. <i>Catalyse homogène</i>	105
3.2.2. Catalyse hétérogène	105
3.2.3. Catalyse enzymatique	106
3.3. Cinétique d'une réaction complexe (cas d'une catalyse homogène)	107
3.4. Différent Rx en catalyse homogène	108
3.5. Catalyse enzymatique	108
3.5.1. Cinétique d'une catalyse enzymatique	109
3.5.2. Application d'une catalyse enzymatique	111
Séries de travaux dirigés TD	113

Travaux pratiques

- TP N° 1 : Étude qualitative des facteurs cinétiques
- TP N° 2 : Étude cinétique d'une réaction par pH-mètre
- TP N° 3 : Étude cinétique par conductimétrie de la saponification de l'acétate d'éthyle
- TP N° 4 : Étude de la vitesse d'oxydation des ions iodure par les ions persulfate par une méthode chimique
- TP N° 5 : Étude cinétique de la réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure

Chapitre 1: Vitesse des réactions

La base en cinétique chimique est de trouver :

- une relation entre la vitesse et la concentration du réactif en fonction du temps (au cours du temps)
- une relation entre la vitesse et la Température (**Arrhenius**)

1.1. Généralité sur la cinétique

L'étude de la thermodynamique nous renseigne sur la possibilité ou l'impossibilité de telle ou telle réaction de se produire à une température donnée sans spécifier le facteur temps. Il a fallu introduire un nouveau paramètre qui nous renseigne sur le temps (c.-à-d. toute réaction à une durée limitée). Ce nouveau paramètre est la vitesse de réaction, noté v .

La cinétique c'est une science récente par apport à la thermodynamique. Le mot cinétique vient du Grec Kinetos (c.-à-d. transformation-modification). C'est une science qui étudie les transformations au cours du temps et portent sur l'étude de la vitesse des réactions chimiques. La cinétique permet d'établir des lois de vitesse qui sert à valider ou infirmer des hypothèses sur les mécanismes réactionnels des Rx chimiques. Donc, l'objectif de la cinétique chimique est l'étude des vitesses et les mécanismes des Rx.

La cinétique formelle est l'étude mathématique et expérimentale des quantités de matière ce qui veut dire c'est l'étude de l'évolution de la réaction globale en fonction du temps. En cinétique chimique, la vitesse s'exprime en mol/second. Par contre, en cinématique qui est une science physique, une partie de la mécanique qui étudie le mouvement, la vitesse s'exprime en m/second).

Dans le domaine de la conservation des aliments on cherche à ralentir les réactions chimiques. Par contre, dans le domaine industriel on cherche à augmenter les réactions chimiques on minimisant le temps réactionnel qui a un impact sur le cout de production de certaines espèces chimique.

1.2. Type de réaction chimique

Soit deux types de réactions:

1.2.1. Réaction homogène (RCH)

Produits de même nature gazeux ou liquide c.-à-d. une seule phase.

Exp : mélange de l'eau et de l'alcool (mélange homogène).

1.2.2. Réaction hétérogène (RCE)

Produits où (mélange réactionnel) de différent nature.

Exp : mélange de l'eau et de l'huile (mélange hétérogène).

Noter qu'une Rx hétérogène peut être une Rx homogène (RCE=RCH) mais, une Rx homogène ne peut jamais être hétérogène(RCH≠RCE)

1.3. Réaction chimique

La cinétique chimique définit trois catégories de réactions chimiques :

- *Réactions qui sont instantanées* : les réactifs sont consommés très rapidement (acido-basiques, Rx de précipitations, combustibles, explosifs) ($t_{1/2}$ **exprimé en second**);
- *Réactions lentes* qui durent de quelques secondes à quelques heures (synthèse d'eau, Rx d'estérification, etc.)
- *Réactions extrêmement lentes* (formation de la rouille, couche de sédiments qui se transforme en pétrole, Rx d'oxydation) ($t_{1/2}$ **exprimé en moins en million d'années**); diamants se transforme en carbone dont la durée est de ($t_{1/2}$ **exprimé en milliard d'années**).

1.4. Vitesse des réactions

Soit la réaction chimique : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Les valeurs de la vitesse se produisent à partir de la courbe des concentrations $C=f(t)$ à température constante) (voir Fig.1)

Si n_A mol de A disparaissent nous aurons n_C mole cC qui apparaissent

1.4.1. Vitesse de disparition (de transformation)

La vitesse d'une réaction chimique est définie par la variation de la quantité de matière au cours du temps par rapport à la disparition (du produit A ou le produit B).

Soit l'expression de la vitesse de disparition du produit A :

$$v_A = -\frac{n_{A(t_2)} - n_{A(t_1)}}{t_2 - t_1} = +\frac{\Delta n_A}{\Delta t} \quad (v_A \text{ s'exprime en mol/s ou mol /min ou mol/h})$$

1.4.2. Vitesse de formation

La vitesse d'une réaction chimique est définie par la variation de la quantité de matière au cours du temps par rapport à l'apparition d'un produit C ou le produit D.

Soit l'expression de la vitesse de formation du produit C :

$$v_C = +\frac{nc_{(t_2)} - nc_{(t_1)}}{t_2 - t_1} = +\frac{\Delta n_C}{\Delta t} \quad (v_C \text{ s'exprime en mol/s ou mol /min ou mol/h})$$

1.4.3. Vitesse globale

La stœchiométrie de la Rx montre que s'il disparaît a mol de A et b mol de B, il apparaît c mol de C et d mol de D donc la variation de concentration (ou la vitesse de disparition et de formation) proportionnelle au coefficient stœchiométrique, c.-à-d. pour que 10 moles de produit se forment, il faut 10 moles de réactif disparaissent. Cette durée est variable et dépend des conditions expérimentales.

Soit l'expression de la vitesse globale ou la vitesse de réaction :

$$v_g = v_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta n_B}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta n_c}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta n_d}{\Delta t} = \frac{dx}{dt}$$

($v_g = v_R$ s'exprime en mol/s)

1.4.4. Vitesse volumique ou vitesse spécifique v_s (Vitesse volumique instantanée et moyenne)

Lorsque le volume du mélange reste constant et les constituants du système forment une seule phase, dans ce cas on définit une vitesse volumique comme :

$$[c] = \frac{n}{V} \quad \text{ou} \quad [c] = \frac{x}{V} \quad \text{avec} \quad V = \text{Constant}$$

Soit l'expression de la vitesse volumique globale (la dérivée ce n'est que la pente de la tangente)

$$v_s = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

$$v_s = \frac{1}{V} \times v_g \quad (v_s \text{ s'exprime en mol L}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ ou mol L}^{-1} \text{min}^{-1} \text{ ou mol L}^{-1} \text{h}^{-1})$$

1.4.5. Vitesse moyenne et instantanée (v_i et v_m expriment en mol/s ou mol/min ou mol/h) (Fig.1)

Si la quantité de C produite est n_0 à l'instant t_0 et n_1 à l'instant t_1 ,

La vitesse moyenne v_m est définie par :

$$v_m = \frac{1}{\text{coef. stoch}} \left(\frac{x_{C_1} - x_{C_0}}{t_1 - t_0} \right) = \frac{\Delta x}{\Delta t}, \quad t_1 > t_0 \quad (x \text{ ou } n)$$

v_m s'exprime en mol (unité du temps)⁻¹

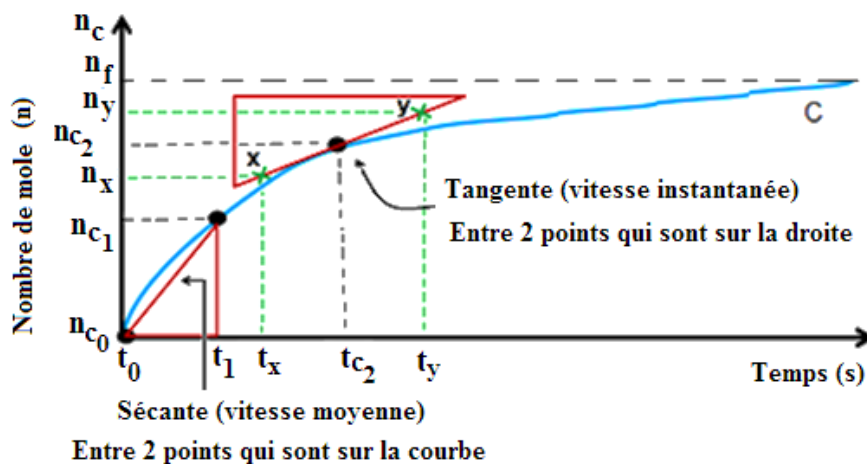


Figure 1 : variation en fonction du t de la quantité d'un produit

La vitesse instantanée v_{C_2} à un instant t_{C_2} est définie par

la dérivée par rapport au temps de son avancement x

$$v_{C_2} = \lim_{t_y \rightarrow t_x} \frac{n_y - n_x}{t_y - t_x} \Rightarrow v_{C_2} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=t_{C_2}} \Rightarrow v_{C_2} = \left(\frac{dx}{dt} \right)$$

$$v_{C_2} = \frac{dn_{C_2}}{dt} = \text{pente de la tangente à la courbe à l'instant } t \Rightarrow tg = \frac{n_y - n_x}{t_y - t_x}$$

v_{C_2} Correspond à la dérivée par rapport au temps de son avancement v_i s'exprime en mol (unité du temps)⁻¹

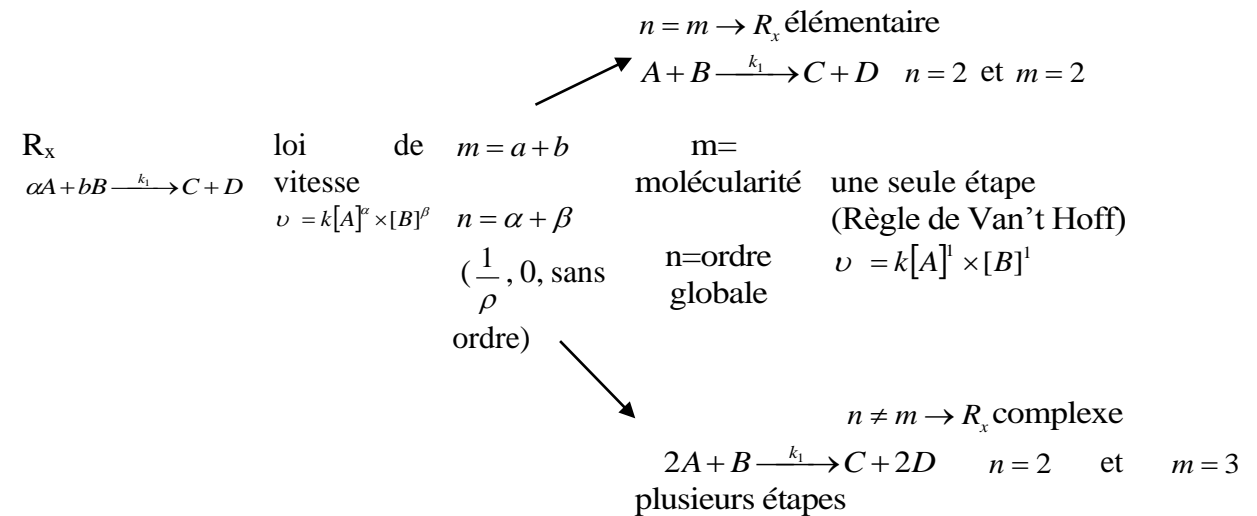
Remarque : $v_{(t)} = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\text{coef}; \text{stoch}} \frac{dn_t}{dt} = \text{pente} = tg$

1.4.6. Vitesse initiale ou (maximale)

Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée vitesse de réaction initiale. Les vitesses sont définies respectivement par la pente des deux tangentes à la courbe à t = 0

1.5. Réactions élémentaires

Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stœchiométriques.



Avec :

k : Coefficient ou constante de vitesse (dépend de la température, caractéristique de chaque réaction).

α, β : Ordres partiels de la réaction respectivement par rapport au réactif A, B. Ils peuvent être entiers ou fractionnés, positifs, nuls ou négatifs.

$n = (\alpha + \beta)$ (n est appelé ordre global de la réaction).

Une réaction élémentaire se classe suivant leur molécularité c.-à-d. suivant le nombre d'entité (atomes, molécules, ions) qui entrent en collision. On distingue les Rx suivantes :

1.5.1. Monomoléculaire (unimoléculaire):

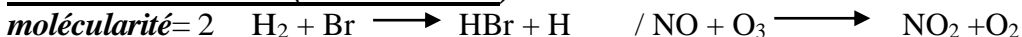
Une Rx implique une seule entité moléculaire est dite **unimoléculaire**. C'est des réactions de décompositions (ou dissociation) et les transpositions :

Exp : Rx **unimoléculaire**, **moléclarité= 1**, la décomposition du cyclo butane en phase gazeuse en éthylène



On observe dans ces réactions la rupture d'une ou plusieurs liaisons à l'intérieur d'une molécule. Seul la $[C_4H_8]$ a une influence sur la vitesse de réaction.

1.5.2. Dimoléculaires (bimoléculaire) :



La vitesse de la Rx est proportionnelle aux concentrations $[Br]$ et $[H_2]$:

$$v = k[Br]^1 \times [H_2]^1$$

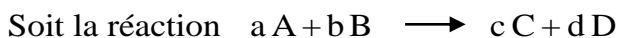
(*) Réaction élémentaire, une étape du mécanisme compliqué : $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

1.5.3. Trimoléculaires :

Ces processus sont beaucoup plus rares, car la probabilité pour qu'un point trois particules se rencontrent est faible. $A + B + C \longrightarrow D \quad v = k[A]^1 \times [B]^1 \times [C]^1$

1.6. Cinétique formelle

L'objet de cette partie est l'étude mathématique des relations entre les concentrations et le temps t.



Loi de la vitesse volumique : $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$

Équation	Loi de Van't Hoff	Loi de vitesse différentielle
$F_2O_2 \rightarrow F_2 + O_2$	$v = k [F_2O_2]$ Le réactif disparaît à la même vitesse que se forment les produits.	$v_g = -\frac{d[F_2O_2]}{dt} = \frac{d[F_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	$v = k [NO_2]^2$	$v_g = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$ $2v_g = -\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[NO]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt}$
$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$	$v = k [C_2H_2]^1 [H_2]^2$ Le dihydrogène est consommé deux fois plus rapidement que l'acétylène.	$v_g = -\frac{d[C_2H_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[C_2H_6]}{dt}$
$2NO + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$	$v = k [NO]^2 [H_2]^1$ $n \neq m_x$ Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.	$v_g = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{d[N_2]}{dt}$ $2v_g = -\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[H_2O]}{dt} = 2 \frac{d[N_2]}{dt}$

1.7. Facteurs cinétiques influents la vitesse de la réaction (voir TP1)

On appelle facteur cinétique tout paramètre permettant d'influencer la vitesse d'une transformation chimique ou de modifier la durée de la transformation. La durée de la Rx est exprimée approximation à $7-8t_{1/2}$. La figure suivante montre l'allure avec et sans facteur pour la même réaction donnée (**Fig.2**). Les facteurs sont :

1. Concentration des réactifs A et B (*Loi de Van't Hoff*),
2. Température du milieu : (*Lois d'Arrhenius*)
3. Catalyseur (amorceurs) (catalyseur liquide > catalyseur poudre > catalyseur en lame)
4. Pression
5. Solvant
6. Agitation
7. Éclairement (la lumière)

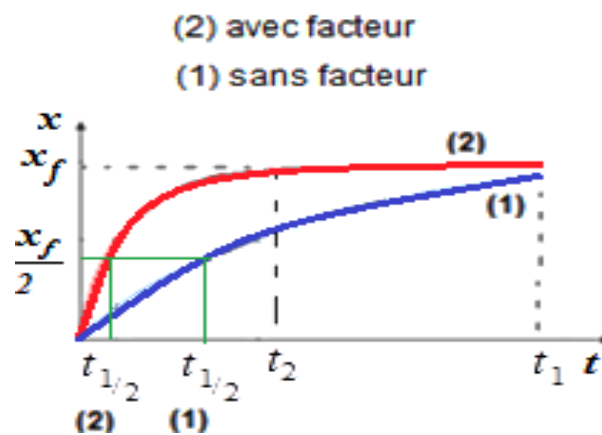


Figure 2 : durée de la transformation

1.8. Avancement de la réaction et degré d'avancement

Au cours d'une transformation chimique, un système évolue d'un état initial vers un état final en passant par des états intermédiaires. Chaque état intermédiaire est caractérisé par son avancement x **en mol**. L'état d'avancement final est atteint lorsque la transformation chimique est terminée ; le système n'évolue plus. À cet état final correspond un avancement final noté x_{final} **en mol**. (*avancement réel*).

L'état d'avancement maximal est atteint lorsqu'il y a disposition totale du réactif limitant. À cet état maximal correspond un avancement maximal noté x_{max} **en mol**. (*avancement théorique*).

Le taux d'avancement ou degré d'avancement « ζ » d'une réaction est donné par la relation suivante :

$$\zeta = \frac{x_{final}}{x_{max}}$$

1.8.1. Calcul des quantités d'espèces chimiques

Le tableau 1 donne le calcul des quantités d'espèces chimique (méthode de résolution)

Tableau 1. Calcul des quantités d'espèces chimique

Équation		aA	+	bB	\rightarrow	cC	+	dD
Quantité de matière à l'état initial (mol) $t=0$	$n_{A_0} = n_{B_0}$	n_{A_0}		n_{B_0}		$n_{C_0} = 0$		$n_{D_0} = 0$
Quantité de matière au cours du temps (mol) t		$n_{A_0} - x$		$n_{B_0} - x$		x		x
		$n_{A_0} - a\zeta$		$n_{B_0} - b\zeta$		$0 + c\zeta$		$0 + d\zeta$
Taux de conversion (τ) (τ) : fraction d'un réactif (sans unité)	$n_{A_t} = n_{B_t}$	$n_{A_0} - a(\tau \times n_{A_0})$		$n_{B_0} - b(\tau \times n_{B_0})$		$0 + c(\tau \times n_0)$		$0 + d(\tau \times n_0)$
Quantité de matière à l'avancement final (mol)	x_f	$n_{A_0} - x_f$		$n_{B_0} - x_f$		x_f		x_f
Quantité de matière au degré d'avancement final (mol)	ζ_f	$n_{A_0} - a\zeta_f$		$n_{B_0} - b\zeta_f$		$0 + c\zeta_f$		$0 + d\zeta_f$
Quantité de matière à l'avancement maximal x_{\max} ou degré d'avancement (mol)	x_{\max}	$n_{A_0} - x_{\max}$		$n_{B_0} - x_{\max}$		x_{\max}		x_{\max}
	ζ_{\max}	$n_{A_0} - a\zeta_{\max}$		$n_{B_0} - b\zeta_{\max}$		$0 + c\zeta_{\max}$		$0 + d\zeta_{\max}$
		0		0		x_{\max}		x_{\max}

$$\text{Avec : } \xi = -\frac{n_{A_t} - n_{A_0}}{a} = -\frac{n_{B_t} - n_{B_0}}{b} = \frac{n_{C_t} - n_{C_0}}{c} = \frac{n_{D_t} - n_{D_0}}{d} \dots\dots(1)$$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \times \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \times \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \times \frac{dn_D}{dt} \dots\dots(2)$$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\rho_i} \frac{dn_i}{dt} \dots\dots\dots \text{en mol.s}^{-1} \text{ ou mol.min}^{-1} \text{ ou mol.h}^{-1}$$

$$= \frac{1}{\rho_i} \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\rho_i} \frac{d[C]}{dt} \dots\dots \text{en mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ou mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{Avec } \tau = \frac{\rho_i \zeta}{n_0} \quad \text{et} \quad \zeta = \frac{n_0 - n_i}{\rho_i} \quad (\rho_i \text{ est le coefficient stœchiométrique}).$$

1.8.2. Détermination du réactif limitant

On nomme réactif limitant le réactif qui, en disparaissant le 1^{er}, détermine les quantités de matières maximales obtenues pour les produits de la réaction (Figs 3,4).

Exp : si on fait bruler une bougie dans une bouteille contenant de l'air, l'O₂ disparaîtra en premier, ce qui stoppera la combustion. L'O₂ est alors le réactif limitant. La Rx s'arrête.

(Quant-on est dans une solution aqueuse on ne peut pas mesurer la quantité d'eau qui apparait (solvant))

Le tableau suivant donne l'avancement de la réaction exprimé en degré d'avancement « ζ »

	4NH ₃	+	5O ₂	→	4NO	+	6H ₂ O
t = 0	100		100		0		n ₀
t	100-4 ζ =0		100-5 ζ =0		0+4 ζ		n ₀ +6 ζ
	100-4 ζ_{\max_1} =0		100-5 ζ_{\max_2} =0		0+4 ζ_{\max}		n ₀ +6 ζ_{\max}
Réactif limitant (mol)	ζ_{\max_1} =25		ζ_{\max_2} =20				
Composition maximale du système	20 mol		0 mol		80 mol		0+120 mol

Déterminer le réactif limitant
$$\begin{cases} 100 - 4\zeta_{\max_1} = 0 \Rightarrow \zeta_{\max_1} = 25 \\ 100 - 5\zeta_{\max_2} = 0 \Rightarrow \zeta_{\max_2} = 20 \end{cases}$$

On prend le plus petit entre ζ_{\max_1} et ζ_{\max_2}

On prend $\zeta_{\max_2} = 20$ (C'est le réactif limitant, la Rx s'arrête)

- $\zeta_{\max_1} = \zeta_{\max_2} \Rightarrow$ la Rx est stœchiométrique et les réactifs disparaissent au même moment.
- La Rx peut s'arrêter lorsqu'il reste encore des réactifs non transformés.

ζ ne varie plus et atteint une valeur ζ_{eq} qui caractérise l'équilibre chimique

ζ_{eq} n'est pas nécessairement égal à la valeur ζ_{\max} ($\zeta_{eq} \neq \zeta_{\max}$)

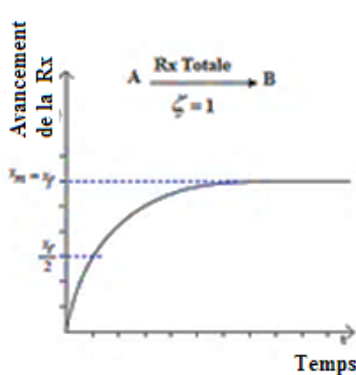


Fig.3

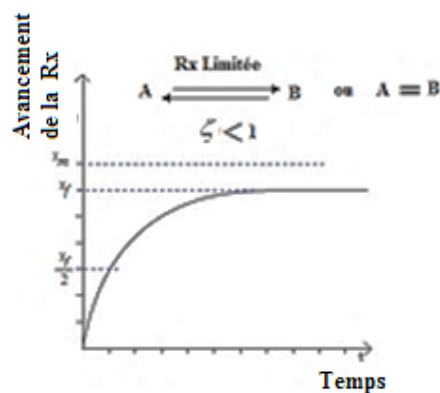


Fig.4

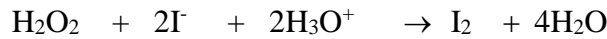
Équation

(Rx limitée)



t = 0	0,1	0,1	0	n ₀
t	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1 - \zeta_{eq} = 0 \\ 0,033 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1 - \zeta_{eq} = 0 \\ 0,033 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \zeta_{eq} \\ 0,067 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n_0 + \zeta_{eq} \\ n_0 + \zeta_{eq} \end{array} \right.$

Remarque cas d'excès



t = 0	n ₀₁	n ₀₂	Excès	0	n ₀
t	n _{01-x}	n _{02-x}	Excès	x	4x

1.9. Méthode de détermination de l'ordre d'une réaction

Il existe 2 méthodes expérimentales {
Méthode différentielle de Van't Haff (1884) (*est la plus fiable*)
Méthode d'intégrale d'Ostwald

Si l'ordre de la réaction est connu, alors la méthode d'intégration est utile pour obtenir des valeurs précises des constantes de vitesse. Par contre, approcher une réaction nouvelle avec une méthode d'intégration peut conduire à des erreurs dans la mesure où il est facile d'assimiler une réaction d'ordre 1.8 à une réaction d'ordre entier 2.

1.9.1. Méthode différentielle de Van't Haff(1884)

Soit $v = k [C]^n \Rightarrow$ si on porte la variation de $[C] = f(t)$, on constate d'après la Figure 5 que la tg en chaque point n'est autre que la vitesse $v = \frac{dC}{dt}$

Si on passe au logarithme $\log v = \log K + n \log C$ (**Fig.6**), la pente représente la valeur de n (ordre) et logk est l'ordonné à l'origine.

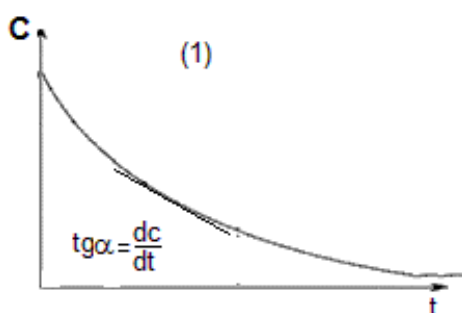


Fig.5

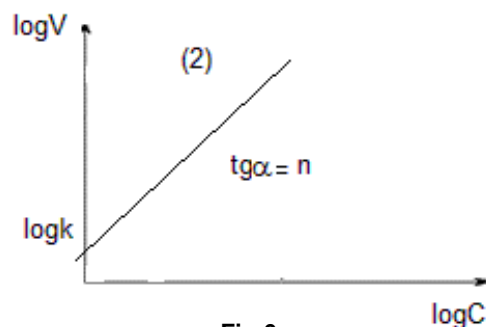


Fig.6

1.9.2. Méthode d'intégrale d'Ostwald

Soit l'expression de Van't Hoff $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ avec $n = \alpha + \beta$

Par méthode d'intégration, en donnant à n différentes valeurs, il déduit l'équation qui répond à la variation de la concentration de l'élément à doser :

1.9.3. Temps de demi-réaction (demi de vie)

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, correspond au temps nécessaire pour que l'avancement x soit parvenu à la moitié de sa valeur finale

$$\left(x_{t_{1/2}} = \frac{x_f}{2} \right) \text{ ou } \left(x_{t_{1/2}} = \frac{x_{\max}}{2} \right) \text{ ou bien } \left([A] = \frac{[A]_0}{2} \right)$$

- si la transformation est totale, $t_{1/2}$ correspond à la disparition de la moitié de la quantité de matière du réactif limitant.
- $t_{1/2}$ est déterminé graphiquement à partir de la courbe $C=f(t)$. Il permet aussi de déterminer les ordres partiels α et β
- le temps de demi-réaction augmente quand la vitesse de réaction diminue. La durée est exprimée approximation à $7-8t_{1/2}$
- si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.

1.9.4. Ordre d'une réaction ($n = \alpha + \beta = 0$)

1.9.4.1. Réaction d'ordre 0

La réaction d'ordre 0 est celle dont la vitesse est indépendante de la concentration des réactifs.

Loi de vitesse : Soit la réaction : $A \rightarrow B$ $v = k_0 [A]^\alpha$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^0 = k_0 \quad v \text{ est constante (Fig.7)}$$

$$d[A] = -k_0 dt \longrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k_0 \int_0^t dt \quad [A] - [A]_0 = -k_0 \times (t - 0)$$

$$[A] = [A]_0 - k_0 \times t \dots \text{droite de Pente } = -k \text{ et ordonnée à l'origine } [A]_0 \text{ (Fig.8)}$$

$$k_0 = \frac{[A]_0 - [A]}{t} \quad K \text{ s'exprime en mol.l}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$$

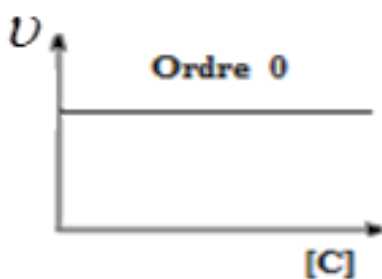


Fig.7



Fig.8

Temps de demi-réaction :

$$t = t_{1/2} \longrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \longrightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k_0 \times t_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0}$$

$t_{1/2}$ est proportionnel avec $[A]_0$ $t_{1/2}$ dépend de la concentration du réactif.

1.9.4.2. Réaction d'ordre 1

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

Loi de vitesse : Soit la réaction : $A \longrightarrow B + C \quad v = k [A]^\alpha$ (Fig.9)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$$

En séparant les variables $\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \times dt$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt \quad \text{sachant que } \int_0^x \frac{1}{x} = \ln x - \ln 0$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1(t - t_0) \quad \text{on a } \ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1 t \quad k_1 \equiv \text{s'exprime en (temps)}^{-1}$$

C'est une droite de pente $= -k_1$ et ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$ (Fig.10)

$$\Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad \text{(Fig.11) donc } k_1 = \frac{1}{t} \times \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Temps de demi-réaction : ($t_{1/2}$ c.-à-d. au bout duquel a disparu la moitié du réactif)

$$t = t_{1/2} \quad \text{donc} \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \times e^{-k_1 \times t_{1/2}} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$

$t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, c'est une caractéristique d'une cinétique du premier ordre.

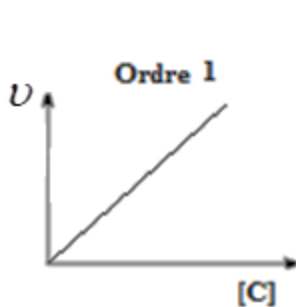
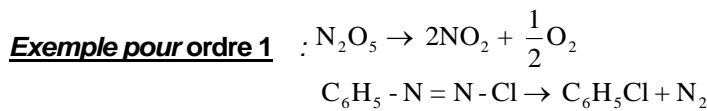


Fig.9

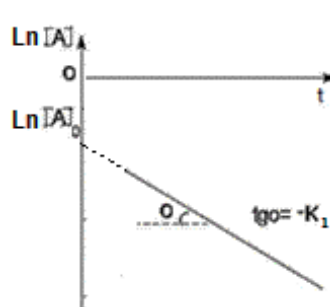


Fig.10

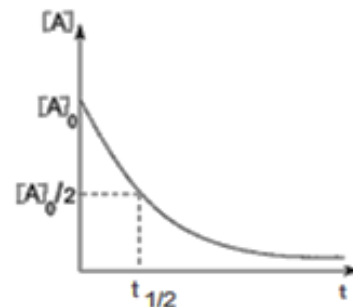
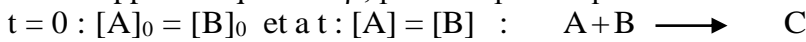


Fig.11

1.9.4.3. Réaction d'ordre 2

L'action d'un corps A sur un corps B est souvent une réaction d'ordre 2

Nous supposons que $\alpha = \beta$, pour simplifier qu'a



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A] \times [B] = k[A]^2 = k[B]^2 \quad (\text{Fig.12})$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \longrightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k_2 dt = k_2 \int_0^t dt \quad \text{sachant que } -\int_0^x \frac{1}{x^2} = \frac{1}{x}$$

$$\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) = k_2 \times t \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 \times t$$

C'est une droite de pente $= k_2$ et ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0}$ (Fig.13)

$$k_2 = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) \quad (k_2 \equiv \text{L.mol}^{-1}.\text{temps}^{-1})$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_2 t [A]_0} \quad (\text{Fig.14})$$

Temps de demi-réaction : $t = t_{1/2}$ donc $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \times [A]_0} \quad \text{donc } t_{1/2} \text{ est } \underline{\text{inversément}} \text{ proportionnel avec } [A]_0$$

Exemple pour ordre 2

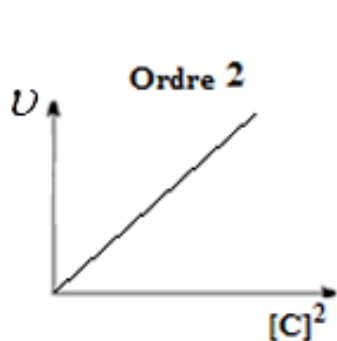
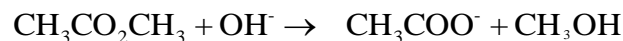
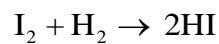


Fig.12

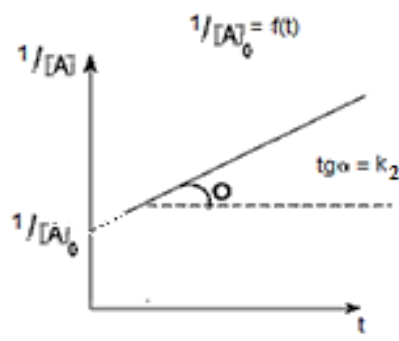


Fig.13

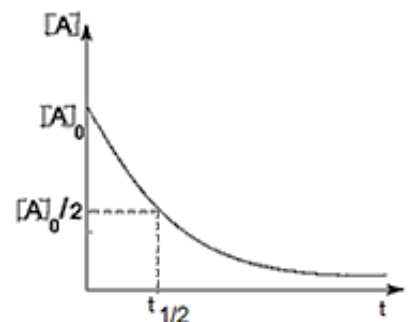


Fig.14

1.9.4.4. Réaction d'ordre n (cas général)

Une Rx du nième ordre par rapport à l'un des réactifs A obéit à la loi de vitesse :

$$v = k [A]^n$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_n [A]^n \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n t \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{(1-n)} \times \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = k_n t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(n-1)} \times \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = k_n t$$

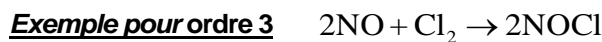
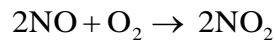
$$\Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1) \times k_n t$$

Droite de Pente $(n-1) \times k_n$ et ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0^{n-1}}$

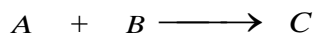
$$t = t_{1/2} \longrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_n \times (n-1)} \times \left(\frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1}} \right) \quad k_n \equiv \text{L}^{n-1} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{temps}^{-1}$$

$$\ln t_{1/2} = \ln(2^{n-1} - 1) - \ln k_n \times (n-1) - \ln [A]_0^{n-1}$$

$$\Rightarrow \ln t_{1/2} = \ln \left(\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} \right) - (n-1) \ln [A]_0 \Rightarrow \ln t_{1/2} = f(\ln [A]_0)$$



1.9.4.5. Réaction simple d'ordre 2 (a≠b) mélange quelconque ou proportion quelconque



$$t=0 \quad a \quad b \quad 0$$

$$t \quad a-x \quad b-x \quad x$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} \quad \text{et} \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = +\frac{dx}{dt} \quad \text{et} \quad v = \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int_0^t dt$$

Donnée mathématique

$$\ln \frac{(b-x)}{(a-x)} + \ln \frac{a}{b} = (b-a)kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt$$

Méthode numérique : si on connaît les concentrations initiales a et b

Méthode graphique : $\ln \frac{(b-x)}{(a-x)} = f(t)$ de pente : $(b-a)k$,

Et ordonnée à l'origine : $\ln \frac{b}{a}$

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = f(t) \text{ de pente } k$$

1.10. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

Soit l'expression de Van't Hoff

$$v = k [C]^n \quad \text{ou} \quad v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad n = \alpha + \beta \quad \text{Si la } [A] = [A]_0 \text{ (est en excès)}$$

Un réactif est en grand excès par rapport aux autres c.-à-d. sa concentration courante restera donc constante et égale à sa concentration initiale. Un réactif est reformé au cours de la réaction (à la fois réactif et produit).

Instant	Avancement x	A	+	B	→	C	+	D
0	0	a=[A] ₀ (excès)		b=[B] ₀		0		0
t	X _t	a-x		b-x		x		x
t _{max} ou t _∞	X _{max}	a		0		X _{max}		X _{max}

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A] \times [B] = k(a-x)(b-x)$$

Si [A] est en excès, $a \gg b$ $[A] \sim [A]_0 \Rightarrow$ on dit qu'il y a dégradation de l'ordre qui consiste à introduire un des réactifs en grand excès par rapport à l'autre. Si le réactif A est en grand excès par rapport au réactif B, sa concentration restera sensiblement constante pendant la réaction et sera égale à sa concentration initiale [A]₀. On pourra donc écrire :

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \approx k[A]_0^\alpha [B]^\beta = k_{app} [B]^\beta \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[A]_0^\alpha = k \times a$$

k_{app} ou k_{obs} est appelée constante (ou coefficient) de vitesse apparente (ou observée)

α : ordre observé ou ordre apparent et k_{obs} : coefficient de vitesse observé ou apparent.

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^\beta = k_{app} \times (b-x)^\beta \Rightarrow \frac{dx}{(b-x)^\beta} = k_{app} \times dt$$

$$\text{Si } n=1 \Rightarrow \frac{dx}{(b-x)} = k_{app} \times dt \Rightarrow \frac{dx}{(b-x)} = k_{app} \times dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{(b-x)}{b} = -k_1 t \quad \text{ou} \quad \ln(b-x) - \ln b = -k_1 t$$

C'est une droite de pente = $-k_1$ et ordonnée à l'origine $\ln b$

1.11. Influence de la température sur l'évolution d'une réaction chimique

Soit la réaction suivante : $A + B \rightarrow C$

L'expression de loi de Van't Hoff $v = k [C]^n$ $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$

D'après les expériences, on constate que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température.

Arrhenius (1859-1927), suédois, a proposé une loi empirique (c.-à-d. expérimentale).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \dots \text{équation d'Arrhenius}$$

k	constante de vitesse (ordre 2)	L mol⁻¹.temps⁻¹
E_a	énergie d'activation d'Arrhenius	kJ.mol⁻¹
R	constante des gaz parfaits (8,314)	J.mol⁻¹.K⁻¹
T	température	K
A	facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence	L mol⁻¹.temps⁻¹

Remarque :

- Lors d'une réaction spontanée, l'énergie d'activation est :
Énergie absorbée \Rightarrow la Rx est endothermique
Énergie libérée \Rightarrow la Rx est exothermique
- k est indépendante des concentrations et du temps. Il dépend de la réaction étudiée et de la température. L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction ;
- l'unité de E_a a la même unité que RT (A à la même unité que k et tient compte des collisions entre réactifs) ;
- A et E_a sont supposés indépendants de la température ;
- Toutes collisions n'étant pas actives, E_a , l'énergie d'activation, toujours positive, représente la barrière énergétique que doit franchir le système pour arriver à l'état final (pour que la réaction s'effectue) comme le montre la figure 15 ;
- Autrement dit, c'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir. Cette quantité d'énergie E_a nécessaire pour faire passer un corps à sa forme active ;
- L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé complexe activé. C'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

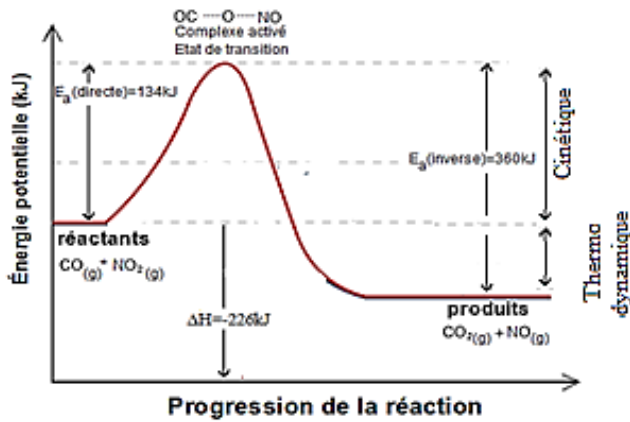
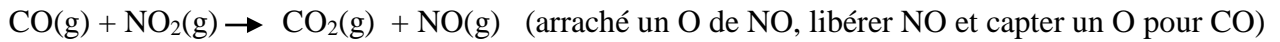


Fig.15

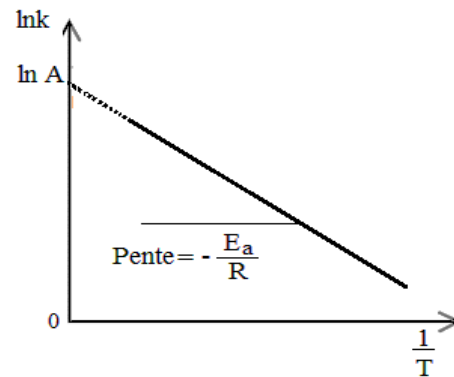


Fig.16

En introduisant le logarithme népérien à cette expression, on obtient une autre expression de la loi d'Arrhenius (Fig. 16)

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Tracé } \ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

C'est une droite de pente $-\frac{E_a}{T}$

Application :

Les données de la constante de réaction à chaque température pour la réaction $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ sont :

T(K)	592	603	627	651	656
K(ml.mole ⁻¹ .s ⁻¹)	522	755	1700	4020	5030

Déterminer E_a graphiquement à partir de l'équation d'Arrhenius de la réaction, En déduire le Facteur préexponentiel A.

Calcul

T(K)	592	603	627	651	656
$\frac{1}{T}$ (K ⁻¹)	0,0016891892	0,0016583748	0,0015948963	0,0015360983	0,0015243902
K(ml.mole ⁻¹ .s ⁻¹)	522	755	1700	4020	5030
Ln K	6,2576	6,6267	7,4383	8,2990	8,5231

$$\ln A = 29,313 \Rightarrow A = e^{29,313}$$

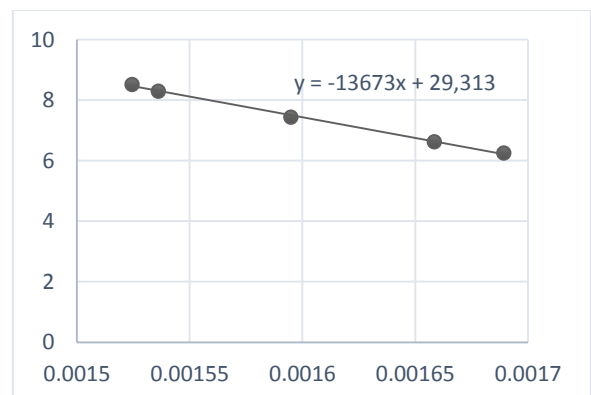
$$\Rightarrow A = 5,376185 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{tg} = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow \text{tg} = -\frac{E_a}{8,314}$$

$$E_a = -(-13673) \times 8,314$$

$$E_a = 113677,322 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$E_a = 11,3677322 \times 10^4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



1.12. Cinétique expérimentale (méthode expérimentales de l'étude cinétique chimique et la mesure des durées)

La mesure de la durée de formation d'une quantité donnée de produit et de la disparition d'une quantité donnée de réactif par deux méthodes qu'on doit relier les paramètres A , σ , pH , Δp et p avec l'avancement x

Méthode physique :

Spectrophotométrie UV-Visible (mesure de l'absorption de la lumière A (espèces colorées))

Conductimétrie (mesure de la conductivité électrique d'un mélange ionique σ (espèces chargées))

pH-mètre (mesure les concentrations des réactions acido-basiques) (pH)

Potentiométrie (mesure les réactions d'oxydoréductions) (électron) pH

Pressiomètre (mesure de la pression pour les gaz) (Δp et p)

Méthode chimique : Titrage ou dosage de quantité de matière

1.12.1. Suivi d'une cinétique qualitatif et quantitative

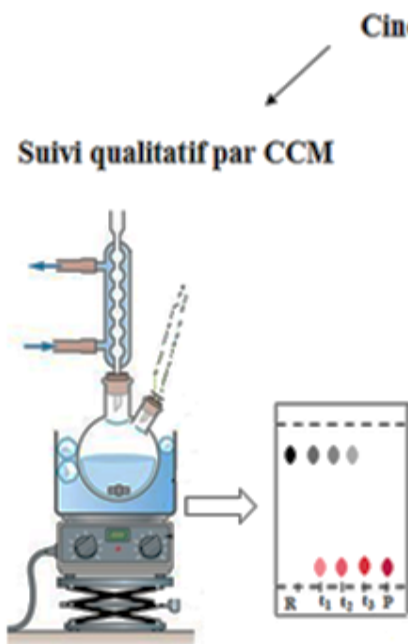


Fig.17

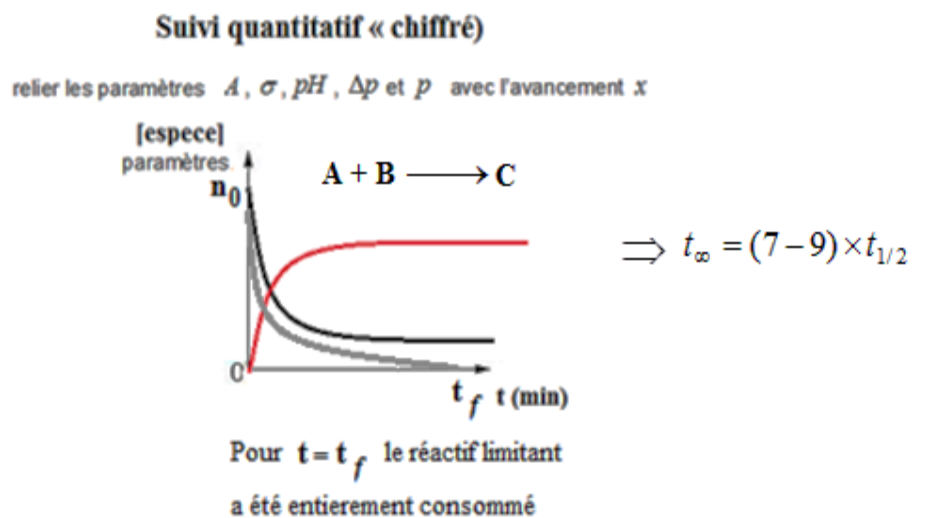


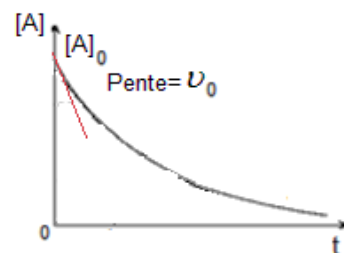
Fig.18

1.12.2. Détermination de l'ordre

1- Méthode analytique (ou méthode des vitesses initiales)

Des essais successifs à $T=25^{\circ}\text{C}$ permettent d'obtenir différentes valeurs de $[A]$ pour différents temps t , $[A]_0$: pente de la tangente à 'origine de la courbe $[A] = f(t)$ (hyperbole)

t (min)	t ₀	t ₁	t ₂	.	.	.	t ₉
[A] (Abs)	[A] ₀	[A] ₁	[A] ₂				[A] ₁₀
v							



On obtient la vitesse et la vitesse initiale par

$$v = k[A]^{\alpha} \text{ et } v_0 = k[A]_0^{\alpha} \Rightarrow \ln v_0 = \ln k + \alpha \ln [A]_0$$

2- Méthode des temps de demi-réaction :

La fonction $t_{1/2} = f([A])$ permet de conclure rapidement l'ordre de la réaction " α " et ρ : coefficient stœchiométrique

Ordre α	0	1	2	3
$[A]_0$	$[A]_0$	$[A]_0$	$[A]_0$	$[A]_0$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2 \times \rho \times k_0}$ $t_{1/2}$ est Proportionnel avec $[A]_0$	$\frac{\ln 2}{\rho \times k_1} = \frac{0,693}{\rho \times k_1}$ $t_{1/2}$ ne varie pas avec $[A]_0$	$\frac{1}{\rho \times k_2 \times [A]_0}$ $t_{1/2}$ est inversement proportionnel avec $[A]_0$	$\frac{1}{\rho \times k_n \times (n-1)} \times \left(\frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1}} \right)$ En passant au ln $\ln t_{1/2} = \ln \left(\frac{2^{n-1} - 1}{\rho \times k_n \times (n-1)} \right) - (n-1) \ln [A]_0$

3- Méthode graphique (ou intégrale)

On cherche à tracer une fonction de $[A]_0$ qui varie linéairement avec le temps. Une variante de cette méthode consiste à calculer k en faisant l'hypothèse que la réaction à un ordre donné. On doit alors vérifier que les valeurs trouvées pour k sont les mêmes, aux incertitudes d'expériences près.

Ordre	0	1	2	3
$[A]_0$	$[A]_0$	$[A]_0$	$[A]_0$	$[A]_0$
Équation	$f(t) = [A]$	$f(t) = \ln [A]$	$f(t) = \frac{1}{[A]}$	$f(t) = \frac{1}{[A]^2}$

4- Méthode différentielle

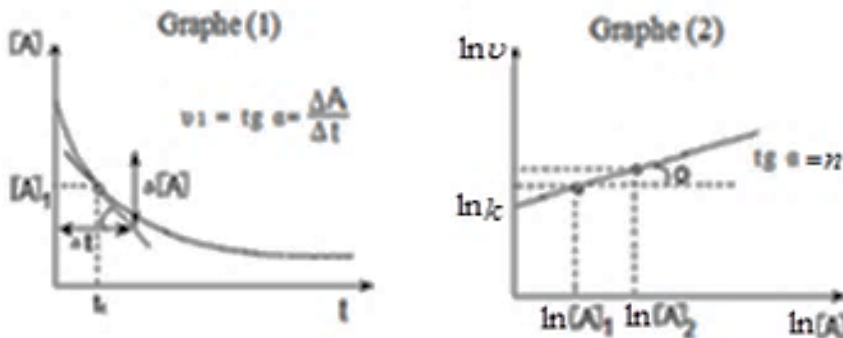
La méthode graphique est inefficace lorsque l'ordre n'est pas entier

Si la loi de vitesse différentielle de (Von't Hoff)

$$v = k[A]^n \longrightarrow \text{On peut aussi écrire } \ln v = \ln k + n \ln[A]$$

En traçant le graphe (1) : $\ln v = f(\ln[A])$ avec l'ordre "n" est la pente de cette droite.

La détermination graphique des vitesses v_1, v_2, \dots, v_n aux instants t_1, t_2, \dots, t_n est fait par la pente de la tangente à la courbe (2) : $[A] = f(t)$ (vitesse instantanée)



1.13. pH métrie (suivi d'une cinétique par pHmetrie)

Exemple

		$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{Na}^+ + \text{HO}^- = \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$					
instant	avancement						
0	0	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	0	0
t	x	$c_0 \cdot V - x$	$c_0 \cdot V$	$\frac{c_0 \cdot V - x}{2}$	$c_0 \cdot V$	x	x
∞	X_{max}	0	$c_0 \cdot V$	0	$c_0 \cdot V$	$X_{\text{max}} = c_0 \cdot V$	$X_{\text{max}} = c_0 \cdot V$

À tout instant t et d'après les rapports stœchiométriques :

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_t = n(\text{OH}^-)_{\text{réagissant}} = n(\text{OH}^-)_0 - n(\text{OH}^-)_t$$

En divisant sur le volume de la solution : $(\text{CH}_3\text{COO}^-)_t = (\text{OH}^-)_0 - (\text{OH}^-)_t$

avec $K_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ (C'est une grandeur sans unité qui dépend de la température).

- K_e est une constante appelée produit ionique de l'eau (à 25°C, le produit ionique de l'eau a pour valeur $K_e = 10^{-14}$).
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la concentration en ions oxonium ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7}$ mol/L (avec pH = 7))
- $[\text{OH}^-]$ est la concentration en ions hydroxyde

En appliquant un logarithme népérien de chaque côté de l'équation, on obtient la relation suivante :

$$-\log(K_e) = -\log([H_3O^+] \times [OH^-]) = -\log([H_3O^+]) - \log([OH^-])$$

Compte-tenu des notations et relations suivantes :

- $\log(K_e) = pK_e$
- $\log([H_3O^+]) = pH$
- $\log([OH^-]) = pOH$

On en déduit l'expression suivante : $pK_e = pH + pOH$

À 25°C, le K_e étant égal à 10^{-14} alors le pK_e est égal à 14.

Par conséquent, la **somme du pH et du pOH** est toujours égale à **14** à **25°C**.

$$pOH = pK_e - pH \quad - pOH = -14 + pH \quad OH = 10^{-(14 - pH)}$$

$$\text{ou bien } [OH^-]_t = \frac{K_{eq}}{[H_3O^+]_t} = \frac{K_{eq}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{-14+pH}$$

la concentration étant exprimée en mol/L

$$[OH^-]_t = \frac{K_{eq}}{[H_3O^+]_t} = \frac{K_{eq}}{10^{-pH}}$$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-]_t = [OH^-]_t - \frac{K_{eq}}{10^{-pH}} \Rightarrow [CH_3COO^-]_t = 4 \times 10^{-3} - \frac{K_{eq}}{10^{-pH}}$$

À une température constante, K_{eq} est constante. D'après la relation, quand le pH de la solution augmente, le rapport $\frac{K_{eq}}{10^{-pH}}$ ou $K_{eq} \times 10^{+pH}$ augmente, ce qui indique que $[CH_3COO^-]_t$ diminue.

Déterminer l'ordre de cette réaction par rapport à OH^- et en déduire la constante de vitesse sachant que les ions d'éthanoate d'éthyle ont été mis en grand excès. Comment appelle-t-on cette constante de vitesse dans ces conditions expérimentales. On appelle cette constante de vitesse est la constante apparente c'est une dégénérescence de l'ordre.

$$v_R = -\frac{1}{\rho} \frac{d[OH^-]}{dt} = +\frac{1}{1} \frac{d[OH^-]}{dt} = k[OH^-]^\alpha [CH_3COOC_2H_5]^\beta = k[CH_3COOC_2H_5]^\beta [OH^-]^\alpha = k_{app}[OH^-]^\alpha$$

$$-\frac{d[OH^-]}{dt} = k_{app}[OH^-]^\alpha \Rightarrow -\frac{d[OH^-]}{[OH^-]^\alpha} = k_{app} dt$$

$$\text{On suppose que la réaction est d'ordre 1 donc } \ln\left(\frac{[OH^-]}{[OH^-]_0}\right) = -k_{app} t$$

$$\text{On divisant par } \ln 10 \text{ On aura } \log\left(\frac{[OH^-]}{[OH^-]_0}\right) = -\frac{k_{app}}{\ln 10} \times t$$

$$\log K_e = -\log([H_3O^+][OH^-]) = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

$$\log[OH^-] = \text{pH} + \log K_e$$

$$\text{pH} + \log K_e - \text{pH}_0 - \log K_e = \frac{k_{app}}{\ln 10} \times t$$

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{k_{app}}{\ln 10} \times t$$

Traçons donc pH en fonction du temps $\text{pH} = f(t)$

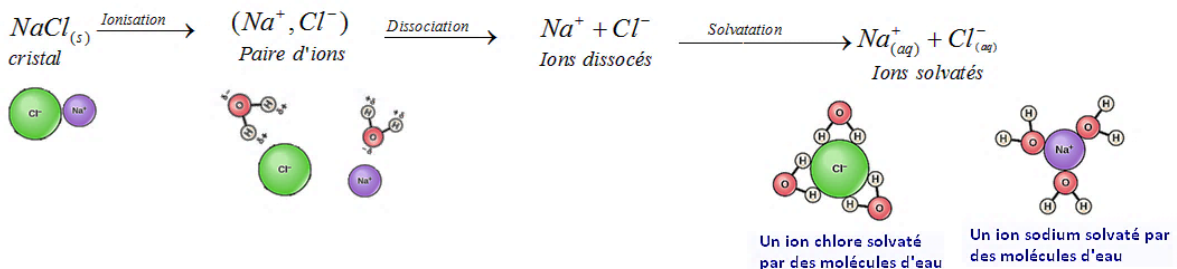
On suppose que la réaction est d'ordre 2 donc

$$-\frac{d[OH^-]}{[OH^-]^2} = k_{app}t \Rightarrow \int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[OH^-]}{[OH^-]^2} = \int_0^t k_{app}dt \Rightarrow \frac{1}{[OH^-]_t} = \frac{1}{[OH^-]_0} + k_{app}t$$

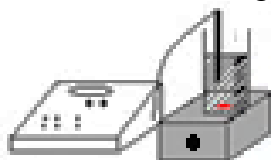
Traçons donc pH en fonction du temps $\frac{1}{[OH^-]_t} = f(t)$

1.14. Conductimétrie (suivi d'une conductivité électrique d'un mélange ionique)

La figure ci-dessous décrit les 3 étapes qui interviennent quand on met du NaCl dans l'eau



- Un électrolyte est une substance qui en solution, permet le passage du courant électrique par déplacement d'ions.
- Un électrolyte fort est une substance dissociée (ionisée) à 100% et conduit fortement l'électricité (NaCl, HCl, NaOH).
- Un électrolyte faible est une substance peu dissociée et conduit faiblement l'électricité (CH₃COOH, ZnSO₄).
- L'eau pure est un électrolyte très faible car elle est très peu dissociée (ionisée)
- Si on considère un sel en solution, on peut déterminer sa concentration rien qu'en se basant sur les propriétés de conduction du courant de la solution exprimé en (Siemens (S) ou en ohm (Ω⁻¹)) c'est la conductance G ($G = \frac{\sigma}{k}$). La méthode de la *conductimétrie* mesure de la conductivité d'une solution. La conductivité est la somme des conductivités dues à chaque ion donc, on peut écrire $\sigma = \sum_i \lambda_i \times C_i |z_i|$
- σ : la conductivité d'une solution d'un mélange ionique (Siemens metre⁻¹ (S.m⁻¹))



- λ_i : la conductivité molaire de l'ion i par unité de charge ($S.m^2.mol^{-1}$)
- C_i : la concentration molaire de l'ion i
- $|z_i|$: la valeur absolue de la charge de l'ion i ($|z_{Cl^-}|=1, |z_{m2+}|=2$)
- k : la constante de cellule

Exemple

		$CH_3COOC_2H_5 + Na^+ + HO^- = Na^+ + CH_3COO^- + C_2H_5OH$					
instant	avancement						
0	0	$C_0.V$	$C_0.V$	$C_0.V$	$C_0.V$	0	0
t	x	$C_0.V - x$	$C_0.V$	$\frac{C_0.V - x}{2}$	$C_0.V$	x	x
∞	X_{max}	0	$C_0.V$	0	$C_0.V$	$X_{max} = C_0.V$	$X_{max} = C_0.V$

A $t = 0$, la conductivité de la solution est due aux ions Na^+ et HO^- présents initialement à la concentration C_0 est σ_0 car on suit la mobilité par rapport à OH^-

($\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}$) : la conductance lu sur l'appareil ou appeler encore conductivité équivalente pour les ions sodium et hydroxyle avec $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \times C_i$ ou σ : conductivité de la solution

$$\sigma_0 = C_0 \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \dots \dots \dots (1)$$

A t, la conductivité de la solution est due aux ions Na^+ et HO^- et CH_3COO^- est σ_t

$$\sigma_t = (\lambda_{Na^+} \times [Na^+]_t) + (\lambda_{HO^-} \times [HO^-]_t) + (\lambda_{CH_3COO^-} \times [CH_3COO^-]_t) \dots \dots \dots (2)$$

C_0 : Concentration initiale de NaOH

σ_0 : Conductivité de la solution à $t = 0$

σ_∞ : Conductivité de la solution à t_∞

σ_t : Conductivité de la solution à t.

A t_∞ , les concentrations en $C_4H_8O_2$ et HO^- sont nulles car la réaction est totale et les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. D'après l'équation de la réaction, tout se passe au niveau conductimétrie, comme si l'on remplaçait des ions OH^- par des ions éthanoate en quantité égale. Comme la conductivité molaire ionique des ions hydroxyde est plus grande que celle des ions éthanoate, la conductivité σ de la solution diminue.

Méthode expérimentale

$$\sigma_t = (\lambda_{Na^+} \times C_0) + (\lambda_{HO^-} \times (C_0 - x)) + (\lambda_{CH_3COO^-} \times x) \quad \text{donc}$$

$$\sigma_t = C_0 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + x (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-})$$

$$\sigma_t = \sigma_0 + x (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-}) \dots \dots \dots (2)$$

À t_∞ $\sigma_\infty = \sigma_0 + x (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-})$ la Rx est totale $x = C_0$ donc

$$t_\infty \quad \sigma_\infty = \sigma_0 + C_0 (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-}) \dots (3)$$

$$\text{D'après (2)} \Rightarrow \lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{x} \Rightarrow \frac{\sigma_t - \sigma_0}{x} = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{C_0}$$

$$\text{D'après (3)} \Rightarrow \lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-} = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{C_0} \Rightarrow \frac{x}{C_0} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \quad \text{ou} \quad x = C_0 \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

Exprimer la loi cinétique par rapport à $[OH^-]$ en démontrant que l'ordre partiel vaut 1 puis calculer k_1

$$\ln[HO^-] = \ln[HO^-]_0 - k_1 t \Rightarrow \ln(C_0 V - x) = \ln C_0 V - k_1 t \Rightarrow x = C_0 V_t \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

$$\ln(C_0 V - C_0 V \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}) = \ln C_0 V - k_1 t$$

$$\ln C_0 V (1 - \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}) = \ln C_0 V - k_1 t$$

$$\ln C_0 V + \ln (\frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{\sigma_\infty - \sigma_0}) = \ln C_0 V - k_1 t$$

$$\ln (\frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{\sigma_\infty - \sigma_0}) = -k_1 t \quad \text{ou bien} \quad \ln (\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t}) = k_1 t$$

Démontrer que la réaction globale adopte un ordre 2

$$v = K[CH_3COOC_2H_5]^\alpha [OH^-]^\beta = K[OH]^\alpha + \beta$$

$$\Rightarrow v = K[C]^n \Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = K[C]^n$$

On sait que la loi de cinétique d'une Rx d'ordre 2 donc $n = 2$ est :

$$K = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C]_0} \right) \Rightarrow K = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{C_0 V - x} - \frac{1}{C_0 V} \right) \quad \text{avec} \quad \Rightarrow \quad x = C_0 \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

On remplace x par sa valeur dans (2) on aura :

$$K = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{C_0 - C_0 \left(\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right)} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{t \times C_0} \times \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right)} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{t \times C_0} \times \left(\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} \right) \Rightarrow \left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty} \right) = C_0 \times K \times t$$

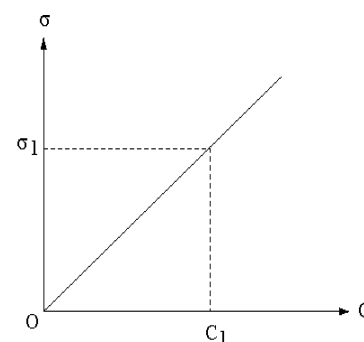
Méthodes d'étude de l'évolution d'une réaction

Conductimétrie Rappel du cours (Conductimétrie/Conductance et conductivité)

Un **conductimètre** permet de mesurer la conductivité d'une solution électrolytique.

Conductivité d'une solution électrolytique

On mesure la conductivité de solutions aqueuses électrolytiques de concentrations molaires de soluté apporté connues. Ensuite on trace la courbe $\sigma = f(C)$. La droite obtenue est appelée **courbe d'étalonnage**.



- La conductivité σ d'une solution électrolytique augmente avec sa concentration et avec sa température
- La conductivité σ d'une solution électrolytique dépend de la nature des ions en solutions.
- La conductivité σ d'une solution électrolytique ne dépend ni de la géométrie ni de l'état des électrodes de la cellule de conductimétrie.
- En effet ces paramètres de la conductivité σ d'une solution électrolytique sont intégrés dans la constante de cellule k .
- La conductivité est proportionnelle à la concentration pour des valeurs inférieures à 10^{-2} mol/L La conductivité dépend de la nature de l'électrolyte ; et de la température.
- En solution très diluée, la conductivité σ (en $S \cdot m^{-1}$) d'une solution contenant des ions (caractéristique de la solution) suit la loi :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i \quad \text{où} \quad \sigma = \lambda \cdot C \quad \begin{array}{l} \sigma \text{ conductivité de la solution} \quad \text{en } S \cdot m^{-1} \\ \lambda \text{ coefficient de proportionnalité} \quad \text{en } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ C \text{ concentration molaire de la solution} \quad \text{en } mol \cdot m^{-3} \end{array}$$

Conductivité molaire ionique

- Chaque ion du soluté apporte sa contribution à la conductivité de la solution. La conductivité σ de la solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) est la somme de la conductivité des ions Na^+ et Cl^- : $\sigma = \sigma_{Na^+} + \sigma_{Cl^-}$
- La conductivité d'un ion X_i est proportionnelle à sa concentration pour des valeurs inférieures à 10^{-2} mol/L. Le coefficient de proportionnalité λ_i est appelé conductivité molaire ionique.
- La conductivité σ d'une solution dépend de la nature des ions X_i présents dans la solution et de leur concentration $[X_i]$.
- La conductivité molaire ionique dépend de la température, de la nature du solvant et de l'ion considéré

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i] \quad \text{où} \quad \sigma_i = \lambda_i \cdot [X_i] \quad \begin{array}{l} \sigma_i \text{ conductivité de l'ion} \quad \text{en } S \cdot m^{-1} \\ \lambda_i \text{ conductivité molaire ionique} \quad \text{en } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ [X_i] \text{ concentration molaire de l'ion} \quad \text{en } mol \cdot m^{-3} \end{array}$$

On définit parfois la conductivité molaire équivalente limite de l'espèce X_i , notée $\lambda^0 \frac{i}{|z_i|}$, où z_i est la charge de l'ion X_i . Dans ce cas, la conductivité de la solution s'exprime par la relation : $\sigma = \sum_i \lambda^0 \frac{i}{|z_i|} |z_i| C_i$

Conductance G

Le conductimètre mesure la conductance G (en S) de la cellule plongée dans la solution, reliée à la conductivité par un paramètre, appelé constante de cellule k_{cell} (en m^{-1}) dépendant de la géométrie de la cellule de mesure : $G = k_{cell} \sigma$

- la conductance σ est proportionnelle à la surface S des électrodes.
- la conductance σ est proportionnelle à l'inverse de la distance L entre les électrodes.
- la conductance σ dépend de la nature de la surface.
- le coefficient de proportionnalité est appelé conductivité de la solution électrolytique.

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L} = \sigma \cdot k \begin{array}{l} G \text{ conductance} \quad \text{en S (siemens)} \\ \sigma \text{ conductivité de la solution} \quad \text{en S} \cdot \text{m}^{-1} \\ S \text{ surface des électrodes} \quad \text{en m}^2 \\ L \text{ distance séparant les deux électrodes} \quad \text{en m} \end{array}$$

Le constructeur livre le conductimètre avec la valeur de la constante de cellule $k=S/L$.

Conductivités molaires limites de quelques ions

Les valeurs de conductivité molaire ionique des ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- sont plus élevées que celles des autres ions à 25 °C (Remarque : $1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\lambda^*(H_3O^+) = 34,965 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($349,65 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$); $\lambda^*(HO^-) = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($199 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) ou $\lambda_{HO^-} = 198,6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ $1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, σ est en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, λ_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ $[X_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ avec $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

Spectrophotométrie

1- Si une substance absorbe la lumière à la longueur d'onde λ , son absorbance A (sans dimension) vérifie la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon_\lambda l C$ Où

ϵ_λ : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) caractéristique de la substance soumise à la longueur d'onde λ

l : est la longueur de la cuve contenant la substance traversée par le faisceau lumineux (en cm)

C : la concentration de la substance (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2- La loi de Beer-Lambert est additive dans le cas de plusieurs substances :

$$A = l \sum_i \epsilon_{\lambda i} C_i \Rightarrow$$

où C_i est la concentration de l'espèce X_i et $\epsilon_{\lambda i}$ est son coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ .

3- La loi de Beer-Lambert reste vraie tant que les concentrations restent faibles, c.-à-d. tant que les substances sont des solutés.

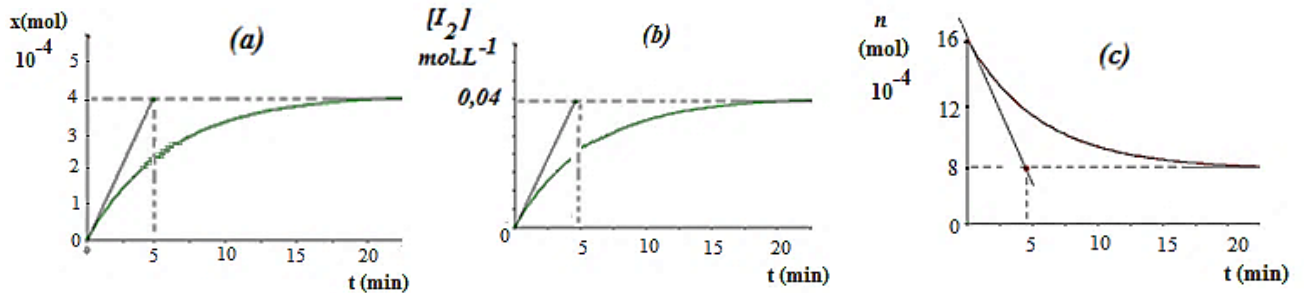
	Loi de vitesse	Loi de vitesse différentielle	Loi de vitesse intégrée (Loi cinétique)	Tracé <i>Pente</i> <i>Ordonnée à l'origine</i>	Formule de k	Unité de k	Formule $t_{1/2}$
0	$v = k_0[A]^0$ $v = k_0$	$d[A] = -k_0 dt$	$[A] = [A]_0 - k_0 t$	$[A] = f(t)$ Pente = $-k_0$ $[A]_0$	$k_0 = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$	$\text{mol.l}^{-1}.\text{t}^{-1}$	$\frac{[A]_0}{2 \times k_0}$
1	$v = k_1[A]^1$	$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \times dt$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$ $\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$	$\ln[A] = f(t)$ Pente = $-k_1$ $\ln[A]_0$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	t^{-1}	$\frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$
2	$v = k_2[A]^2$	$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ Pente = k_2 $\frac{1}{[A]_0}$	$k_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right]$	$\text{L.mol}^{-1}.\text{t}^{-1}$	$\frac{1}{k_2 \times [A]_0}$
3	$v = k_3[A]^3$	$-\frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 dt$	$\frac{1}{[A]_t^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + k_3 t$	$\frac{1}{[A]_t^2} = f(t)$ Pente = k_3 $\frac{1}{[A]_0^2}$	$k_3 = \frac{1}{2t} \times \left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right]$	$\text{L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{t}^{-1}$	$\frac{1}{2k_3} \times \left(\frac{3}{[A]_0^2} \right)$
n	$v = k_n[A]^n$	$-\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n dt$	$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1) \times k_n t$	$\frac{1}{[A]^{n-1}} = f(t)$ Pente = $(n-1)k_n$ $\frac{1}{[A]_0^{n-1}}$	$k_n = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right]$	$\text{L}^{n-1}.\text{mol}^{1-n}.\text{t}^{-1}$	$\frac{1}{k_n(n-1)} \times \left(\frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1}} \right)$

Série N° 1

Exercice 1 On donne les courbes suivantes :

- courbe d'évolution de l'avancement x au cours du temps $x=f(t)$
- courbe d'évolution de la concentration molaire de diiode formé au cours du temps $[I_2]=f(t)$
- courbe d'évolution de la quantité de matière de l'ion iodure au cours du temps $n=f(t)$

- Écrire les équations des 2 demi-réactions et l'équation bilan de la Rx des ions iodures (I^-) avec les ions peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$
- Dresser le tableau d'avancement ou d'évolution de la réaction (même nombre de mol initial)
- Établir l'expression de la vitesse instantanée dans chaque cas afin de déterminer sa valeur à partir du graphe correspondant puis déterminer la valeur maximale de la vitesse dans chaque cas (le volume est de 10ml)



Exercice 2 Soit la réaction $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$

La vitesse de disparition de l'ammoniac est de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. À quelle vitesse le dioxygène disparaît-il et à quelle vitesse l'eau se forme-t-elle ? Quelle est, à ce moment-là, la vitesse de réaction ?

Exercice 3 :

- Compléter le tableau, on suppose que la Rx N°4 est élémentaire
- Parmi ces Réactions, lesquelles obéissent à la règle de Van't Hoff ?

	Réaction	Équation de vitesse	Ordre partiel	Ordre global	Unité de k	Rx élémentaire	Loi de Vant'Hoff
1	$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$v = k[N_2O_5]$					
2	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	$v = k[NO_2]^2$					
3	$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	$v = k[NO]^2[H_2]$					
4	$CH_3 + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$						

Exercice 4 Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac : $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

1. On part d'un mélange composé de n_0 moles de N_2 et n_0' moles de H_2 . Donner sous forme de tableau la composition du mélange à l'instant t quelconque en fonction du degré d'avancement ζ de la réaction.
2. Donner la composition de ce mélange à l'instant t quelconque en fonction du taux de conversion du réactif limitant dans le cas où $n_0' = n_0$.
3. On part maintenant d'un mélange dans les proportions stœchiométriques composé de n_0 moles de N_2 et $3n_0$ moles de H_2 . Donner alors la composition du mélange en fonction du taux de conversion.

Exercice 5

Soit la réaction suivante (à volume et à température constants):
 $2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$

1. On désignera par $2P_0$ la pression totale initiale et par P_T la pression totale du mélange à l'instant t . Quelle relation lie la pression partielle P_{NO} à la pression totale P_T que l'on mesure à un instant t .
2. Indiquer la relation liant la vitesse $v = \frac{d[N_2]}{dt}$ et $\frac{dP_T}{dt}$ sachant que les gaz sont supposés parfaits.

Exercice 6 :

Soit la réaction : $H_2O_2 + 2HI \rightarrow 2 H_2O + I_2$ [ordre global n (ordre partiel α/A et ordre partiel β/B)

1. Quelle est la molécularité de cette réaction ?
2. De nombreuses expériences de dosage ont montré que si l'on double la concentration de HI, la concentration H_2O_2 restant la même, la vitesse de la réaction double ; de même en gardant constant HI mais en doublant la concentration de H_2O_2 , la vitesse double également. En déduire de ces expériences les valeurs de α et β des ordres partiels ainsi que l'ordre global de la réaction.
3. Comparer ordre et molécularité de cette réaction ? Conclure

Exercice 7

Soit la loi de vitesse de la réaction : $aA + bB \rightarrow Produits$ $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$

La mesure de la vitesse à différentes concentrations de A et B a donné les résultats (voir tableau). Calculer les ordres partiels α et β

expérience	1	2	3
[A](mol/L)	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
[B](mol/L)	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
v (mol/Ls)	$4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-1}$

Exercice 8 : $C_4H_8(g) \rightarrow 2C_2H_4(g) \dots \dots (2)$

1. La valeur de la constante de vitesse de la Rx (2) effectuée à 800K vaut $3,07 \cdot 10^{-2} s^{-1}$. Quelle est la constante de vitesse à 600K, sachant que dans l'intervalle de température considérée, l'énergie d'activation de cette Rx est égale à 262KJ/mol ?
2. Une Rx se fait 5 fois plus vite à 60°C qu'à 40°C. Quelle sera son énergie d'activation ?

Exercice 9 :

La décomposition de N_2O_5 en solution dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 est une

réaction du 1^{er} ordre. On fait les mesures suivantes : $N_2O_5 \xrightarrow{CCl_4} 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

t(s)	0	4450
$[N_2O_5]$ (mol/l)	0,03	0,027

- 1- Calculer l'avancement x à 4450 s et la constante de vitesse de réaction
- 2- Calculer le temps de demi-réaction
- 3- Quel serait le temps de demi-réaction si on doublait la concentration initiale ?
- 4- Calculer le temps au bout duquel 90% du réactif aura réagi.

Exercice 10

Une réaction de type : $A + B \rightarrow C + D$ est du 2^{eme} ordre (ordre 1 par rapport à A et ordre 1 par rapport à B) pour des concentrations initiales de 0,1 mole/l en A et en B. Sachant que 20% des produits initiaux ont disparu au bout de 30mn.

1. Quelle est la valeur de la constante de vitesse
2. Quel est le temps de demi-réaction
3. Quel serait le temps de demi-réaction si les concentrations initiales est 10 fois diluées ?

Exercice 11

Considérons la réaction élémentaire suivante : $2Glu\ cosine \rightarrow Maltos + H_2O$

La concentration initiale en glucose est de 0,05 mole/l et le temps de demi-réaction est égal à 2h30.

1. Calculer la valeur de la constante de vitesse puis la concentration à t=60mn
2. Calculer la concentration en Maltos au temps t=300mn

Exercice 12

Lors de l'étude de la réaction $A + B \rightarrow C$

On a obtenu les résultats suivants, à 50°C, les concentrations initiales des deux réactifs étant de 0,500 mol/l

t(s)	0	5	10	15	20	25
$[A]_{\text{restant}}$ (mol/l)	0,500	0,250	0,167	0,125	0,100	0,083

1. Cette réaction est-elle du premier ou second ordre ?
2. Évaluer graphiquement la constante de vitesse de cette réaction à 50°C ?

Exercice 13

La réaction de la décomposition de phase gazeuse de du produit A sur un catalyseur est suivie par la mesure du temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) pour des pressions initiales valables (P_0) à $T=25^\circ\text{C}$. On obtient les résultats suivants :

P_0 (torr)	265	130	58
$t_{1/2}$	7,6	3,7	1,7

Déterminer l'ordre et la constante de vitesse apparente. (Les gaz se comportent comme des gaz parfaits).

Exercice 14

Considérons la réaction effectuée en phase gazeuse : $A + B \rightarrow \text{Produits}$

Soient a et b les concentrations initiales de A et B avec $b \gg a$. Sachant que l'ordre partiel 2 par rapport à A et l'ordre β par rapport à B). Déterminer l'ordre global de cette réaction, sachant que le temps de demi-réaction est divisé par deux si la concentration de B est doublée.

Exercice 15

L'expérience montre que la réaction $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \xrightarrow{k} 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ effectuée en phase gazeuse à volume constant et à 160°C est du premier ordre par rapport à N_2O_5

1. Écrire la loi de vitesse différentielle de cette réaction
2. On constate au bout de 3s, que 2/3 de $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ont été décomposés. Calculer, a cette température, la valeur de la constante k et le temps de demi-réaction
3. Établir la relation entre P la pression de $[\text{N}_2\text{O}_5]$ à l'instant t, P_0 la pression totale initiale et P_T la pression totale du mélange à l'instant t. En déduire $P_T = f(t)$ (les gaz sont supposés parfaits)

Exercice 16

Un infirmier injecte un médicament (A) par voie intraveineuse mais oublie de noter la dose administrée. Déterminer la cinétique de ce médicament. En déduire la posologie journalière du médicament. Le volume total du sang est de 5 litres. Le dosage du médicament dans le sang donne les résultats suivants :

Temps (h)	4	8	12	16
A(mg/L)	0,64	0,41	0,27	0,17

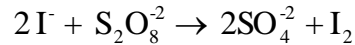
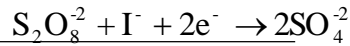
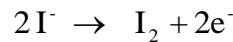
Exercice 17

On estime que la péremption de ce médicament est atteinte lorsque $C/C_0 = 95\%$ à 25°C . Déterminer la péremption de ce médicament. Le tableau suivant exprime l'évolution d'un médicament en fonction de la température.

$T(^\circ\text{C})$	40°C	60°C	70°C
K	0,028	0,10	0,19

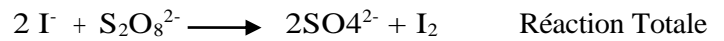
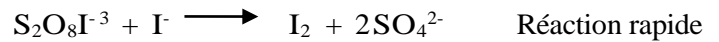
Corrigé Exercice 1

1- Écrire les équations des 2 demi-réactions et l'équation bilan de la Rx des ions iodures I⁻ avec les ions peroxodisulfates S₂O₈²⁻



Incolore

Jaune brune



2- Dresser le tableau d'avancement ou d'évolution de la réaction (même nombre de mol initial)

Équation de la réaction		2 I ⁻	+ S ₂ O ₈ ²⁻	2 SO ₄ ²⁻	+ I ₂
		[I ⁻]	[S ₂ O ₈ ²⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[I ₂]
État	Avancement	n ₀ (I ⁻)	n ₀ (S ₂ O ₈ ²⁻)	2 n ₀ (S ₂ O ₈ ²⁻)	n ₀ (I ₂)
Initial (t = 0)	0	n ₀	n ₀	2 n ₀	n ₀
En cours (t)	x	n ₀ - 2x	n ₀ - x	2x	x
final (t → ∞)	x _f	n ₀ - 2x _f	n ₀ - x _f	2x _f	x _f

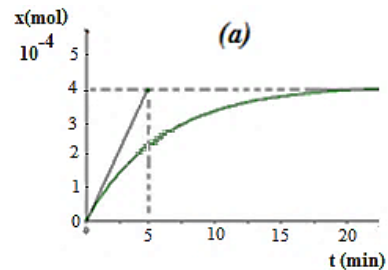
3. Établir l'expression de la vitesse instantanée dans chaque cas afin de déterminer sa valeur à partir du graphe correspondant puis déterminer la valeur maximale de la vitesse dans chaque cas (le volume est de 10ml)

(a) courbe d'évolution de l'avancement x au cours du temps x=f(t)

$$v_{(t)} = \frac{dx}{dt} = \text{Pente de la tangente à la courbe à l'instant } t$$

$$v_{\max} = v_{t=0} = \frac{dx}{dt} = \text{Pente de la tangente à la courbe à l'instant } t=0$$

$$v_{\max} = \left(\frac{4.10^{-4} - 0}{5 - 0} \right) = 8.10^{-5} \Rightarrow v_{\max} = 8.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$$



(b) courbe d'évolution de la concentration molaire de diiode formé au cours du temps [I₂]=f(t)

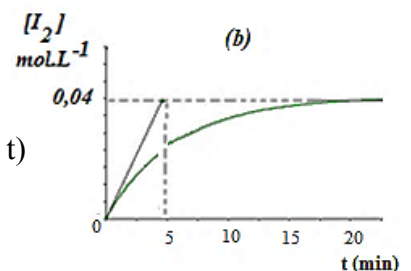
$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \text{Pente de la tangente à la courbe à l'instant } t \text{ Mais ce n'est pas la vitesse (en}$$

$$\text{fonction de } x) \quad v_{(t)} = \frac{dx}{dt}$$

$$n(\text{I}_2) = x \Rightarrow [\text{I}_2] = \frac{n(\text{I}_2)}{V} \Rightarrow [\text{I}_2] = \frac{x}{V} \Rightarrow x = [\text{I}_2] \times V \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \times V$$

$$\Rightarrow v_{(t)} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \times V \Rightarrow v_{(t)} = V \times (\text{Pente de la tangente à la courbe à l'instant } t)$$

$$v_{\max} = v_{t=0} = \frac{dx}{dt} \Rightarrow v_{\max} = V \times (\text{Pente de la tangente à la courbe à l'instant } t)$$



$$v_{\max} = V \times \left(\frac{0,04 - 0}{5 - 0} \right) = 10 \cdot 10^{-3} \times \left(\frac{0,04 - 0}{5 - 0} \right) = 8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow v_{\max} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

(c) courbe d'évolution de la quantité de matière de l'ion iodure au cours du temps
 $n = f(t)$

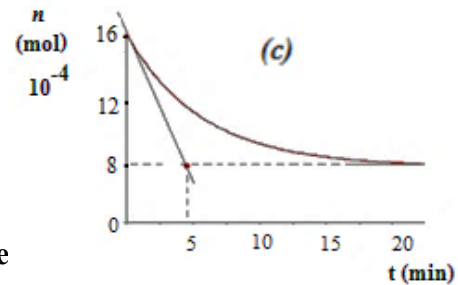
$$n_t = n_0 - 2x \Rightarrow \frac{dn_t}{dt} = \frac{dn_0}{dt} - 2 \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dn_t}{dt} = 0 - 2 \frac{dx}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{dn_t}{dt} = -2 \frac{dx}{dt} \quad \text{ou} \Rightarrow \frac{dn_t}{dt} = -2 \times v_{(t)} \quad \text{ou} \Rightarrow v_{(t)} = -\frac{1}{2} \frac{dn_t}{dt}$$

$$\Rightarrow v_{(t)} = -\frac{1}{2} \times \text{(Pente de la tangente à la courbe à l'instant } t)$$

$$v_{\max} = v_{t=0} = \frac{dx}{dt} \Rightarrow v_{\max} = -\frac{1}{2} \times \text{(Pente de la tangente à la courbe)}$$

$$v_{\max} = -\frac{1}{2} \times \left(\frac{16 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}}{0 - 5} \right) = 8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow v_{\max} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$



Corrigé de l'exercice 2 Soit la réaction $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

La vitesse globale de la RX s'exprime :

$$v_g = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{NO}]}{dt} = +\frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La vitesse de disparition s'exprime : $v_{\text{NH}_3} = -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$ et $v_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$

La vitesse d'apparition s'exprime : $v_{\text{NO}} = +\frac{d[\text{NO}]}{dt}$ et $v_{\text{H}_2\text{O}} = +\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$

La vitesse globale de la RX s'exprime :

$$v_g = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{NO}]}{dt} = +\frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La vitesse de disparition de l'ammoniac est $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$-\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 4v_g \Rightarrow 0,2 = 4v_g \Rightarrow v_g = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse de disparition de O_2

$$\Rightarrow v_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 5v_g = 5 \times 0,05 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow v_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse de formation de l'eau s'exprime :

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = +\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 6v_g = 6 \times 0,05 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse de la réaction globale s'exprime alors : $v_g = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Corrigé de l'exercice 3 : Compléter le tableau, on suppose que la Rx N°4 est élémentaire

	Réaction	Équation de vitesse	Ordre partiel	Ordre global	Unité de k	Rx élémentaire	Loi de Vant'Hoff
1	$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$	$[\text{N}_2\text{O}_5]^1$	1	s^{-1}	Non	
2	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$v = k[\text{NO}_2]^2$	$[\text{NO}_2]^2$	2	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Oui	oui
3	$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$	$[\text{NO}]^2$ $[\text{H}_2]^1$	$(2+1)$ 3	voir cours	Non	
4	$\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$	$v = k[\text{CH}_3\text{I}][\text{OH}^-]$	$[\text{CH}_3\text{I}]^1$ $[\text{OH}^-]^1$	$(1+1)$ 2	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Oui	oui

Remarque :

Règle de Loi de Vant' Hoff \Rightarrow la somme des ordres partiels = la somme de coefficients stœchiométriques

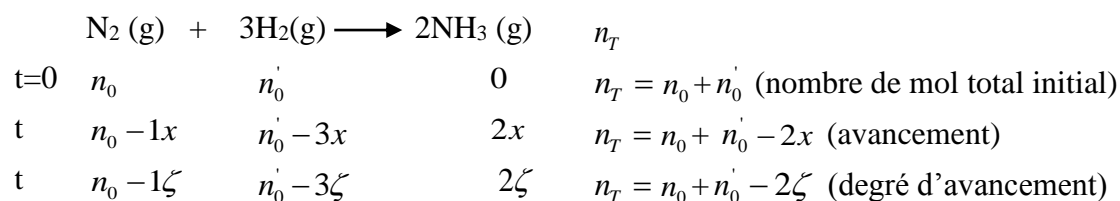
Les réactions élémentaires obéissent à la règle de Vant' Hoff

Rx élémentaires \Rightarrow obéissent à la règle de Vant' Hoff

\nLeftarrow

(mais le contraire ce n'est pas vrai (car il faut le démontrer et le vérifier par des expressions))

Corrigé de l'exercice 4

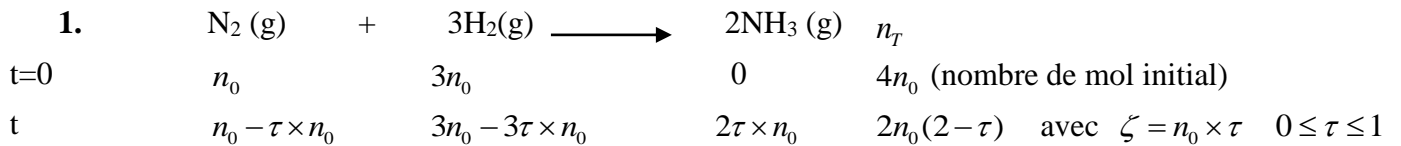
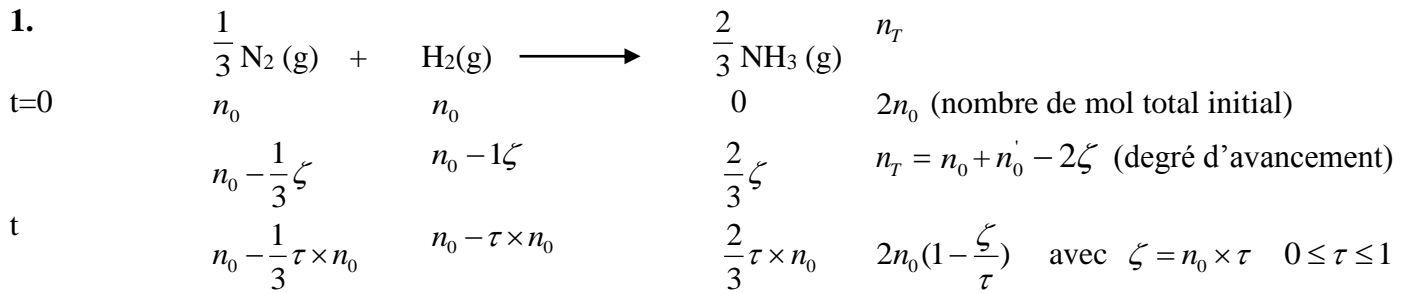


Déterminer le réactif limitant $\left\{ \begin{array}{l} n_0 - 1\zeta = 0 \Rightarrow \zeta = n_0 \\ n_0 - 3\zeta = 0 \Rightarrow \zeta = \frac{n_0}{3} \end{array} \right.$

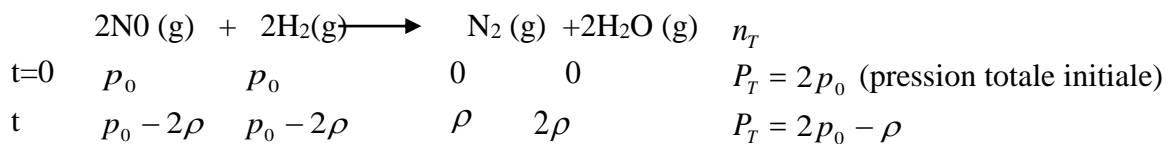
Avec $\tau = \frac{\rho_i \zeta}{n_0}$ (1) et $\zeta = \frac{n_0 - n_i}{\rho_i}$ (2)

On le calcul par rapport à H₂

À partir de (1) et (2) $\tau = \frac{n_0 - n_i}{n_0} = \frac{n_0 - (n_0 - 3\zeta)}{n_0} = \frac{3\zeta}{n_0}$ avec $\tau = \frac{3\zeta}{n_0} \Rightarrow \zeta = \frac{\tau \times n_0}{3}$



Corrigé de l'exercice 5



La relation qui lie la pression partielle P_{NO} à la pression totale P_T est :

$$P_T = 2p_0 - \rho \dots\dots(1) \quad \text{on a donc} \quad \rho = 2p_0 - P_T$$

$$P_{NO} = p_0 - 2\rho \dots\dots(2)$$

$$P_{NO} = p_0 - 2 \times (2p_0 - P_T) = p_0 - 4p_0 + 2P_T = 2P_T - 3p_0 \quad \text{donc on a}$$

$$P_{NO} = 2P_T - 3p_0$$

2. la relation liant la vitesse $v = \frac{d[N_2]}{dt}$ et $v = \frac{dP_T}{dt}$

$$v_g = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} \quad \text{Notant que : } PV = nRT \quad [c] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$\text{On a : } [N_2] = \frac{P_{N_2}}{RT} = \frac{\rho}{RT} = \frac{2p_0 - P_T}{RT} \quad \text{Avec} \quad \rho = 2p_0 - P_T$$

$$[N_2] = \frac{P_{N_2}}{RT} = \frac{\rho}{RT} = \frac{2p_0 - P_T}{RT} \quad \text{Avec} \quad \rho = 2p_0 - P_T$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{d(2p_0 - P_T)}{dt(RT)} = \frac{1}{RT} \frac{d(2p_0 - P_T)}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{d2p_0}{dt} - \frac{1}{RT} \frac{dP_T}{dt}$$

Donc

$$v = \frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{RT} \frac{dP_T}{dt}$$

Corrigé de l'exercice 6 Soit la réaction : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\text{HI}]^\beta \dots\dots(1) \quad (2)=2^*(1)$$

$$k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\cancel{2\text{HI}}]^\beta = 2k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\cancel{\text{HI}}]^\beta \Rightarrow 2^\beta = 2 \Rightarrow y = 1$$

1. la molécularité de cette réaction est 3

$$2. v_1 = k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [2\text{HI}]^\beta = 2v \dots\dots(2) \quad (3)=2^*(1)$$

$$v_2 = k[2\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\text{HI}]^\beta = 2v \dots\dots(3) \Rightarrow k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\cancel{2\text{HI}}]^\beta = 2k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\cancel{\text{HI}}]^\beta \Rightarrow 2^\alpha = 2 \Rightarrow x = 1$$

Ordre globale de la réaction est de 2 $\alpha + \beta = 1 + 1 = 2 \Rightarrow v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^1 [\text{HI}]^1$

3. ordre de la réaction = 2 molécularité de la réaction = 3 \Rightarrow La Rx n'est élémentaire
ordre de la réaction \neq molécularité de la réaction

Corrigé de l'exercice 7



Les ordres partiels α et β ? avec $v = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$

$$\left[\begin{array}{l} 4.10^{-3} = k[10^{-4}]^\alpha [3.10^{-4}]^\beta \dots\dots(1) \\ 3.2.10^{-2} = k[2.10^{-4}]^\alpha [6.10^{-4}]^\beta \dots(2) \\ 1.28.10^{-1} = k[4.10^{-4}]^\alpha [6.10^{-4}]^\beta \dots(3) \end{array} \right] \Rightarrow \frac{(2)}{(3)} = \frac{3,2.10^{-2}}{1,28.10^{-1}} = \frac{[2.10^{-4}]^\alpha [6.10^{-4}]^\beta}{[4.10^{-4}]^\alpha [6.10^{-4}]^\beta}$$

$$\frac{0,32}{1,28} = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha \Rightarrow 0,25 = (0,5)^\alpha \Rightarrow \log 0,25 = \alpha \times \log 0,5 \Rightarrow \alpha = \frac{-1,39}{-0,69} = 2 \quad \underline{\alpha=2}$$

$$\Rightarrow \frac{(1)}{(2)} = \frac{4.10^{-3}}{3,2.10^{-2}} = \frac{[10^{-4}]^2 [3.10^{-4}]^\beta}{[2.10^{-4}]^2 [6.10^{-4}]^\beta}$$

$$\frac{0,40}{3,2} = \frac{1}{4} \times \left(\frac{1}{2}\right)^\beta \Rightarrow \frac{1,6}{3,2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta \Rightarrow 0,5 = (0,5)^\beta \Rightarrow$$

$$\log 0,5 = \beta \times \log 0,5 \Rightarrow \beta = 1$$

Les ordres partiels $\alpha = 2$ et $\beta = 1$ donc l'ordre globale est $\alpha + \beta = 3$ avec $v = k[\text{A}]^2 [\text{B}]^1$

Corrigé de l'exercice 8 : $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \dots\dots(2)$

$K_2 = 3,07.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (à $T_2 = 800\text{K}$) $E_a = 262\text{KJ/mol}$ $K_1 = ?$ (à $T_1 = 600\text{K}$)

1- $K_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$ et $K_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$

$$\Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right)} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)} \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}\right)} \Rightarrow K_1 = K_2 \times e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}\right)}$$

$$K_1 = K_2 \times e^{\frac{E_a}{RT_1 T_2} \times (T_1 - T_2)} \Rightarrow K_1 = K_2 \times e^{\frac{262 \times 10^3}{8,31 \times 600 \times 800} \times (600 - 800)}$$

$$\Rightarrow K_1 = 3,07 \times 10^{-2} \times e^{\frac{262 \times 10^3}{8,31 \times 600 \times 800} \times (600 - 800)} \Rightarrow K_1 = 2,69 \times 10^{-3} s^{-1}$$

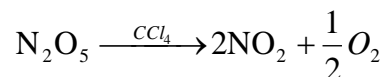
2- La constante de réaction à 40°C +273, (313K) ----- K1
60°C + 273, (333K) ----- K2=5K1

$$E_a = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} \Rightarrow E_a = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{5K_1} \Rightarrow E_a = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{1}{5}$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{8,31 \times 313 \times 333}{313 - 333} \times (-1,61) \Rightarrow E_a = 6,97 \times 10^{-4} J / mole$$

Corrigé Exercice 9 :

1- Rx d'ordre 1 : la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif (unité de k est s⁻¹)



t= 0	0,03	0	0
	0,03-x	2x	1/2x
t= 4450	0,027		

Le taux d'avancement x à 4450s est 0,03-x = 0,027 donc x = 0,003 mol

Calcule de la constante de vitesse k

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1 [N_2O_5]^1 \quad \text{et} \quad \text{en séparant les variables}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k_1 \times dt$$

$$\int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]_t} \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k_1 \int_0^t dt \quad \text{sachant que} \quad \int_0^x \frac{1}{x} = \ln x - \ln 0$$

$$[-\ln[N_2O_5]]_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]_t} = -k_1(t - t_0) \Rightarrow \ln[N_2O_5] - \ln[N_2O_5]_0 = -k_1(t - 0)$$

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -k_1 t \quad \text{ou} \quad k_1 = -\frac{1}{t} \times \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k_1 t \quad \text{ou} \quad k_1 = \frac{1}{t} \times \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

$$k_1 = \frac{1}{4450} \times \ln \frac{0,03}{0,027} \quad \Rightarrow \quad k_1 = 2,36 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

2- calcul du temps de demi-réaction ($t_{1/2}$ c.-à-d. au bout duquel a disparu la moitié du réactif)

$$t = t_{1/2} \quad \Rightarrow \quad [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$$

$$k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \times \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}} \quad k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \times \ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{2,36 \times 10^{-5}} = \frac{0,693}{2,36 \times 10^{-5}} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = 2,93 \times 10^4 \text{ s}$$

3- Si on doublait la concentration initiale, $[\text{N}_2\text{O}_5]_0' = 2[\text{N}_2\text{O}_5]_0$, $t_{1/2} = 2,93 \times 10^4 \text{ s}$

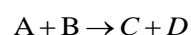
avec $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ donc $t_{1/2}$ est indépendant de $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$, c'est une propriété caractéristique d'une cinétique du 1er ordre.

4- on cherche $t = ?$ Ou bout duquel 90% du réactif auront réagi ?

$$t = \frac{1}{k_1} \times \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{\frac{10}{100} [\text{N}_2\text{O}_5]_0} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{k_1} \times \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{\frac{10}{100} [\text{N}_2\text{O}_5]_0} = \frac{1}{k_1} \times \ln \frac{100}{10} = \frac{1}{2,36 \times 10^{-5}} \times \ln \frac{100}{10}$$

$$t = 9,756 \times 10^4 \text{ s}^{-1} = 2,71 \text{ h}$$

Corrigé Exercice 10 : Rx d'ordre 1



$$t = 0 \quad n_0 \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad n_0 - x \quad n_0 - x \quad x \quad x$$

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad \dots (1) \quad v = k[\text{A}]^1 \times [\text{B}]^1 = k[\text{A}]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(n_0 - x)^2 \quad \dots(2)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(n_0 - x)^2 \quad \Rightarrow \frac{dx}{(n_0 - x)^2} = k_2 dt$$

$$\int_{n_0}^{n_0-x} -\frac{dx}{(n_0 - x)^2} = \int_0^t k_2 dt = k_2 \int_0^t dt \quad \text{sachant que } -\int_0^x \frac{1}{x^2} = \frac{1}{x} \quad \text{après intégration on a}$$

$$\left[\frac{1}{(n_0 - x)} - \frac{1}{n_0} \right] = k_2 \times t \quad \Rightarrow \frac{1}{n_0 - x} = \frac{1}{n_0} + k_2 \times t$$

C'est une droite de pente = k_2 et ordonnée à l'origine $\frac{1}{n_0}$

$$k_2 = \frac{1}{t} \times \left[\frac{1}{(n_0 - x)} - \frac{1}{n_0} \right] \quad \text{c'est une cinétique d'ordre 2 avec } k_2 \equiv \text{L.mol}^{-1}.\text{temps}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \times \left[\frac{1}{\frac{80n_0}{100}} - \frac{1}{n_0} \right] = \frac{1}{30} \times \left[\frac{1}{0,08} - \frac{1}{0,1} \right] = 8,33 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$2- \quad t = t_{1/2} \quad \Rightarrow \quad [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$t = \frac{1}{k_2} \times \left[\frac{1}{(n_0 - x)} - \frac{1}{n_0} \right]$$

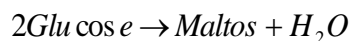
$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \times \left[\frac{1}{\frac{n_0}{2}} - \frac{1}{n_0} \right] \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \times \left[\frac{2}{n_0} - \frac{1}{n_0} \right] \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{n_0 \times k_2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{0,1 \times 8,33 \times 10^{-2}} \Rightarrow t_{1/2} = 120 \text{ min} = 2h$$

3- Si la concentration initiale est 10 fois diluée c.-à-d. $0,1/10 = 0,01$ [0,01]

$$\text{calculer } t_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{1}{n_0 \times k_2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{0,01 \times 8,33 \times 10^{-2}} \Rightarrow t_{1/2} = 1200 \text{ min} = 20h$$

Rx d'ordre 2 donc $t_{1/2}$ est inversement proportionnel avec la concentration initiale n_0

Corrigé Exercice 11



$$t=0 \quad 0,05 \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad 0,05 \quad x \quad x$$

$$v = -\frac{d[A]}{2dt} = k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k_2 t$$

$$\int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = 2 \int_0^t k_2 dt = 2k_2 \int_0^t dt \quad \text{sachant que } -\int_0^x d\frac{1}{x^2} = \frac{1}{x}$$

$$\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) = 2k_2 \times t \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k_2 \times t$$

C'est une droite de pente $= 2k_2$ et ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0}$

$$k_2 = \frac{1}{2t} \times \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) \quad (k_2 \equiv \text{L.mol}^{-1}.\text{temps}^{-1})$$

Temps de demi-réaction : $t = t_{1/2} \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} \quad t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 \times [A]_0}$ $t_{1/2}$ est inversement proportionnel avec $[A]_0$

$$2 \times t_{1/2} \times k_2 = \left[\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} \right] \Rightarrow 2 \times t_{1/2} \times k_2 = \left[\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \right] \Rightarrow 2 \times t_{1/2} \times k_2 = \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 \times [A]_0}$$

Calcul la valeur de la constante de vitesse sachant que $t_{1/2} = 2h30 = 150mn$

$$k_2 = \frac{1}{2 \times t_{1/2} \times [A]_0} = \frac{1}{2 \times 150 \times 0,05} \Rightarrow k_2 = 0,066 \text{ mnlmol}^{-1}$$

La concentration $[A]$ à $t=60mn$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k_2 \times t \Rightarrow [A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + 2k_2 t} = \frac{1}{\frac{1}{0,05} + 2 \times 0,066 \times 60} \Rightarrow [A] = 0,036 \text{ mol/L}$$

Calculer la concentration en Maltose au temps $t=300mn$

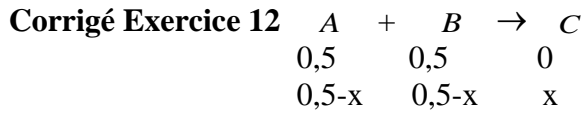
$$x = \frac{[A]_0 - [A]}{2} = \frac{0,05 - [A]}{2}$$

La concentration $[A]$ à $t=300mn$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k_2 \times t$$

$$\Rightarrow [A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + 2k_2 t} = \frac{1}{\frac{1}{0,05} + 2 \times 0,066 \times 300} \Rightarrow [A] = 0,01677 \text{ mol/L}$$

$$x = \frac{[A]_0 - [A]}{2} = \frac{0,05 - 0,01677}{2} \Rightarrow x = 0,01666 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$



On suppose que cette réaction est de l'ordre égal à 1

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1 t \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \Rightarrow k_1 = -\frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0}$$

C'est une droite de pente $= -k_1$ et ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$

Méthode analytique :

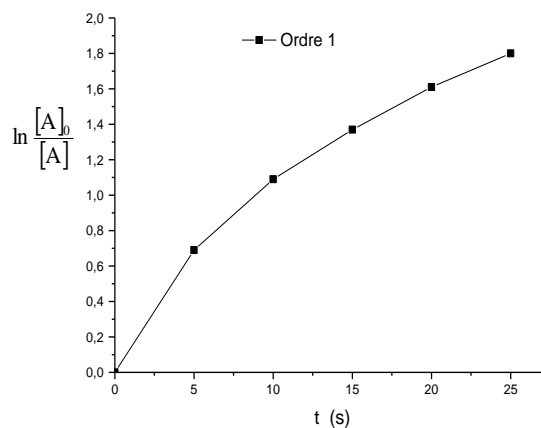
t(s)	0	5	10	15	20	25
[A] _{restant} (mol/l)	0,500	0,250	0,167	0,125	0,100	0,083
$\ln \frac{[A]_0}{[A]}$	0	0,69	1,09	1,37	1,61	1,8
k_1 (s ⁻¹)	/	0,138	0,109	0,090	0,081	0,072

Méthode graphique : on trace $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = f(x)$

Conclusion :

Méthode analytique : on remarque que k_1 n'est pas constant il diminue en fonction de t donc la cinétique n'est pas d'ordre 1

Méthode graphique : on remarque que le graphe ne représente pas une droite qui passe par l'origine (c'est une courbe) donc on peut dire que la cinétique n'est pas d'ordre 1



On suppose que cette réaction est de l'ordre égal à 2

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 \times t \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 \times t$$

Droite de Pente $= k_2$ et ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0}$

$$k_2 = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (k_2 \equiv \text{L.mol}^{-1}.\text{temps}^{-1})$$

Méthode analytique : sachant que $\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right] = k_2 \times t$ Avec

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{0,5} \Rightarrow \left[\frac{1}{[A]} - 2 \right] = k_2 \times t$$

On trace $\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right] = k_2 \times t \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{0,5} = \frac{1}{[A]} - 2$ avec $\frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{0,5} = 2$

t(s)	0	5	10	15	20	25
[A] _{restant} (mol/l)	0,500	0,250	0,167	0,125	0,100	0,083
1/[A]-2	0	2	4	6	8	10
k ₂ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	/	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

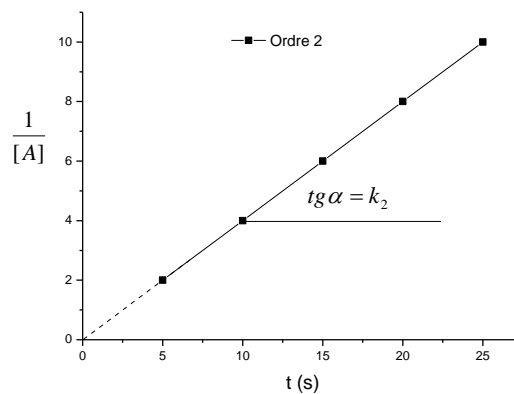
Méthode graphique : on trace

$\frac{1}{[A]} = f(x)$ C'est une droite de Pente = k_2 et ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0}$

Conclusion :

Méthode analytique : on remarque que K est constant donc la cinétique est d'ordre 2

Méthode graphique : on remarque que le graphe représente une droite qui passe par l'origine (c'est une droite de pente k_2 et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0} = 2$ donc on peut dire que la cinétique est d'ordre 2



Corrigé Exercice 13:

Une Rx du nième ordre par rapport à l'un des réactifs A obéit à la loi de vitesse :

$$v = k [A]^n$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_n [A]^n \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n t \Rightarrow \int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n \int_0^t dt \text{ sachant que}$$

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = -\frac{1}{(1-n)} \times \frac{1}{[A]^{n-1}}$$

$$\frac{1}{(n-1)} \times \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = k_n t \Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1) \times k_n t$$

\Rightarrow Droite de pente $(n-1) \times k_n$ et ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0^{n-1}}$

$$t = t_{1/2} \text{ on a } [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\frac{1}{(n-1)} \times \left[\frac{2^{n-1}}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = k_n t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{(n-1) \times [A]_0^{n-1}} \times (2^{n-1} - 1) = k_n t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)} \times \left(\frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = k_n t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n \times (n-1)} \times \left(\frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) \dots (1) \quad k_n \equiv \text{L}^{n-1} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{t}^{-1}$$

Notant que : $PV = nRT$ $[A] = [C] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$ et $[A]_0 = \frac{P_0}{RT}$ En remplace dans l'équation (1)

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n \times (n-1)} \times \left(\frac{1}{\left[\frac{P_0}{RT} \right]^{n-1}} \right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n \times (n-1)} \times \left(\frac{RT^{n-1}}{P_0^{n-1}} \right)$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)(RT)^{n-1}}{k_n \times (n-1)} \times \left(\frac{1}{P_0^{n-1}} \right)$$

$$\Rightarrow \ln t_{1/2} = \ln \frac{(2^{n-1} - 1)(RT)^{n-1}}{k_n \times (n-1)} - \ln P_0^{n-1} \Rightarrow \ln t_{1/2} = \ln \frac{(2^{n-1} - 1)(RT)^{n-1}}{k_n \times (n-1)} - (n-1) \ln P_0$$

$$\Rightarrow \ln t_{1/2} = C - (n-1) \ln P_0 \quad \text{Avec} \quad C = \ln \frac{(2^{n-1} - 1)(RT)^{n-1}}{k_n \times (n-1)} \text{ on trace } \ln t_{1/2} = f(\ln P_0)$$

P ₀ (torr)	265	130	58
t _{1/2}	7,6	3,7	1,7
ln P ₀	5,58	4,87	4,10
ln t _{1/2}	2,02	1,31	0,53

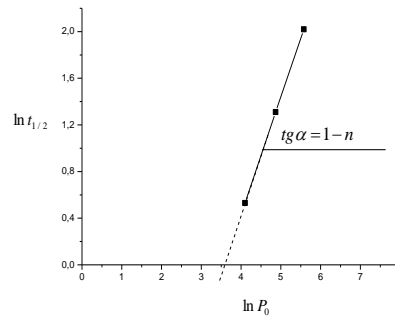
Conclusion

C'est une droite qui ne passe pas par l'origine et de pente $-(n-1)$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\operatorname{cot} \text{éopposé}}{\operatorname{cot} \text{éadjacent}} = \frac{\Delta t_{1/2}}{\Delta P_0} = \frac{2,02 - 0,53}{5,58 - 4,1} = \frac{1,49}{1,48} \approx 1$$

donc $1 - n = 1 \Rightarrow n = 0$ **La cinétique de cette réaction est de l'ordre 0**

c'est un résultat qui peut être déduit avant de faire le graphe car on remarque lorsque $P_0 \downarrow t_{1/2} \downarrow$ donc la Rx est d'ordre zéro (P_0 est proportionnel à $t_{1/2}$) $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0}$



Corrigé Exercice 14

$A + B \rightarrow$ produits Avec $v = k[A]^2 \times [B]^\beta$ Si [B] est en excès, $b \gg a$

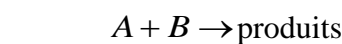
- On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre qui consiste à introduire un des réactifs en grand excès par rapport à l'autre.
- Si le réactif B est en grand excès par rapport au réactif A, sa concentration restera sensiblement constant $[B] \sim [B]_0$ pendant la réaction et sera égale à sa concentration initiale $[B]_0$. On pourra donc écrire :

$$v = k[A]^2[B]^\beta \approx k[A]^2[B]_0^\beta \text{ sachant que } k' = k[B]_0^\beta \text{ avec } v = k'[A]^2$$

k' ou k_{app} ou k_{obs} est appelée constante (ou coefficient) de vitesse apparente (ou observé)

β : Ordre observé ou ordre apparent et k_{obs} : coefficient de vitesse observé ou apparent.

$v = k'[A]^2$ On dit que la Rx est d'ordre 2 et on peut appliquer l'équation suivante :



$$t=0 \quad a \quad b \quad 0$$

$$t \quad a-x \quad b-x \quad x$$

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \dots\dots\dots(1)$$

$$\left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right] = k_2 t \Rightarrow \frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k_2 t$$

C'est une droite de pente $= k_2$ et ordonnée à l'origine $\frac{1}{a}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k' \times [A]_0} = \frac{1}{k \times [A]_0 [B]_0^\beta} \dots \dots \dots (2)$$

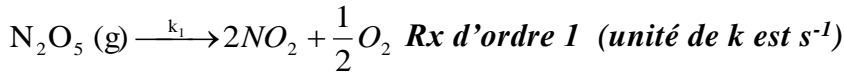
Sachant que le $t_{1/2}$ est divisé par deux si la concentration de B est doublée

$$\frac{t_{1/2}}{2} = t'_{1/2} = \frac{1}{k' \times [A]_0} = \frac{1}{k \times [A]_0 [2B]_0^\beta} \dots \dots \dots (3)$$

$$\frac{(2)}{(3)} = \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \frac{t_{1/2}}{\frac{t_{1/2}}{2}} = \frac{\frac{1}{k \times [A]_0 [B]_0^\beta}}{\frac{1}{k \times [A]_0 [2B]_0^\beta}} \Rightarrow 2 = 2^\beta \Rightarrow \ln 2 = \beta \ln 2 \Rightarrow \beta = 1$$

$\alpha = 2$ et $\beta = 1$ On se retrouve dans le cas d'une réaction d'ordre globale 3 avec $v = k[A]^2[B]^1$

Corrigé Exercice 15



la loi de vitesse différentielle de cette réaction $v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1 [N_2O_5]^1$, en séparant les variables

$$\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k_1 \times dt$$

$$\int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]_t} \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k_1 \int_0^t dt \quad \text{sachant que} \quad \int_0^x \frac{1}{x} = \ln x - \ln 0$$

$$[-\ln[N_2O_5]]_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]_t} = -k_1(t - t_0) \Rightarrow \ln[N_2O_5] - \ln[N_2O_5]_0 = -k_1(t - 0)$$

$$\ln \frac{[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_0} = -k_1 t \quad \text{ou} \quad k_1 = -\frac{1}{t} \times \ln \frac{[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_0} \Rightarrow \ln \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]_t} = k_1 t \quad \text{ou} \quad k_1 = \frac{1}{t} \times \ln \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]_t}$$

2- calcul la constante de vitesse k_1 à $t=3s$

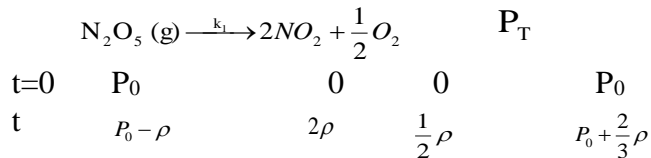
$\frac{2}{3} [N_2O_5]$ ont été décomposé donc il reste $\frac{1}{3} [N_2O_5]$

$$k_1 = \frac{1}{t} \times \ln \frac{[N_2O_5]_0}{\frac{1}{3} [N_2O_5]_0} \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t} \times \ln 3 = \frac{1}{3} \times \ln 3 \Rightarrow k_1 = 0,37s^{-1}$$

le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$ c.-à-d. au bout duquel a disparu la moitié du réactif)

$$t = t_{1/2} \Rightarrow [N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_0}{2} \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \times \ln \frac{[N_2O_5]_0}{\frac{[N_2O_5]_0}{2}}, \quad k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \times \ln 2, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,37} \quad t_{1/2} = 1,87s$$

3- Établir la relation entre P_0 la pression totale initiale et P_T la pression totale du mélange à l'instant t .



à t on a $P_T = P_0 + \frac{3}{2}\rho \Rightarrow \rho = \frac{2}{3}(P_T - P_0) \dots\dots\dots(1)$

$P_{N_2O_5} = P_0 - \rho \dots\dots\dots(2)$ Je remplace (1) dans (2)

$$P_{N_2O_5} = P_0 - \frac{2}{3}(P_T - P_0)$$

$$\Rightarrow P_{N_2O_5} = \frac{1}{3}P_0 - \frac{2}{3}P_T$$

En déduire $P_T = f(t)$ (les gaz sont supposés parfaits)

$$\Rightarrow P_{N_2O_5} V = n_{N_2O_5} RT \Rightarrow [N_2O_5] = \frac{n_{[N_2O_5]}}{V} = \frac{P_{[N_2O_5]}}{RT} \quad \text{et} \Rightarrow P_{[N_2O_5]_0} V = n_{[N_2O_5]_0} RT$$

$$\Rightarrow [N_2O_5]_0 = \frac{n_{[N_2O_5]_0}}{V} = \frac{P_{[N_2O_5]_0}}{RT}$$

La loi de vitesse différentielle de cette réaction

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1 [N_2O_5]^1 \quad \text{et} \quad \text{en séparant les variables} \quad \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k_1 \times dt$$

$$\ln \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} = k_1 t \quad \text{ou} \quad k_1 t = \times \ln \frac{P_0}{\frac{1}{3}P_0 - \frac{2}{3}P_T} \Rightarrow k_1 t = \times \ln \frac{3P_0}{P_0 - 2P_T}$$

Corrigé Exercice 16

Un médicament par voie intraveineuse \Rightarrow ordre 1 (on suppose que l'ordre 1 puis on justifier)

La vitesse est exprimée par $v = k [A]^\alpha$ **et** $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$

En séparant les variables $\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \times dt$

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt \quad \text{sachant que } \int_0^x \frac{1}{x} = \ln x - \ln 0 \quad \ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1(t - t_0)$$

$$\Rightarrow \ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_0$$

Temps (h)	4	8	12	16
A(mg/L)	0,64	0,41	0,27	0,17
LnA	-0,4462871	-0,89159812	-1,30933332	-1,77195684

$$\text{tg}\alpha = -0,1099 \Rightarrow k_1 = 0,1099$$

$$\ln A_0 = -0,0061 \Rightarrow A_0 = 1 \text{ mg/L}$$

La dose administrée :

$$1 \text{ mg} \longrightarrow 1 \text{ L} \Rightarrow x = 5 \text{ mg (la dose administrée)}$$

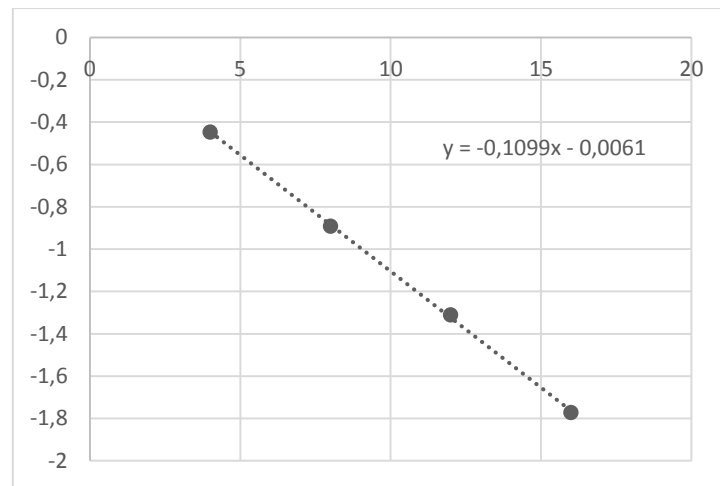
$$x \longrightarrow 5 \text{ L}$$

$$t_{1/2} \text{ c.-à-d. au bout duquel a disparu la moitié du réactif } t = t_{1/2} \quad \text{donc } [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \times e^{-k_1 \times t_{1/2}} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{0,1099} \Rightarrow t_{1/2} = 6,3057 \text{ h}$$

$$\text{La posologie journalière est : } = \frac{24}{t_{1/2}} = \frac{24}{6,3057} = 3,80$$

Donc la posologie journalière est **(4 fois)** par jour



Corrigé Exercice 17

On estime que la préemption de ce médicament est atteinte lorsque $C/C_0 = 95\%$ à 25°C

En introduisant le logarithme népérien de cette expression, $K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ on obtient une autre expression de la loi d'Arrhenius : $\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ($y = -6804,8x + 18,158$) Tracé

$$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{c'est une droite de pente } -\frac{E_a}{T}$$

$$\ln A = 18,158 \Rightarrow A = e^{18,158} \Rightarrow A = 76898736,2 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

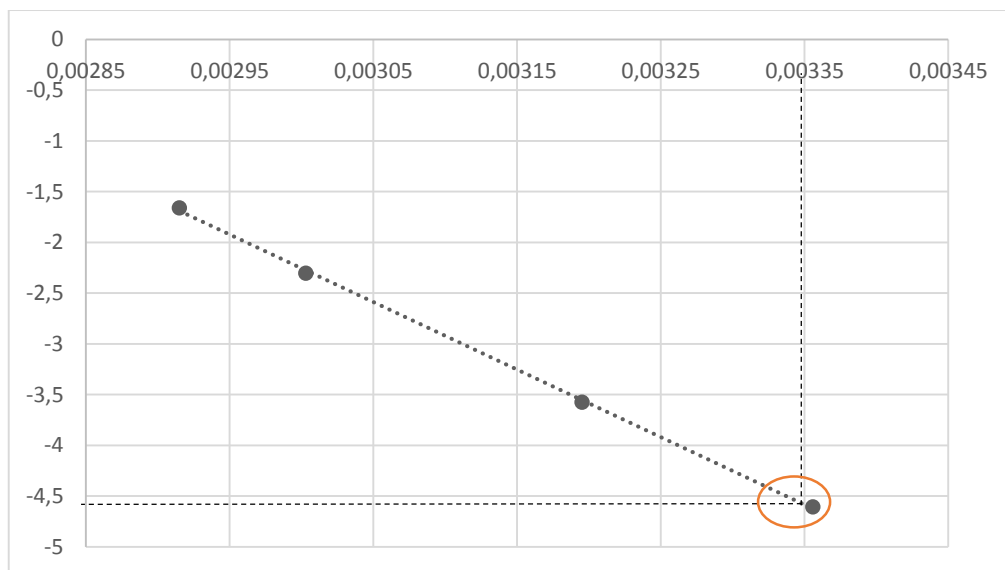
$$\text{tg} = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow \text{tg} = -\frac{E_a}{8,314} \Rightarrow E_a = -\text{tg} \times 8,314 \Rightarrow E_a = -(-6804,8) \times 8,314$$

$$E_a = 56575,1072 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T(°C)	25°C	40°C	60°C	70°C
T (K)	298	313	333	343
1/T (K ⁻¹)	0,0033557	0,003195	0,003003	0,002915
K ans ⁻¹	0,01	0,028	0,1	0,19
LnK	-4,60517019	-3,57555	-2,302585	-1,6607312

Par extrapolation on détermine

$$\text{LnK à } 25^\circ\text{C (298K)} \quad \ln K = -4,605170 \Rightarrow K = e^{-4,605170} \Rightarrow K = 0,01 \text{ ans}^{-1}$$



Un médicament \Rightarrow ordre 1

La vitesse est exprimée par $v = k [A]^\alpha$ et $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$ En séparant les

variables $\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \times dt$

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt \quad \text{sachant que } \int_0^x \frac{1}{x} = \ln x - \ln 0 \quad \ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1(t - t_0)$$

$$\Rightarrow \ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \Rightarrow t = -\frac{1}{k_1^{25}} \ln \frac{C}{C_0} \Rightarrow t_{\text{péremption}} = -\frac{1}{k_1^{25}} \ln \frac{C}{C_0}$$

$$t = -\frac{1}{0,01} \ln \frac{95}{100} = -\frac{\ln 0,95}{0,01} = -\left(\frac{-0,05129}{0,01}\right) \Rightarrow t_{\text{péremption}} \approx 5,12 \text{ ans}$$

40°C	temps (ans)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	k_1^{40}
	C/C_0 (%)	100	99,43799	98,87913	98,32341	97,77820	97,22134	94,51988	
60°C	temps (ans)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	k_1^{60}
	C/C_0 (%)	100	98,97925	97,96891	96,96889	95,97907	94,99936	90,24879	
70°C	temps (ans)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	k_1^{70}
	C/C_0 (%)	100	98,09596	96,22817	94,39595	92,59862	90,83555	82,51088	

Exercices supplémentaires (TD)

Exercice 1

Considérons la réaction suivante s'effectuant en phase gazeuse à température (T) et à volume constants : $A \rightarrow \text{Produits}$

1. Donner la vitesse de réaction exprimée :

- en nombre de moles ν_1
- en concentration molaire ν_2
- en pression partielle ν_3

2. Quelle est la relation entre ν_1 , ν_2 et ν_3 sachant que les gaz sont supposés parfaits.

Corrigé de l'exercice 1 $A \rightarrow \text{Produits}$

a) La vitesse de réaction exprimée en nombre de moles $\nu_1 = -\frac{d[A]}{dt}$

b) La vitesse de réaction exprimée en concentration molaire (vitesse volumique)

$$\nu_2 = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d \frac{n_A}{V}}{dt} \text{ donc on a } \nu_2 = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \Rightarrow \nu_2 = +\frac{1}{V} \nu_1$$

c) La vitesse de réaction exprimée en concentration molaire en pression partielle ν_3

$$\nu_3 = -\frac{dP_A}{dt} = -\frac{RT}{V} \frac{dn_A}{dt} \Rightarrow \nu_3 = +\frac{RT}{V} \nu_1$$

$$5- \text{ La relation entre } \nu_1, \nu_2 \text{ et } \nu_3 \left\{ \begin{array}{l} \nu_2 = +\frac{1}{V} \nu_1 \dots\dots\dots(1) \\ \nu_3 = +\frac{RT}{V} \nu_1 \dots\dots\dots(2) \end{array} \right. \Rightarrow \nu_3 = +RT \nu_2$$

Exercice 2

Soit la réaction : $2A + B \rightarrow 2C + 3D$

La vitesse d'apparition du produit C est de $10^{-3} \text{ mole.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Donner la vitesse de la réaction exprimée $\text{mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Corrigé de l'exercice 2 Soit la réaction : $2A + B \rightarrow 2C + 3D$

La vitesse de disparition s'exprime : $v_A = -\frac{d[A]}{dt}$ $v_B = -\frac{d[B]}{dt}$

La vitesse d'apparition s'exprime : $v_C = +\frac{d[C]}{dt}$ $v_D = +\frac{d[D]}{dt}$

La vitesse globale de la RX s'exprime : $v_g = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[D]}{dt}$

La vitesse d'apparition du produit C est : $v_C = +\frac{d[C]}{dt} = 10^{-3} \text{ mole.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$

La vitesse de la réaction globale s'exprime alors :

$$v_g = +\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} \Rightarrow 2 \times v_g = v_C$$

$$\Rightarrow v_g = \frac{v_C}{2} = \frac{1 \times 10^{-3}}{2} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ molm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

Sachant que $1\text{m}^3 = 1000\text{dm}^3$ $v_g = 0,5 \times 10^{-6} \text{ moll}^{-1}.\text{s}^{-1}$
 $1\text{l} = 1\text{dm}^3$

Exercice 3 La réaction $2A \rightarrow B$

Effectuée en phase gazeuse, a volume constant et à 330°C , est d'ordre globale égale à 2.

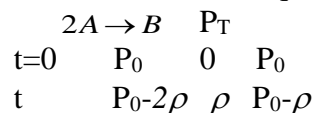
On mesure la pression totale en fonction du temps.

t (mn)	0	10	20	30	40	50	60
P _T (torr)	1,00	0,887	0,816	0,767	0,731	0,703	0,682

1. Établir la loi cinétique de cette équation $P=f(t)$
2. Calculer, à cette température, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction
3. Au bout de quelle durée de réaction la concentration de A est-elle réduite de $\frac{1}{4}$ de sa valeur initiale ($R=0,0821.\text{atm/mole.K}$)

Corrigé Exercice 3

(ordre globale égale à 2), Établir la loi cinétique de cette équation $P=f(t)$



à t on a $P_T = P_0 - \rho \Rightarrow \rho = P_0 - P_T \dots\dots\dots(1)$

$$P_A = P_0 - 2(P_0 - P_T) \Rightarrow P_A = 2P_T - P_0 \dots\dots\dots(2) \Rightarrow P_A = 2P_T - P_0 \dots\dots\dots(2)$$

avec $\Rightarrow P_0 = 1\text{atm}$

On a l'ordre est égal à 2 donc : $\Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k_2 \times t \quad \Rightarrow PV = n_A RT$

$$\Rightarrow [A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow P_0 V = n_0 RT$$

$$\Rightarrow [A]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT}$$

$$k_2 = \frac{1}{2t} \times \left[\frac{1}{\frac{P_A}{RT}} - \frac{1}{\frac{P_0}{RT}} \right] \Rightarrow k_2 = \frac{1}{2t} \times \left[\frac{RT}{P_A} - \frac{RT}{P_0} \right] \Rightarrow k_2 = \frac{RT}{2t} \times \left[\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_0} \right] \Rightarrow k_2 = \frac{RT}{2t} \times \left[\frac{1}{2P_T - P_0} - \frac{1}{P_0} \right] \Rightarrow k_2 = \frac{RT}{2t} \times \left[\frac{1}{2P_T - P_0} - \frac{1}{P_0} \right]$$

$$\frac{2k_2}{RT} \times t = \left(\frac{1}{2P_T - P_0} - 1 \right) \dots \dots \dots \text{C'est une loi cinétique } (k_2 \equiv \text{L.mol}^{-1}.\text{temps}^{-1}) \text{ et } T=603\text{K}$$

et $R=0,0821 \text{ atm/mole.K}$

Calculer, à cette température, la constante de vitesse k_2

$$k_2 = \frac{2500}{t} \times \left(\frac{1}{2P_T - P_0} - 1 \right) \text{ Avec } k_2 \text{ moyenne} = 0,7287645 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mn}^{-1} \text{ (1 torr = 0,00131579 atm et } R=0,082 \text{ l.atm K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

t(min)	0	10	20	30	40	50	60
P _T (torr)	1,00	0,887	0,816	0,767	0,731	0,703	0,682
k ₂ (R=8,31)	0	72,9974	72,7848	72,7215	72,7813	73,1527	72,8021
k ₂ (l.atmK ⁻¹ mol ⁻¹)	0	0,729974	0,727848	0,727215	0,727813	0,731527	0,728021

Temps de demi-réaction de la Rx d'ordre 2 ($t_{1/2}$ est inversement proportionnel avec $[A]_0$)

$$\Rightarrow [A]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT}$$

$$k_2 = \frac{RT}{2t} \times \left[\frac{1}{\frac{P_0}{2}} - \frac{1}{P_0} \right] = \frac{RT}{2t} \times \left[\frac{2}{P_0} - \frac{1}{P_0} \right] \Rightarrow t = \frac{RT}{2k_2 P_0} \quad t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 \times [A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 \times \frac{P_0}{RT}} = \frac{RT}{2k_2 \times P_0} = \frac{0,082 \times 603}{2 \times 0,7287645 \times 1} \Rightarrow t_{1/2} = 33,9245 = 34 \text{ min}$$

Au bout de quelle durée de réaction la concentration de A est-elle réduite de 1/4 de sa valeur initiale

$$t = \frac{RT}{2k_2} \left(\frac{1}{\frac{P_0}{4}} - \frac{1}{P_0} \right) \Rightarrow t = \frac{RT}{2k_2 P_0} (4 - 1) \Rightarrow t = 3 \times \left(\frac{RT}{2k_2 P_0} \right) \Rightarrow t = 3 \times t_{1/2} \Rightarrow t = 3 \times 33,9245$$

$$\Rightarrow t = 101,7736 \text{ min}$$

Exercice 4

La vitesse de la réaction : $A \rightarrow \text{Produits}$ vaut $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

- Calculer le temps nécessaire pour que la concentration du réactif A tombe :
 - À la moitié
 - Au quart de sa valeur initiale
- Déterminer la valeur du rapport $\frac{t_{1/3}}{t_{1/4}}$

Corrigé Exercice 4 $A \rightarrow \text{Produits}$ $k_1 = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \Rightarrow t = \frac{1}{k_1} \times \ln \frac{[A]_0}{[A]}$

Calcul le temps nécessaire pour que [A] tombe à la moitié

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - \frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{k_1} \ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{6,7 \times 10^{-4}} \ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = 1034,548\text{s}$$

Calcul le temps nécessaire pour que [A] tombe au quart de sa valeur initiale

$$\Rightarrow t_{1/4} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - \frac{1}{4}[A]_0} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3} \Rightarrow t_{1/4} = \frac{1}{6,7 \times 10^{-4}} \ln \frac{4}{3} \Rightarrow t_{1/4} = 429,3762\text{s}$$

Déterminer la valeur du rapport $\frac{t_{1/3}}{t_{1/4}}$

$$t_{1/3} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - \frac{1}{3}[A]_0} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{3}{2} \quad \frac{t_{1/3}}{t_{1/4}} = \frac{\frac{1}{k_1} \ln \frac{3}{2}}{\frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3}} = \frac{\ln \frac{3}{2}}{\ln \frac{4}{3}}$$
$$\Rightarrow \frac{t_{1/3}}{t_{1/4}} = \frac{\ln \frac{3}{2}}{\ln \frac{4}{3}} = \frac{0,6931}{0,2876} \Rightarrow \frac{t_{1/3}}{t_{1/4}} = 2,40$$

Exercice 5 :

On ajoute 0,01 mole de potasse à 500ml d'une solution d'acétate de butyle et on suit la réaction de saponification.

t(s)	50	100	150	200	250
[KOH] (mol/l)	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$

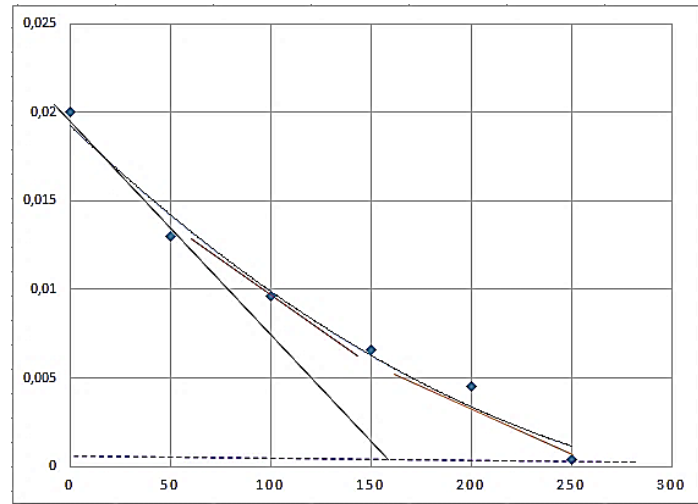
- Tracer $[\text{KOH}] = f(t)$
- Déterminer à partir du graph
 - La vitesse volumique moyenne de réaction entre les instants $t=0$ et $t=200\text{s}$
 - La vitesse volumique instantanée à $t=100\text{s}$, à $t=200\text{s}$ et à $t=0$

Corrigé de l'exercice 5 :

On ajoute 0,01 mole de KOH à 500ml d'une solution d'acétate de butyle

$$\text{à } t=0 \quad C = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{0,5} = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$C = 20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$



a) **La vitesse volumique moyenne** de réaction entre les instants $t=0$ et $t=200s$

$$v_{m_{t_1-t_0}} = \frac{1}{\text{coef.} \cdot \text{stoch}} \left(\frac{x_{C_1} - x_{C_0}}{t_1 - t_0} \right) = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$v_{m_{t_1-t_0}} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{4,5 \times 10^{-3} - 20 \times 10^{-3}}{200 - 0} = -0,0775 \times 10^{-3} \Rightarrow v_m = 0,775 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

a) **La vitesse volumique instantanée :** C'est la pente de la tangente à la courbe à

$$\text{l'instant } t : \text{tg} = \frac{n_y - n_x}{t_y - t_x}$$

$$t=0s \Rightarrow \text{tg} = \frac{0,020 - 0}{0 - 129,730769} = -1,54165 \times 10^{-4} \Rightarrow v_0 = 1,54165 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

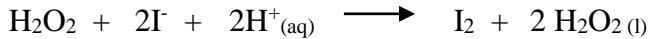
$$t=100s \Rightarrow \text{tg} = \frac{0,011417580 - 0,007313448571}{72,670775 - 135,747859} = -0,681926 \times 10^{-4} \Rightarrow$$

$$v_{100} = 0,681926 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$t=200s \Rightarrow \text{tg} = \frac{0,00604553121 - 0,00199515177}{173,318362 - 235,619908} = -0,619800 \times 10^{-4} \Rightarrow$$

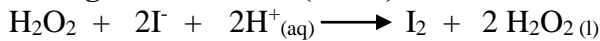
$$v_{200} = 0,619800 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Exercice (cours): soit la réaction suivante



- Établir un tableau d'avancement de cette réaction sachant que l'état initial pour H_2O_2 , I^- est n_0
- Proposer l'évolution de la concentration des différentes espèces en fonction du temps

Corrigé de l'exercice (cours): soit la réaction suivante



Équation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{l})}$				
État	Avancement	n (H_2O_2)	n (I^-)	excès	n (I_2)	n (H_2O_2)
Initial ($t = 0$)	0	n_0	$2n_0$	Excès	0	Solvant
En cours (t)	x	$n_0 - x$	$2n_0 - 2x$	Excès	x	Solvant
final ($t \rightarrow \infty$)	x_f	$n_0 - x_f$	$2n_0 - 2x_f$	excès	x_f	Solvant
max ($t \rightarrow \infty$)	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}} = 0$	$2n_0 - 2x_{\text{max}} = 0$	excès	x_{max}	Solvant

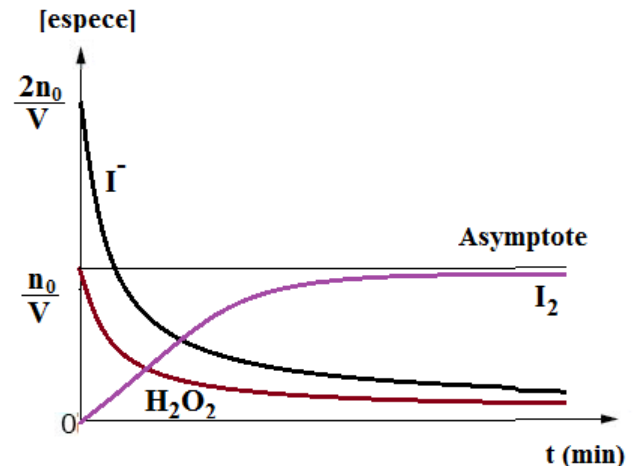
Proposer l'évolution de la concentration des différentes espèces en fonction du temps

$$n(\text{I}^-) = 2n_0 \quad [\text{I}^-] = 2n_0/V$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0 \quad [\text{H}_2\text{O}_2] = n_0/V$$

$$n(\text{I}_2) = x = n_0 \quad [\text{I}_2] = n_0/V$$

car à max ($t \rightarrow \infty$) $n_0 - x_{\text{max}} = 0$ $n_0 = x_{\text{max}}$ (forme asymptote ou plateau)



Exercice

2- La Rx se fait 5 fois plus vite à 60°C qu'à 40°C . Quelle sera son énergie d'activation sachant que $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$? En déduire le Facteur préexponentiel A sachant que $k_1 = 2,5 \text{ l/mole.mn}$?

La constante de réaction à 40°C (313K) ----- k_1
 60°C (333K) ----- $k_2 = 5k_1$

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \dots \text{équation d'Arrhenius}$$

$$K_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$K_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right)} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_a}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)} \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}\right)$$

$$E_a = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} \Rightarrow E_a = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{5K_1} \Rightarrow E_a = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{1}{5}$$

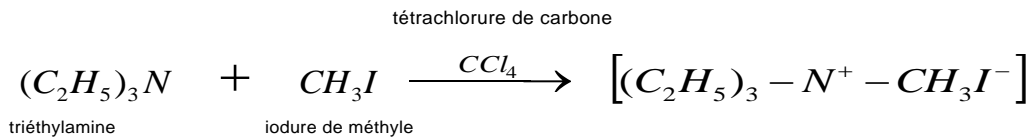
$$\Rightarrow E_a = \frac{8,31 \times 313 \times 333}{313 - 333} \times (-1,61) \Rightarrow E_a = 6,97 \times 10^4 \text{ J / mole}$$

En déduire le Facteur préexponentiel A

$$K_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow A = K_1 e^{+\frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow A = 2,5 e^{+\frac{6,97 \times 10^4}{8,31 \times 313}} \Rightarrow A = 2,50 l / mol \cdot mn$$

Exercice 2

On réalise une expérience où les résultats de la consommation de triéthylamine $(C_2H_5)_3N$ dans des proportions quelconques en fonction du temps sont résumés dans le tableau suivant :

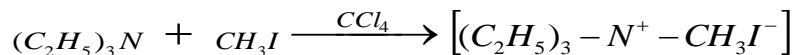


t(min)	0	13	26	43	65	90	170
[amine] mol.L ⁻¹	0,403	0,397	0,392	0,386	0,380	0,375	0,365

Donner la loi cinétique de cette réaction puis déterminer la constante de vitesse k. Sachant que la concentration initiale de $[CH_3I]_0 = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Corrigé Exercice 2

(Réaction simple d'ordre 2 (a≠b) mélange quelconque ou proportion quelconque):



$$\begin{array}{cccc} t=0 & a & b & 0 \\ t & a-x & b-x & x \end{array}$$

$$v = -\frac{d[(C_2H_5)_3N]}{dt} = -\frac{d[CH_3I]}{dt} = +\frac{d[(C_2H_5)_3 - N^+ - CH_3I^-]}{dt} \quad \text{et}$$

$$v = -\frac{d[(C_2H_5)_3N]}{dt} = k[(C_2H_5)_3N][CH_3I]$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = +\frac{dx}{dt} \quad \text{et} \quad v = \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int_0^t dt \quad \dots \text{Donnée}$$

mathématique

$$\ln \frac{(b-x)}{(a-x)} + \ln \frac{a}{b} = (b-a)kt$$

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a}{b} \frac{(b-x)}{(a-x)} = kt$$

Méthode numérique : si on connaît les concentrations initiales a et b

Méthode graphique : $\ln \frac{(b-x)}{(a-x)} = f(t)$ de pente : $(b-a)k$,
ordonnée à l'origine : $\ln \frac{b}{a}$

$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a}{b} \frac{(b-x)}{(a-x)} = f(t)$ de pente : k

a₀=0,403 b₀=0,046

t(min)	0	13	26	43	65	90	170
[amine] mol.L ⁻¹ a=a ₀ -x	0,403	0,397	0,392	0,386	0,38	0,375	0,365
x=a ₀ -a	0	0,006	0,011	0,017	0,023	0,028	0,038
b-x	0,046	0,04	0,035	0,029	0,023	0,018	0,008

a/b = 8,760869565

1/(b-a) = - 2,801120448

b-x/a-x =w	0,11414392	0,10075567	0,08928571	0,07512953	0,06052632	0,048	0,02191781
(a/b)*w	1,00459439	0,88676277	0,78581433	0,66122408	0,5326994	0,42245378	0,19290127
ln(a/b)*w	0,00458387	-0,12017779	-0,24103474	-0,4136625	-0,629798	-0,86167523	-1,64557677
1/(b-a) *ln(a/b)*w	-0,01283998	0,33663246	0,67516734	1,15871849	1,76414006	2,41365611	4,60945875
k	#	0,0258948	0,02596797	0,02694694	0,02714062	0,0268184	0,02711446

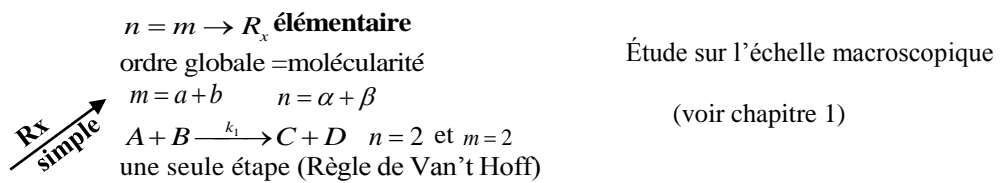
$$k_{moyenne} = \sum \frac{k_1}{6} \Rightarrow k_{moyenne} = k_1 = 0,0266472 \text{ l.mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Chapitre 2: Réactions complexes

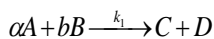
L'expérience montre que les réactions chimiques ne sont pas toutes simples et en conséquence la loi de Van't Hoff ne s'applique pas d'une manière systématique. Donc, il a fallu trouver un mécanisme réactionnel afin de justifier les expériences. Dans ce cas nous spécifions que nous ne sommes pas en présence de réactions simples. Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits. Certaines réactions ne nécessitent qu'une seule collision. D'autres en nécessitent plusieurs et produisent des intermédiaires, composés formés au cours d'une étape et consommés dans une étape subséquente.

2.1. Réactions élémentaires

Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stœchiométriques



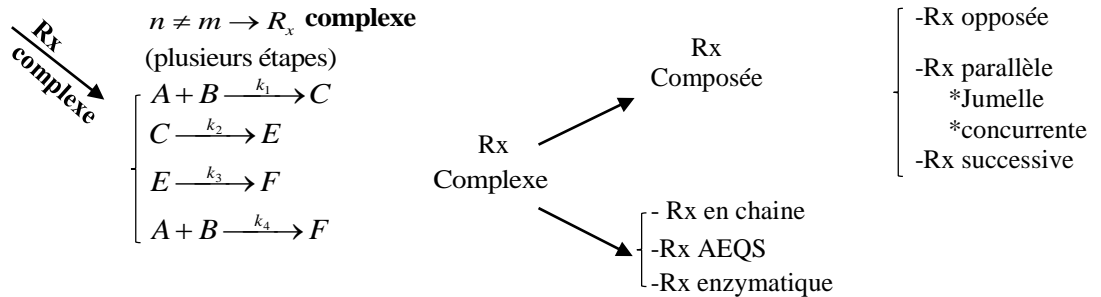
R_x chimique



Étude sur l'échelle microscopique

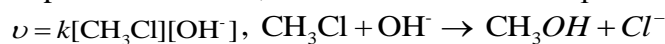
loi de vitesse

$$v = k[A]^\alpha \times [B]^\beta$$



Exemple : R_x complexe (plusieurs étapes)

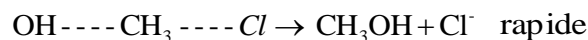
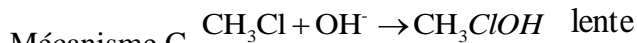
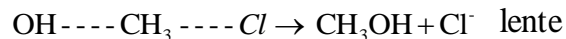
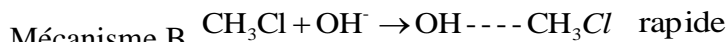
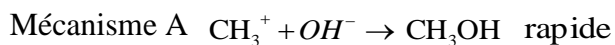
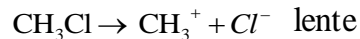
Expérimentalement, la vitesse de la réaction peut s'écrire comme



L'ordre partiel de la réaction par rapport à chacun des réactifs est égal à 1 ; $[\text{CH}_3\text{Cl}]^1$ et $[\text{OH}^-]^1$

\sum ordre partiels = \sum coefficient stœchiométriques donc la réaction est élémentaire mais il faut le prouver expérimentalement

D'après les mécanismes proposés, indiquer celui vous paraît le plus probable.



Le mécanisme le plus probable est le C, car la vitesse est toujours exprimée par l'étape la plus lente.

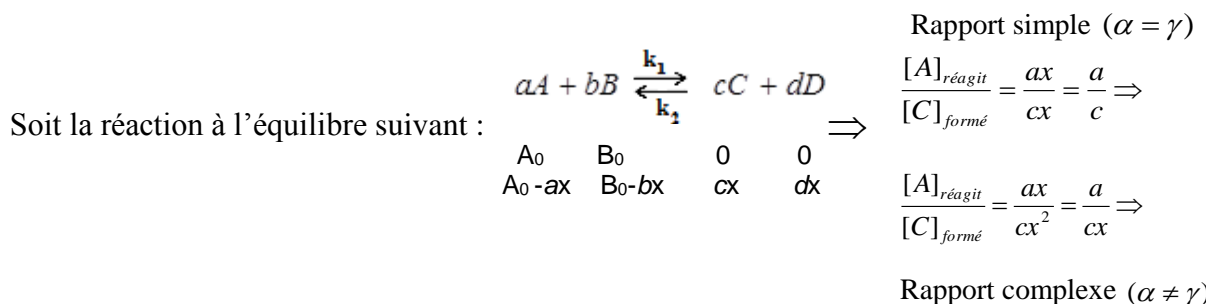
2.2. Réactions complexes

2.2.1. Réactions composées

Dans beaucoup de cas un système chimique évolue selon plusieurs réactions composées qui sont : réaction opposées, parallèles et successives.

2.2.2. Réactions opposées ou réactions réversibles (incomplètes) ou réactions inverses

Une réaction réversible survient lorsque, au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits se transforment en réactifs. $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$ représentent les ordres partiels respectivement pour A, B, C, D.



$$\nu_1 = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^\alpha[B]^\beta \rightarrow \text{Vitesse de formation des réactifs selon le sens 1}$$

$$\nu_2 = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} = k_2[C]^\gamma[D]^\delta \rightarrow \text{Vitesse de formation des réactifs selon le sens 2}$$

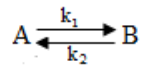
$$\text{À l'équilibre on a } \nu_1 = \nu_2 \Rightarrow k_1[A]^\alpha[B]^\beta = k_2[C]^\gamma[D]^\delta \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^\gamma[D]^\delta}{[A]^\alpha[B]^\beta} = K_{eq}$$

alors :

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \text{L'équilibre thermodynamique est exprimé par la loi de l'action de masse}$$

2.2.2.1. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1 (cas $b_0=0$):

1^{ère} méthode



$$\begin{aligned} \text{à } t = 0 : & \quad a_0 \quad 0 \\ t : & \quad a_0 - x \quad x \\ t_{eq} : & \quad a_0 - x_{eq} \quad x_{eq} \end{aligned}$$

Rappelons que $v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^1 = k_1(a_0 - x)$ et $v_2 = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[B]^1 = k_2(0 + x)$

avec $v = v_1 - v_2$

$$v_g = \frac{dx}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1(a_0 - x) - k_2x = k_1a_0 - (k_1 + k_2)x$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_1a_0 - (k_1 + k_2)x$$

$A \Leftrightarrow t_{eq}, v_g = 0$ on a $\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow x = x_{eq}$ donc $k_1a_0 = (k_1 + k_2)x_{eq} \Rightarrow x_{eq} = \frac{k_1a_0}{k_1 + k_2}$

$$\frac{dx}{dt} = k_1a_0 - (k_1 + k_2)x \quad \frac{dx}{(k_1 + k_2)dt} = \frac{k_1a_0}{(k_1 + k_2)} - x \Rightarrow \frac{dx}{(k_1 + k_2)dt} = x_{eq} - x$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(x_{eq} - x)} = (k_1 + k_2)dt$$

2^{ème} méthode

\Leftrightarrow aussi on a $k_1(a_0 - x_{eq}) = k_2x_{eq}$ donc $k_2 = \frac{k_1(a_0 - x_{eq})}{x_{eq}} \dots \dots \dots (1)$

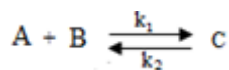
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_1 \frac{(a_0 - x_{eq})}{x_{eq}} x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}} [(x_{eq}(a_0 - x) - (a_0 - x_{eq})x)]$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}} a_0 (x_{eq} - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{x_{eq} - x} = \frac{k_1}{x_{eq}} a_0 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = \frac{a_0 k_1}{x_{eq}} t \Rightarrow k_1 = \frac{x_{eq}}{a_0 t} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x}$$

Application Exercice N°2

2.2.2.2. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1



$t=0 \quad a \quad a \quad 0 \quad \text{Soit } b_0 = a_0 = a$

$t \quad a - x \quad a - x \quad x$

$t_{eq} \quad a - x_{eq} \quad a - x_{eq} \quad x$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] \quad v = v_g = v_1 - v_2 \quad v = +\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_2x$$

Exprimer par l'avancement x

$$\dot{A} \Leftrightarrow v = + \frac{dx}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_1 = v_2$$

$$\Rightarrow \quad k_1(a - x_{eq})^2 = k_2 x_{eq}$$

$$\Rightarrow \quad k_2 = \frac{k_1(a - x_{eq})^2}{x_{eq}}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x_{eq})^2 - \frac{k_1(a - x_{eq})^2}{x_{eq}} x_{eq}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}} [(a - x)^2 x_{eq} - (a - x_{eq})^2 x]$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}} (x_{eq} - x)(a^2 - xx_{eq}) \quad \Rightarrow \quad \int_0^x \frac{dx}{(x_{eq} - x)(a^2 - xx_{eq})} = \frac{k_1}{x_{eq}} \int_0^t dt$$

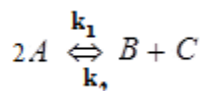
Donnée mathématique :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - px)(b - qx)} = \frac{1}{pb - qa} \ln \frac{b - qx}{a - px} \times \frac{a}{b} \quad \text{En remplace dans l'équation } k_1 = f(t):$$

$$\frac{1}{a^2 - x_{eq}^2} \left(\ln \frac{a^2 - x_{eq}x}{x_{eq} - x} \times \frac{x_{eq}}{a^2} \right) = \frac{k_1}{x_{eq}} t \quad \text{ou} \quad k_1 = \frac{x_{eq}}{(a^2 - x_{eq}^2) \times t} \left(\ln \frac{a^2 - x_{eq}x}{x_{eq} - x} \times \frac{x_{eq}}{a^2} \right) \longrightarrow \text{Application Exercice N°3}$$

2.2.2.3. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2

(les données sont exprimées en concentration)



$$t=0 \quad \frac{a}{V} \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad \frac{a - 2x}{V} \quad \frac{x}{V} \quad \frac{x}{V}$$

$$v = - \frac{d[A]}{2dt} = + \frac{d[B]}{dt} = + \frac{d[C]}{dt} \quad \Rightarrow \quad v = - \frac{d[A]}{2dt} = k_1[A]^2 - k_2[B][C]$$

$$v = - \frac{d(a - 2x)}{2Vdt} = k_1 \left(\frac{a - 2x}{V} \right)^2 - k_2 \left(\frac{x}{V} \right) \times \left(\frac{x}{V} \right)$$

$$- \frac{(-2dx)}{2Vdt} = k_1 \left(\frac{a - 2x}{V} \right)^2 - k_2 \left(\frac{x^2}{V^2} \right) \quad \text{on multiplie par } V^2 \quad V \frac{dx}{dt} = k_1(a - 2x)^2 - k_2 x^2 \quad \dots (1)$$

Exprimer par l'avancement x

$$\dot{A} \Leftrightarrow v = V \frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad v = v_g = v_1 - v_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad v_1 = v_2 \quad \Rightarrow \quad k_1(a - 2x_{eq})^2 = k_2 x_{eq}^2$$

$$\Rightarrow \quad k_2 = \frac{k_1(a - 2x_{eq})^2}{x_{eq}^2}$$

$$V \frac{dx}{dt} = k_1(a - 2x_{eq})^2 - \frac{k_1(a - 2x_{eq})^2}{x_{eq}^2} x^2$$

$$= \frac{k_1}{x_{eq}^2} [x_{eq}^2(a - 2x)^2 - (a - 2x_{eq})^2 x^2]$$

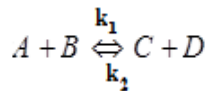
sachant que $(A^2 B^2 - C^2 x^2) = (AB - Cx) \times (AB + Cx)$

$$= \frac{k_1}{x_{eq}^2} [x_{eq}(a - 2x) - (a - 2x_{eq})x][x_{eq}(a - 2x) + (a - 2x_{eq})x]$$

$$= \frac{k_1}{x_{eq}^2} a(x_{eq} - x) \times (ax_{eq} + x(a - 4x_{eq})) \quad \text{je fais entrer le } x_{eq}^2$$

$$= k_1 a \left(\frac{x_{eq} - x}{x_{eq}} \right) \times \left[\frac{ax_{eq} + x(a - 4x_{eq})}{x_{eq}} \right] \quad \Rightarrow \quad V \frac{dx}{dt} = k_1 a \left(1 - \frac{x}{x_{eq}} \right) \times \left(a + x \left(\frac{a}{x_{eq}} - 4 \right) \right) \rightarrow \text{Application Exercice N°4}$$

2.2.2.4. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2 (cas $c = d = 0$)



t=0	a	b	0	0
t	a-x	b-x	0	0
t _{eq} =x _{eq}	a-x _{eq}	b-x _{eq}	x	x

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[D]}{dt}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C][D] \quad \text{sachant que } v = v_g = v_1 - v_2$$

$$v = +\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2(b-x)^2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2 x^2 \quad \text{Exprimer par l'avancement } x$$

$$\dot{A} \Leftrightarrow v = +\frac{dx}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_1 = v_2$$

$$\Rightarrow \quad k_1(a - x_{eq})^2 = k_2 x_{eq}^2 \quad \Rightarrow \quad k_2 = k_1 \frac{(a - x_{eq})^2}{x_{eq}^2} \quad \text{ou} \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}^2}{(a - x_{eq})^2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - \frac{k_1(a-x_{eq})^2}{x_{eq}^2} x^2$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [x_{eq}^2(a-x)^2 - (a-x_{eq})^2 x^2]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [(x_{eq}(a-x))^2 - ((a-x_{eq})x)^2]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [(A)^2 - (B)^2] = \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [(A-B) - (A+B)] \quad \text{avec } A = x_{eq}(a-x) \quad \text{et} \quad B = (a-x_{eq})x$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [(x_{eq}(a-x) - (a-x_{eq})x) - ((x_{eq}(a-x) + (a-x_{eq})x))]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [(x_{eq}a - ax)(ax_{eq} + ax - 2x_{eq}x)]$$

$$\frac{dx}{dt} = a \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [(x_{eq} - x)(ax_{eq} - x(2x_{eq} - a))]$$

$$\frac{dx}{dt} = a \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times [(x_{eq} - x)(ax_{eq} - x(2x_{eq} - a))]$$

$$\frac{dx}{dt} = a \frac{k_1}{x_{eq}^2} \times (x_{eq} - x)(2x_{eq} - a) \times \left[\frac{x_{eq}a}{2x_{eq} - a} - x \right]$$

posant $\gamma = a \frac{k_1}{x_{eq}^2} (2x_{eq} - a)$ $\alpha' = x_{eq}$ et $\beta' = \frac{x_{eq}a}{2x_{eq} - a}$

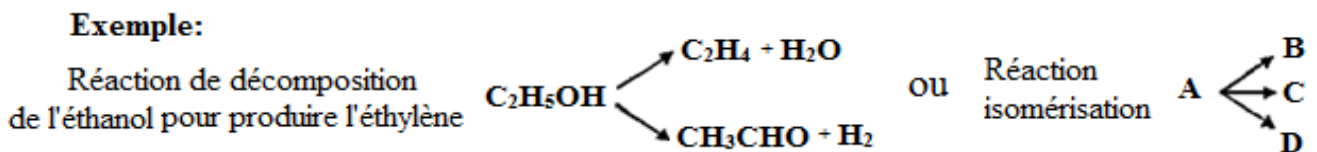
$$\frac{1}{\gamma} \frac{dx}{dt} = (\alpha' - x) \times (\beta' - x) \quad \text{ou} \quad \gamma dt = \frac{dx}{(\alpha' - x) \times (\beta' - x)} \quad \text{on sait} \quad \gamma \times t = \frac{1}{\beta' - \alpha'} \left[\ln \frac{\alpha'(\beta' - x)}{\beta'(\alpha' - x)} \right]$$

$$a \frac{k_1}{x_{eq}^2} (2x_{eq} - a) \times t = \frac{2x_{eq} - a}{x_{eq} [a - (2x_{eq} - a)]} \ln \left(\frac{2x_{eq} - a}{a} \right) \times \left(\frac{\frac{x_{eq}a}{2x_{eq} - a} - x}{x_{eq} - x} \right)$$

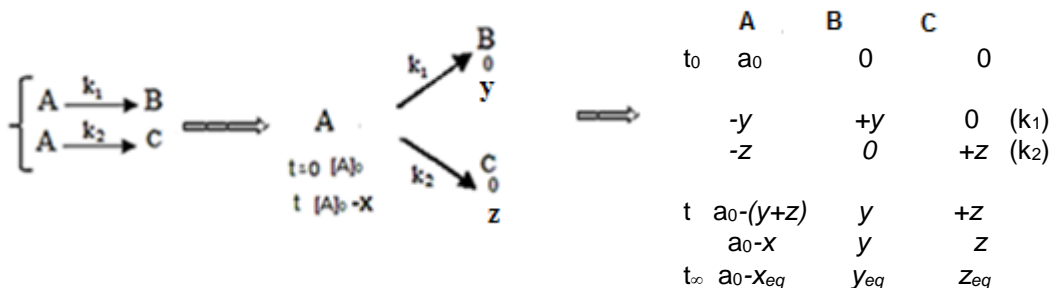
$$k_1 = \frac{x_{eq}}{t \times a^2 \left[1 - \left(2 \frac{x_{eq}}{a} - 1 \right) \right]} \ln \left(1 - \frac{2x_{eq}x}{a \times (x_{eq} - x)} \right)$$

2.2.2. Réactions parallèles (concurrentes) ou réaction compétitives

Un mécanisme caractérise par des réactions parallèles quand un même produit donne 2 ou plusieurs points différents, on se limite dans notre étude à 2 produits et ($\alpha = \beta = \gamma = 1$)



Le schéma du mécanisme est représenté ordre 1 (Rx Jumelle) :



La conservation de la matière :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \Rightarrow x = [A]_0 - [A] = [B] + [C]$$

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] = +\frac{d[B]}{dt} \dots\dots(1)$$

$$v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A] = \frac{d[C]}{dt} \dots\dots(2) \quad \dot{A} \Leftrightarrow v_g = v_1 + v_2 = 0$$

$$v = v_1 + v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2)t$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) \dots\dots\dots(1)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \dots\dots(2)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A]) \dots\dots(3) \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x$$

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A]) \dots\dots(4) \Rightarrow [C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x$$

Avec $\left\{ \begin{array}{l} [B] + [C] = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) x \\ x = [B] + [C] \\ x = [A]_0 - [A] \end{array} \right. \longrightarrow \text{Application Exercice N}^\circ 5$

$$t_0 \rightarrow [A] = [A]_0 \text{ et } [B]_0 = [C]_0 = 0$$

$$t \rightarrow [A] + [B] + [C] = [A]_0$$

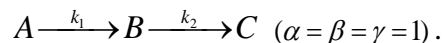
$$t_\infty \rightarrow [A] = [A]_0 - x = 0 \Rightarrow x = [A]_0 \quad t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty \quad t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty = x$$

$$[A]_0 = y + z \Rightarrow x = y + z$$

2.2.3. Réactions successives ou consécutives

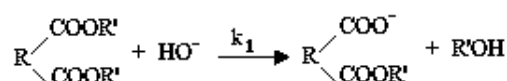
On entend par Rx successives des Rx dont les produits de la 1^{ère} sont les réactifs de la seconde. Les produits de la seconde peuvent à leurs tours être les réactifs d'une troisième, sans être jamais régénérés (irréversible). Une telle suite de Rx met donc en jeu molécules appelées intermédiaires réactionnels (c.-à-d. [B]), dont une caractéristique est, le plus souvent, de ne pas pouvoir être isolés, du moins facilement. Le mécanisme réactionnel est composé de 2 ou 3 ou plusieurs réactions qui se succèdent l'une après l'autre, le schéma réactionnel est donné par $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$.

On se limite à 2 réactions élémentaires monomoléculaires successives

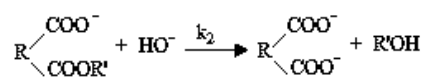


Les réactions d'hydrolyse d'un diester

1- Réaction d'hydrolyse d'une 1^{ère} fonction ester est représentée par :

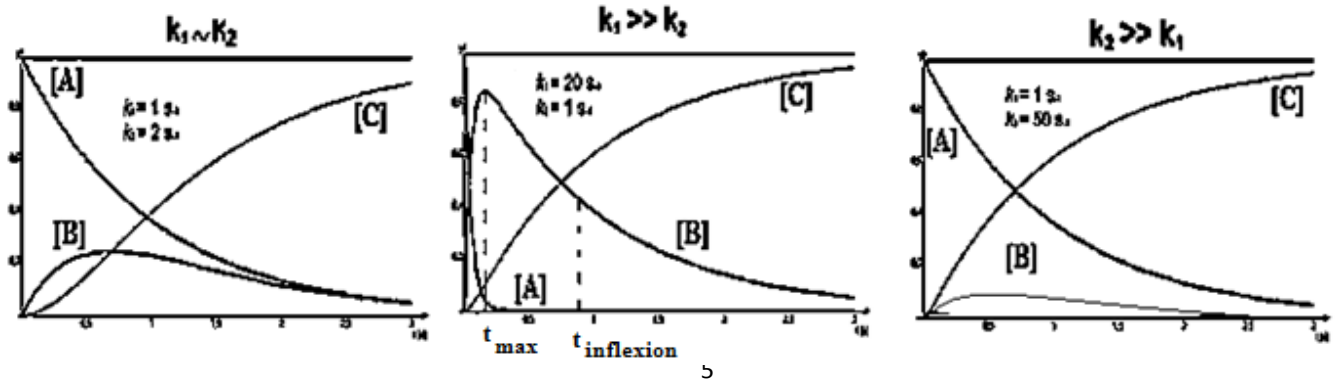


2- Réaction suivie de l'hydrolyse de la seconde fonction ester est représentée par :



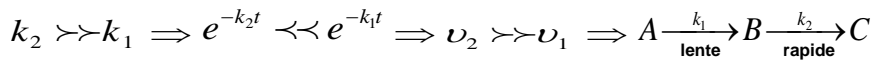
Équation	Vitesse de réaction	Forme intégrée	Courbes	présentant
$A \xrightarrow{k_1} B$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$	$A = A_0 e^{-k_1 t}$ $A_0 - x = A_0 e^{-k_1 t}$ $x = A_0 (1 - e^{-k_1 t})$	[A] : exponentielle décroissante	
$(\alpha = \beta = \gamma = 1)$ $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $\frac{d[B]}{dt} = 0$	$v = +\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$ $v = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[B] - k_1[A]$	$+\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$ $\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$ $[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$	[B] : Bi-exponentielle La courbe [B] = la somme de 2 exponentielles décroissantes	un maximum = l'annulation de la dérivée première $\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$ $[B]_{\max} = A_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t_{\max}}$ un point d'inflexion = l'annulation de la dérivée seconde $t_{\text{inflexion}} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^2 = 2t_{\max}$
$B \xrightarrow{k_2} C$	$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$ Si B est formé à partir de A, il disparaît aussi pour former le produit final C	$[C] = [A]_0 - [A] + [B]$ $[C] = [A]_0 \times \left[1 - \frac{(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \right]$	[C] : Bi-exponentielle	un minimum à l'origine (pente nulle) qui correspond à son extrémum un point d'inflexion à t_{\max} du maximum de B. $t = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = t_{\max} [B]$ sa vitesse de production est maximum. Elle atteint un niveau $[C]_{\infty} = [A]_0$.
Soit les réactions simples qui se succèdent avec les conditions initiales				
$t = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 \text{ et } [B]_0 = [C]_0 = 0$ $t \Rightarrow [A] + [B] + [C] = [A]_0$ $t \rightarrow \infty \Rightarrow [A]_{\infty} \rightarrow 0 \quad [B] \rightarrow 0 \quad [C]_t \rightarrow [A]_0$ $\frac{d[B]}{dt} = 0$ Application Exercice N°6 \longrightarrow				

La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape présentant **la plus faible constante de vitesse**. Cette étape est appelée **étape cinétiquement limitante** (ou déterminante) et **impose sa vitesse aux étapes suivantes** et donc à la réaction globale de formation de l'espèce considérée.



2 cas peuvent être représentés :

AEQS ou principe de Bodenstein



- Dans ce cas, B est consommé dès sa production $\Rightarrow [B] \not\rightarrow 0$ et donc $[A] + [B] + [C] = [A]_0 \Rightarrow [A] + [C] = [A]_0$

- k_1 devient négligeable devant k_2 , c'est-à-dire que la vitesse globale dépend de k_1 et que l'étape déterminante limitante étant la 1^{ère} étape.

- La Rx₁ impose sa vitesse à la Rx globale \Rightarrow la Rx globale à la même vitesse que la Rx₁ $\Rightarrow v_1 \Rightarrow A = A_0 e^{-k_1 t}$

- Dans ces conditions on dit que l'étape $A \xrightarrow{k_1} B$ est l'étape déterminante.

[B]=intermédiaire réactionnel de concentration stationnaire $\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow$ La formation de [C] dépend de la vitesse de formation de B. La figure de $k_2 \gg k_1$ atteint une forme d'équilibre de la concentration de B.

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{donc } e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t} \quad \text{et } k_2 - k_1 \approx k_2$$

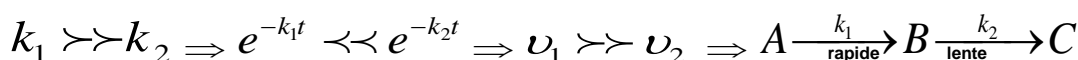
$$\text{et } v_2 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

$$[C] = [A]_0 - [A] + [B] \quad \text{avec } [B] \sim 0 \quad \text{donc } [C] = [A]_0 - [A]$$

et à la fin de la Rx $t \rightarrow \infty, [C]_t \rightarrow [A]_0$

$$[C] = [A]_0 - A_0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow \text{L'équation pour le produit C devient } [C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$



- $v_1 \gg v_2$ A est rapidement transformé en B ($[B] \approx [A_0]$) qui par la suite forme lentement le produit C. k_1 devient négligeable c.-à-d. que le taux de production de C devient indépendant de k_1 (sauf au tout début de la réaction $t = 0$). En d'autres termes, l'étape déterminante limitante étant la 2ème étape.

$[B]$ rejoint presque la $[A]_0 \Rightarrow [B] \approx [A_0]$. L'équation pour le produit C devient $[C] = [A_0](1 - e^{-k_2 t})$

2.3. Réactions complexes

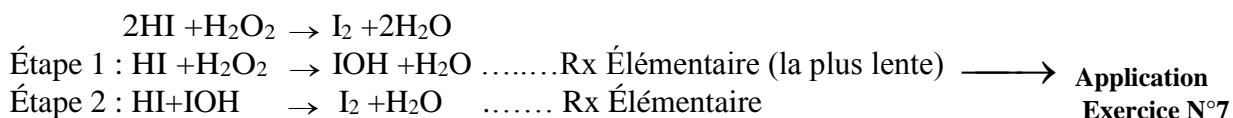
Les réactions composées sont formées de diverses réactions élémentaires. Leur traitement mathématique devient compliqué s'il y a des R_X successives. Par contre, les expressions de vitesse empirique pour les R_X complexes doit être retrouvées par le mécanisme réactionnel proposé et ou de décomposer la réaction en une série d'étapes élémentaires ou interviennent des éléments intermédiaires qui activent les R_X (IR). Les R_X complexe n'a pas d'ordre.

2.3.1. Principe de base de mécanisme réactionnel

Les réactions successives constituent le mécanisme de base est obéissent à :

- Les chocs trimoléculaire sont rare d'où très peu probable donc seuls les chocs biomoléculaire sont efficaces.
- Les réactions élémentaires sera donc monomoléculaire ou bien biomoléculaires (leur ordre=leur molécularité)

Application : Donner un mécanisme possible sachant qu'il comporte 2 étapes élémentaires dont la 1^{ère} est la plus lente.



IOH est un intermédiaire réactionnel (IR), il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction. La somme des étapes donne bien la Rx globale. Et la loi de vitesse correspond à l'étape lente = la vitesse de Rx globale

2.3.2. Intermédiaire Réactionnel (IR)

Lors d'une réaction, l'intermédiaire réactionnel (IR) disparaît une fois la réaction est terminée. Ils sont caractérisés par des espèces qui ne sont ni des réactifs ni des produits. Ils sont des centres actifs (X^*) de courte durée de vie. Intermédiaires réactionnels (IR) (ou encore centres actifs CA. ou (X^*)) se retrouve en :

I.R. atomes

I.R. ioniques : carbocation, carbanion, ...

I.R. radicalaires ou radicaux libres (X^\cdot) : carboradicaux, ... obtenus par rupture homolytique d'une liaison, par action de la chaleur : thermolyse ou par absorption d'un photon : photolyse

2.4. Types de réactions complexes

2.4.1. Réaction en chaîne

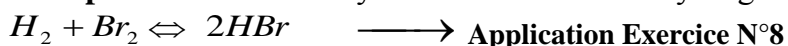
Un mécanisme de toutes réactions complexes comporte plusieurs réactions élémentaires possèdent des espèces réactives ou intermédiaires réactionnels ou radicaux libres (actives). Ces derniers catalyse une série d'étapes rapides qui effectuent la réaction globale et n'existe ni au début ni à la fin des réactions

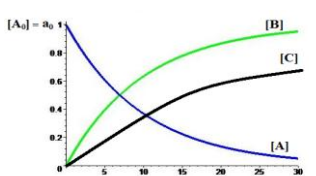
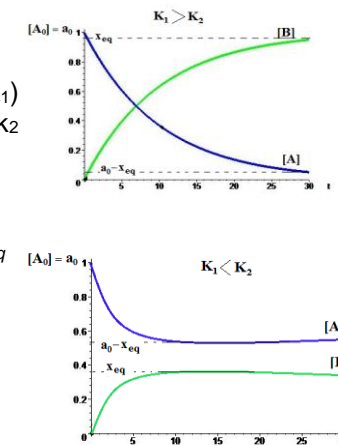
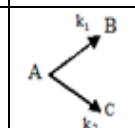
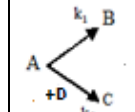
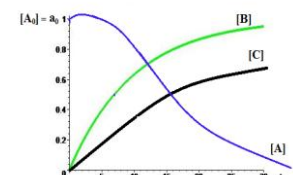
$$\Rightarrow v_{app} = v_{disp} \Rightarrow \frac{dIR}{dt} = 0$$

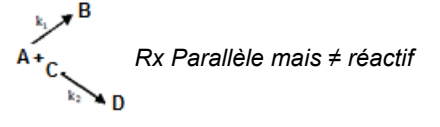
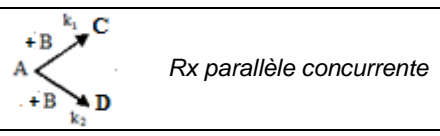
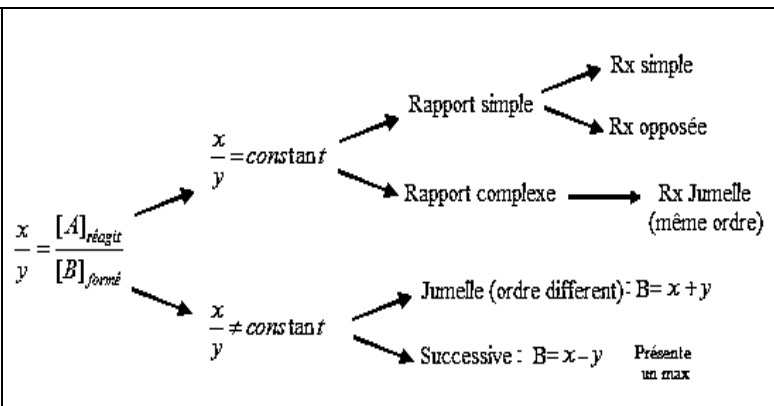
Les étapes types des réactions en chaînes sont l'amorçage, la propagation et la terminaison.

- **Amorçage (ou initiation)**: il s'agit de la formation des molécules instables qui servent comme porteurs de chaîne, tels que les radicaux libre ou les ions réactifs;
- **Propagation** : il s'agit d'une série d'étapes où le radical (ou autre) déclenche la transformation des réactifs en produits avec régénération du radical. Ceci équivaut à la catalyse de la réaction globale par le radical ;
- **Terminaison (ou rupture) de la chaîne** : il s'agit de la destruction des porteurs de chaînes, par exemple par la recombinaison des radicaux libre.

Exemple : la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène



Rx chimique cinétique	Rx simple	Rx élémentaire	Rx totale	$\alpha A + bB \xrightarrow{k} cC + dD$ $v = \frac{dx}{dt} = k_1[A]^a[B]^b$	$A \xrightarrow{k_1} B + C$ <table border="1"> <tr><td>t_0</td><td>a_0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>t</td><td>$a_0 - x$</td><td>x</td><td>x</td></tr> <tr><td>t_∞</td><td>0</td><td>a_0</td><td>a_0</td></tr> </table> $\frac{dx}{dt} = k_1[A]^1 = k_1(a_0 - x)^1$ 	t_0	a_0	0	0	t	$a_0 - x$	x	x	t_∞	0	a_0	a_0												
	t_0	a_0	0	0																									
t	$a_0 - x$	x	x																										
t_∞	0	a_0	a_0																										
- Rx complexe	Rx composée	au moins 1 réactif en commun ($\alpha = \beta = \gamma = 1$)	Rx opposés $\alpha A + bB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} cC + dD$ $\dot{A} \Leftrightarrow v_g = v_1 - v_2 = 0$ $v_1 = v_2 \text{ et } \frac{dx}{dt} = 0$ Rx réversible $\frac{dx}{dt} = k_1[A]^a[B]^b - k_2[C]^c[D]^d$ $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$ Rx incomplète $K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $\frac{dx}{dt} = k_1[A]^1 - k_2[B]^1$ $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $\frac{dx}{dt} = k_1[A]^1 - k_2[B]^2$ $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $\frac{dx}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[B]^1$ $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $\frac{dx}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[B]^2$	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ <table border="1"> <tr><td>t_0</td><td>a_0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td>$-y$</td><td>$+y$</td><td>$+y$ (k_1)</td></tr> <tr><td></td><td>$+z$</td><td>$-z$</td><td>$-z$ (k_2)</td></tr> <tr><td>t</td><td>$a_0 - (y+z)$</td><td>$(y+z)$</td><td>$(y+z)$</td></tr> <tr><td></td><td>$a_0 - x$</td><td>x</td><td>x</td></tr> <tr><td>t_∞</td><td>$a_0 - X_{eq}$</td><td>X_{eq}</td><td>X_{eq}</td></tr> </table> $\frac{dx}{dt} = k_1[A]^\alpha - k_2[B]^\beta[C]^\delta$ $\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x)^\alpha - k_2x^\beta x^\delta$ $K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]^\beta[C]^\delta}{[A]^\alpha} = \frac{x^\beta x^\delta}{(a_0 - x)^\alpha}$ 	t_0	a_0	0	0		$-y$	$+y$	$+y$ (k_1)		$+z$	$-z$	$-z$ (k_2)	t	$a_0 - (y+z)$	$(y+z)$	$(y+z)$		$a_0 - x$	x	x	t_∞	$a_0 - X_{eq}$	X_{eq}	X_{eq}
t_0	a_0	0	0																										
	$-y$	$+y$	$+y$ (k_1)																										
	$+z$	$-z$	$-z$ (k_2)																										
t	$a_0 - (y+z)$	$(y+z)$	$(y+z)$																										
	$a_0 - x$	x	x																										
t_∞	$a_0 - X_{eq}$	X_{eq}	X_{eq}																										
			Rx Parallèle \Rightarrow à des produits \neq $\Rightarrow A + B \begin{cases} \xrightarrow{k_1} C + D \\ \xrightarrow{k_2} E + F \end{cases}$ $A + B \xrightarrow{k_1} C + D$ $A + B \xrightarrow{k_2} E + F$	 <p><i>Rx parallèle jumelle (même réactif, \neq produit)</i></p>  <p><i>Rx parallèle concurrente ou compétitive) au moins 1 réactif en commun</i></p>	<table border="1"> <tr><td>t_0</td><td>a_0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td>$-y$</td><td>$+y$</td><td>0 (k_1)</td></tr> <tr><td></td><td>$-z$</td><td>0</td><td>$+z$ (k_2)</td></tr> <tr><td>t</td><td>$a_0 - (y+z)$</td><td>y</td><td>$+z$</td></tr> <tr><td></td><td>$a_0 - x$</td><td>y</td><td>z</td></tr> <tr><td>t_∞</td><td>$a_0 - X_{eq}$</td><td>Y_{eq}</td><td>Z_{eq}</td></tr> </table> 	t_0	a_0	0	0		$-y$	$+y$	0 (k_1)		$-z$	0	$+z$ (k_2)	t	$a_0 - (y+z)$	y	$+z$		$a_0 - x$	y	z	t_∞	$a_0 - X_{eq}$	Y_{eq}	Z_{eq}
t_0	a_0	0	0																										
	$-y$	$+y$	0 (k_1)																										
	$-z$	0	$+z$ (k_2)																										
t	$a_0 - (y+z)$	y	$+z$																										
	$a_0 - x$	y	z																										
t_∞	$a_0 - X_{eq}$	Y_{eq}	Z_{eq}																										



Rx successives

$$[A]_t = ae^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_0 \times (1 - e^{-k_1 t})$$

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

t ₀	a ₀	0	0
	-x	+x	0 (k ₁)
t	a ₀ -x	x-y	+z (k ₂)

Rx consécutives

$t = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0$ et $[B]_0 = [C]_0 = 0$
 $t \Rightarrow [A] + [B] + [C] = [A]_0$
 $[C] = [A]_0 - ([A] + [B])$

$t \rightarrow \infty \Rightarrow [A]_\infty \rightarrow 0$ $[B] \rightarrow 0$ $[C]_t \rightarrow [A]_0$

B : produit de Rx₁ et B : réactif de Rx₂ B + stable que A
 Pour que Rx₂ existe : B doit avoir un temps plus court

- B n'intervient pas dans la conservation de la matière
- B est très faible et très réactif

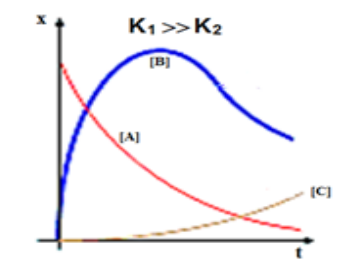
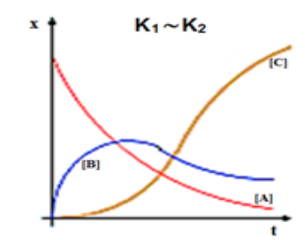
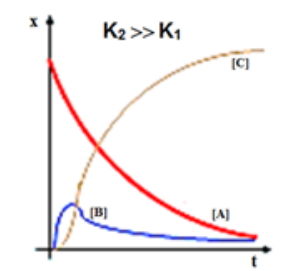
(c.-à-d. se forme **difficilement** et disparaît **facilement**) $\frac{dB}{dt} = 0$

$x = y + z \quad \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$

$\dot{A} \Leftrightarrow v_g = v_1 + v_2 = 0$

$[A]_0 = [A] + [y] + [z]$
 $[A]_0 - [A] = [y] + [z] = x$
 $[A]_0 - [A] = x$
 $[y] + [z] = x$
 $\frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$
 $\frac{z}{x} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \Rightarrow \frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2}$

$t_0 \rightarrow [A] = [A]_0$ et $[B]_0 = [C]_0 = 0$
 $t \rightarrow [A] + [B] + [C] = [A]_0$
 $t_\infty \rightarrow [A] = [A]_0 - x = 0 \Rightarrow x = [A]_0$
 $t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty$
 $[A]_0 = y + z \Rightarrow x = y + z$
 $t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty = x$



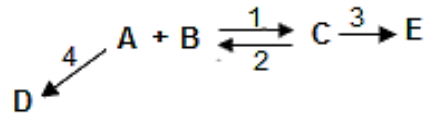
Rx complexe	- Formation de C - A n'est pas totalement consommé	$\begin{array}{l} A + B \xrightarrow{k_1} C \\ A + C \xrightarrow{k_2} D \end{array}$	Rx en chaine Rx en chaine à séquences ouvertes	$\begin{array}{l} A \xrightarrow{k_1} C \\ A + C \xrightarrow{k_2} D \end{array}$		/
			Rx en chaine à séquences fermées	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} C$	$\frac{dB}{dt} = 0$	/
		AEQS [B] satisfait aux AEQS [B] = constant	$\frac{d[IR]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = 0 \quad \text{à} \Leftrightarrow U_{app} = U_{dis}$		/	
		Rx Combustible	Rx inflammation spontanée	/	/	/
			Rx inflammation artificielle	/	/	/
		Rx photochimique	/	/	/	/
		Rx oxydoréduction	/	/	/	/
Rx enzymatique	/	/	/	/		

Étapes à suivre pour les étapes de calcul des constantes de vitesse pour des Rx complexes

- 1- Écrire la réaction chimique
- 2- Dresser un tableau d'avancement en fonction de x (mol)
- 3- Écrire $v_g = v_{direct} - v_{invers}$ ($v_g = v_1 - v_2$)
- 4- Écrire l'équation différentielle de la vitesse $v = \frac{d[A]}{dt}$
- 5- Exprimer la vitesse en fonction de l'avancement x $v = \frac{dx}{dt}$
- 6- Faire sortir $v = \frac{dx}{dt} = (cst - x)$
$$\dot{A} \Leftrightarrow v = v_{direct} - v_{invers} = 0 \quad \text{et} \quad v = \frac{dx}{dt} = (cst - x) = 0 \quad \Rightarrow \quad x_{eq} = cst$$
- 7- Séparer les variables $\frac{dx}{(cst - x)} = Kdt$
- 8- Intégrer puis on factoriser l'équation
- 9- Exprimer la loi cinétique en fonction du temps $\Rightarrow K = f(t)$

Série N° 2

Exercice 1 : Déterminer le sens de chaque flèche



Exercice 2 : Soit la réaction : $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$

Le dosage du produit A à tout instant permet de suivre l'évolution de la Rx. Les résultats de l'étude expérimentale, menée à 25°C, sont rassemblés dans le tableau suivant

Temps (min)	0	23	31	50	68	82	100	123	160	∞
[A] (mol/L)	0,178	0,155	0,142	0,130	0,119	0,110	0,098	0,091	0,079	0,048

1. Quel est le type de la réaction ? Déterminer la constante d'équilibre K
2. On supposant que les ordres partiels par rapport à A et B sont égaux à 1, calculer k_1 et k_2

Exercice 3 : Soit la réaction $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$

Le tableau suivant donne C en fonction de t, $[A_0] = [B_0] = 1M$. Sachant que les deux réactions sont élémentaires. Déterminer les constantes de cette réaction.

temps (h)	1,25	2,77	3,88	4,40	7,89	∞
[C] M	0,1	0,2	0,25	0,30	0,35	0,45

Exercice 4

On étudie la thermolyse de l'iodure d'hydrogène à 393°C $2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2$

1. On appellera k_1 , la constante de vitesse dans le sens de la thermolyse et k_2 la constante de vitesse de la réaction inverse. Pour 1mole initiale, la fraction x en mole pour un volume V de 22,4L de gaz dissocié au temps t (en minute (tableau)). Calculer la constante K de cet équilibre.

temps (min)	60	120	240	∞
x(mol/22.4L)	0,0272	0,0552	0,0975	0,2058

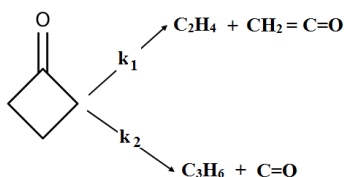
2. Montrer que si l'on admet que les réactions directe et inverse sont d'ordre 2, on a la relation
$$\frac{Vdx}{2(1-5X)(1+3X)} = k_1 dt$$

En prenant pour x, correspondant à l'équilibre, la valeur numérique approchée, $x = \frac{1}{5}$.

Déterminer k_1 , à l'aide des données ci-dessus. En déduire la valeur k_2

Exercice 5

La décomposition thermique de la cyclobutanone est donnée par la Rx suivante :



Déterminer les valeurs des constantes k_1 et k_2 à partir des résultats expérimentaux obtenus à 383°C (à V constant) pour une concentration initiale en cyclobutanone de $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

temps (min)	0	0,5	1	3	6
$[\text{C}_2\text{H}_4]$ (mol.L ⁻¹)	0	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$9,10 \cdot 10^{-6}$	$27,20 \cdot 10^{-6}$	$54,30 \cdot 10^{-6}$
$[\text{C}_3\text{H}_6]$ (mol.L ⁻¹)	0	$3,80 \cdot 10^{-8}$	$7,60 \cdot 10^{-8}$	$22,7 \cdot 10^{-8}$	$45,20 \cdot 10^{-8}$

Exercice 6

Un composé A se décompose mole à mole pour donner les composés B et C. Le tableau suivant exprime la variation de la concentration de A et C en fonction du temps.

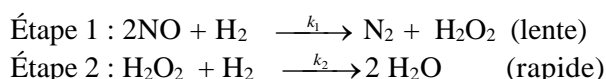
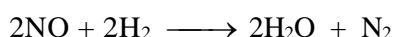
temps (h)	0,5	1	2	2,5	5	10	20	∞
$[\text{C}]$ (mol.L ⁻¹) 10^4	17	47	176	242	549	863	988	1000
$[\text{A}]$ (mol.L ⁻¹) 10^4	882	789	606	535	286	82	7	0

- Déterminer le mécanisme et la cinétique de la décomposition de A
- Un médicament pris par voie orale a une cinétique sanguine identique à celle de B. On appelle $t_{1/2}$ le temps au bout duquel la concentration devient la moitié de la concentration maximale de B. Il faut alors administrer de nouveau le médicament. Quelle est la posologie journalière du médicament

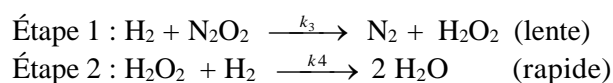
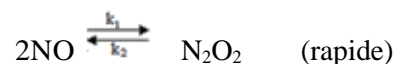
Exercice N°7 :

Quel est le mécanisme le plus probable. Donner l'ordre globale et la molécularité de la réaction sachant que l'ordre partiel de NO est 2 et l'ordre partiel de H₂ est 1. Exprimer mathématiquement la vitesse de la réaction globale du mécanisme le plus probable en montrant l'étape cinétiquement déterminante.

Mécanisme 1



Mécanisme 2



Exercice N°8 :

Démontrer que la loi expérimentale de la vitesse s'exprime

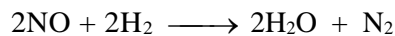
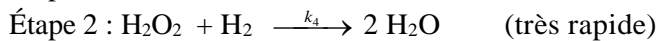
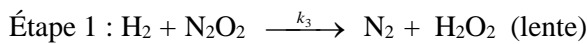
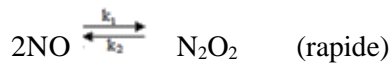
$$v_{HBr}^f = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

pour la réaction de synthèse du bromure

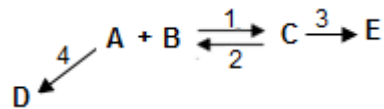
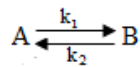
d'hydrogène $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$. À quel type de réaction correspond ?

Exercice N°9 :

Donner l'ordre globale et la molécularité de la réaction sachant que l'ordre partiel de NO est 2 et l'ordre partiel de H₂ est 1. Exprimer mathématiquement la vitesse de la réaction globale du mécanisme

Mécanisme 2**Corrigé Exercice 1**

- (1) et (4) : Rx composées parallèles jumelles
- (1) et (2) : Rx composées opposées
- (1) et (3) : Rx composées successives
- (2) et (4) : Rx composées successives

**Corrigé Exercice 2**

à t = 0 :	a ₀	0
t :	a ₀ - x	x
t _{eq} :	a ₀ - x _{eq}	x _{eq}

Rappelons que $\int_0^x \frac{dx}{x_{eq} - x} = \frac{k_1}{x_{eq}} a_0 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = \frac{a_0 k_1}{x_{eq}} t \Rightarrow$

$$k_1 = \frac{x_{eq}}{a_0 t} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x}$$

$$[A]_0 = a_0 = 0,178 \text{ mol} / L$$

$$\text{à } t_{eq} \Rightarrow [A]_{\infty} = [A]_0 - x_{eq} \Rightarrow x_{eq} = [A]_0 - [A]_{\infty} \Rightarrow x_{eq} = 0,178 - 0,048 \Rightarrow x_{eq} = 0,13 \text{ mol}$$

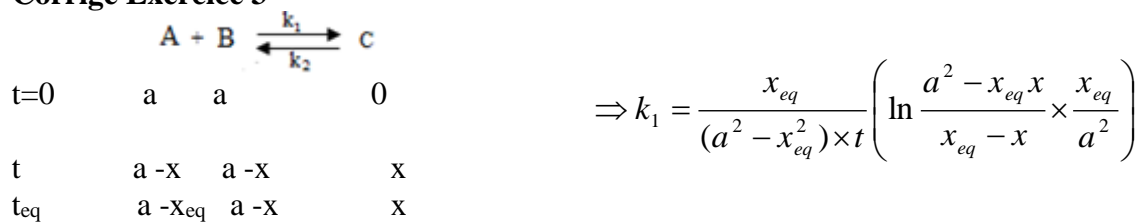
$$t \Rightarrow [A] = [A]_0 - x \Rightarrow x = [A]_0 - [A] \quad \text{avec } [A]_0 = 0,178 \text{ mol} / L$$

Temps (min)	0	23	31	50	68	82	100	123	160	∞
[A] (mol/L)	0,178	0,155	0,142	0,130	0,119	0,110	0,098	0,091	0,079	0,048
x	0	0,023	0,036	0,048	0,059	0,068	0,08	0,087	0,099	0,13
k ₁	#	0,00617979	0,00763532	0,0067279	0,00649329	0,00659137	0,00697523	0,00656605	0,00654056	#
k ₁ 10 ⁻³	#	6,17979	7,63532	6,7279	6,49329	6,59137	6,97523	6,56605	6,54056	#

$$k_{\text{moyenne}} = \sum \frac{k_1}{8} \Rightarrow k_{\text{moyenne}} = k_1 = 0,00671369 \Rightarrow k_1 = 6,71369 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1(a_0 - x_{eq})}{x_{eq}} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1(0,178 - 0,13)}{0,13} \Rightarrow k_2 = 0,0024789 \Rightarrow k_2 = 2,4789 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Corrigé Exercice 3



$$[A]_0 = a = 1 \text{ mol/L} \quad \text{à } t_{eq} \Rightarrow [C]_{\infty} = x_{eq} \Rightarrow x_{eq} = 0,45 \text{ mol} \quad \text{et à } t \Rightarrow [C] = x$$

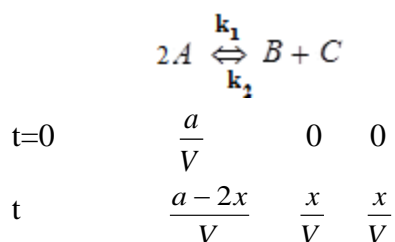
temps (h)	1,25	2,77	3,88	4,40	7,89	∞
[C] = x M	0,1	0,2	0,25	0,30	0,35	0,45
k ₁	0,0920	0,10050	0,10057	0,12228	0,0950	#

$$k_{\text{moyenne}} = \sum \frac{k_1}{5} \Rightarrow k_{\text{moyenne}} = k_1 = 0,10207 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1(a - x_{eq})^2}{x_{eq}} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1(1 - 0,45)^2}{0,45}$$

$$k_2 = \frac{0,10207(1 - 0,45)^2}{0,45} \Rightarrow k_2 = 0,0686 \text{ h}^{-1}$$

Corrigé Exercice 4



$$V \frac{dx}{dt} = k_1 a \left(1 - \frac{x}{x_{eq}} \right) \times \left(a + x \left(\frac{a}{x_{eq}} - 4 \right) \right)$$

On pose $X = 2x \Rightarrow x_{eq} = \frac{X}{2}$

$$\frac{Vdx}{2dt} = k_1 \left(1 - \frac{X}{2 \left(\frac{x_{eq}}{2} \right)} \right) \times \left(1 + \frac{X}{2} \left(\frac{1}{\frac{x_{eq}}{2}} - 4 \right) \right) \Rightarrow x_{eq} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{Vdx}{2dt} = k_1 \left(1 - \frac{X}{\frac{1}{5}} \right) \times \left(1 + \frac{X}{2} \left(\frac{2}{\frac{1}{5}} - 4 \right) \right)$$

$$\frac{Vdx}{2dt} = k_1 (1 - 5X) \times \left(1 + \frac{X}{2} (10 - 4) \right) \Rightarrow \frac{Vdx}{2dt} = k_1 (1 - 5X) \times (1 + 3X)$$


$$\Rightarrow \frac{Vdx}{2(1 - 5X)(1 + 3X)} = k_1 dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{2(1 - 5X)(1 + 3X)} = \frac{2k_1}{V} \int_0^t dt \quad \text{sachant que} \quad \int_0^x \frac{dx}{(1 - aX)(1 + bX)} = \frac{1}{(a+b)} \ln \left(\frac{1 + bx}{1 - ax} \right)$$

$$\frac{1}{5+3} \ln \left(\frac{1+3X}{1-5X} \right) \times \frac{1}{1} = \frac{2k_1}{V} t \Rightarrow k_1 = \frac{V}{16t} \ln \left(\frac{1+3X}{1-5X} \right) \Rightarrow k_1 = \frac{1,4}{t} \ln \left(\frac{1+3X}{1-5X} \right)$$

$$k_1 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad \text{et} \quad k_2 = 0,321 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Corrigé Exercice 5

	A	B	C				
t_0	a_0	0	0		k_1		k_2
	-y	+y	0	(k_1)		C_2H_4	C_3H_6
	-z	0	+z	(k_2)	$\Rightarrow a_0$	0	0
t	$a_0 - (y+z)$	+y	+z		$a_0 - x$	y	z
	$a_0 - x$	y	z				
t_∞	$a_0 - x_{eq}$	y_{eq}	z_{eq}				

$$[A]_0 = [A] + [y] + [z]$$

$$[A]_0 - [A] = [y] + [z] = x$$

$$[A]_0 - [A] = x$$

$$[y] + [z] = x$$

$$\frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

$$\frac{z}{x} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

$$t_0 \rightarrow [A] = [A]_0 \text{ et}$$

$$[B]_0 = [C]_0 = 0$$

$$t \rightarrow [A] + [B] + [C] = [A]_0$$

$$t_\infty \rightarrow [A] = [A]_0 - x = 0 \Rightarrow x = [A]_0$$

$$t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty$$

$$[A]_0 = y + z \Rightarrow x = y + z$$

$$t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty = x$$

La concentration initiale en cyclobutanone de $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
avec $[A]_0 = 0,0065 = 65 \times 10^{-4} = 6500 \times 10^{-6} \text{ molL}$

Réaction parallèle : $v = v_1 + v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A]$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = (k_1 + k_2)dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2)t$$

Sachant que $A = (A_0 - x) \Rightarrow A = (A_0 - (B + C))$

$$\frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A_0 - (B + C)]} = (k_1 + k_2)t$$

$$\frac{1}{t} \ln \left(\frac{6,5 \times 10^{-3}}{(6,5 \times 10^{-3} - (B + C))} \right) = (k_1 + k_2)$$

temps (min)	0	0,5	1	3	6
B=[C ₂ H ₄] (mol.L ⁻¹)10 ⁺⁶	0	4,5	9,1	27,2	54,3
C=[C ₃ H ₆] (mol.L ⁻¹) 10 ⁺⁶	0	0,038	0,076	0,0227	0,452
x=B+C 10 ⁺⁶	0	4,538	9,177	27,40	54,70
A=A ₀ -x 10 ⁺⁴	65	64,9546	64,9082	64,7278	64,4525
A=A ₀ -x 10 ⁺⁶	6500	6495,46	6490,82	6472,78	6445,25
(K = k ₁ + k ₂) 10 ⁺³	#	1,396	1,4130	1,4090	1,4090
$\frac{B}{C} = \frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2}$	#	118,421053	119,736842	119,23789	120,132743
$\frac{x}{y} = \frac{[A]_{réagi}}{[B]_{formé}}$	#	1,00844444	1,00835165	1,00083456	1,00832413

Sachant que $\frac{k_1}{k_2} = \frac{B}{C}$

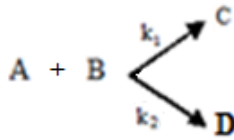
$$(k_1 + k_2)_{moyenne} = \frac{(k_1 + k_2)}{4} \Rightarrow (k_1 + k_2)_{moyenne} = 1,405 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \dots\dots\dots(1)$$

$$\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{moyenne} = 119,520 \dots\dots\dots(2)$$

$$\Rightarrow k_1 = 1,393 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ et } k_2 = 1,165 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{[A]_{réagi}}{[B]_{formé}}$$

Ce rapport est constant donc les 2 réactions sont jumelles et sont de même ordre ($\alpha = \beta$)

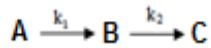


$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \times (a - x)(b - x)$$

$$(k_1 + k_2)t = \frac{2,303}{b-a} \log \left[\frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right]$$

	A	B	C	D	
t_0	a_0	b_0	0	0	
	$-y$	$+y'$	$+y$	$+y'$	(k_1)
	$-z$	$+z'$	$+z$	$+z'$	(k_2)
t	$a_0 - (y+z)$	$b_0 - (y'+z')$	$(y+z)$	$(y'+z')$	
	$a_0 - x$	$b_0 - x'$	x	x'	
t_∞	$a_0 - x_{eq}$	$b_0 - x'_{eq}$	x_{eq}	x'_{eq}	

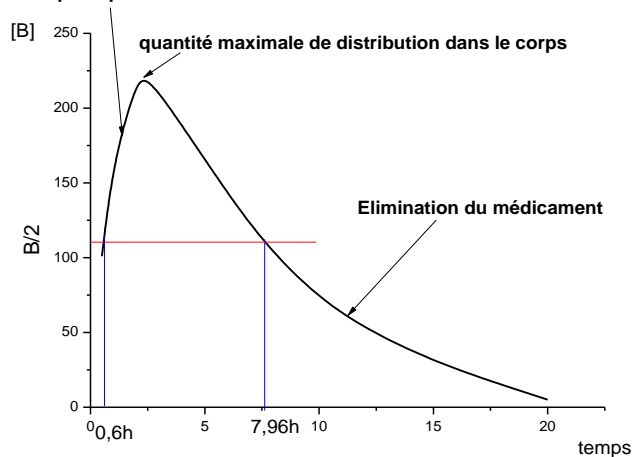
Corrigé Exercice 6



t_0	a_0	0	0	
	$-x$	$+x$	0	(k_1)
		$-y$	$+z$	(k_2)
t	$a_0 - x$	$x - y$	$+z$	

temps (h)	0,5	1	2	2,5	5	10	20	∞
$y=[C]$ (mol.L ⁻¹) 10 ⁴	17	47	176	242	549	863	988	1000
$[A]$ (mol.L ⁻¹) 10 ⁴	882	789	606	535	286	82	7	0
$x = A_0 - A$ 10 ⁴ $= (1000 - A)$	118	211	394	465	714	918	993	1000
x/y	6,9411	4,4893	2,2386	1,9214	1,300	1,0637	1,0050	0
$[B]=x-y$	101	164	218	223	165	55	5	0
k_1	0,251126446	0,236989	0,2504376	0,2501954	0,2503527	0,2501036	0,2480923	#
	k_1 (moyenne) = 0,24818529 h ⁻¹							

Absorption par voie orale



$$B_{\max} = 223 \quad t_{\max} = 2,5\text{h} \quad B_{\max}/2 = 111,5 \quad \text{On a } 2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = 0,6\text{h} \text{ et } t_{1/2} = 7,96\text{h}$$

On prend le 2^{ème} dans la partie élimination du produit pour chercher à quelle durée on doit prendre une autre dose pour la journée.

Posologie Journalière (pour 24h) est $24\text{h} / t_{1/2} = 24\text{h} / 7,96 = 3$, donc Posologie = 3 fois (journée)

$$B_{\max} = A_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t_m} \Rightarrow k_2 = \frac{1}{B_{\max}} A_0 k_1 e^{-k_1 t_m} \Rightarrow$$

$$k_2 = \frac{1}{223} \times 0,1 \times 0,24818529 \times e^{-(0,24818529 \times 2,5)} \Rightarrow k_2 = \frac{1}{223} \times 0,1 \times 0,24818529 \times e^{-(0,24818529 \times 2,5)}$$

$$\Rightarrow k_2 = \frac{1}{223} \times 0,1 \times 0,24818529 \times 0,93983935 \quad k_2 = 1,04598 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$$

Corrigé Exercice N°7:

Dans le mécanisme 1, la 1^{ère} réaction n'est pas élémentaire car elle fait introduire 3 molécules donc elle trimoléculaire (elle est improbable). Par contre, le mécanisme 2, la 2^{ème} réaction est élémentaire, et biomoléculaire (elle est probable), on peut donc dire que **le mécanisme 2 est le plus probable ou nous aurons des réactions élémentaires.**

Étape cinétiquement déterminante est défini par rapport à l'étape la plus lente (l'étape limitante)

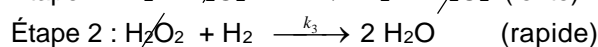
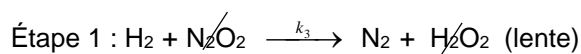
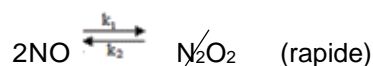
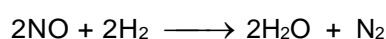
La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape la plus lente (l'étape limitante).

Donner l'ordre globale et la molécularité de la réaction sachant que l'ordre partiel de NO est 2 et l'ordre partiel de H₂ est 1

La Rx ne peut pas être élémentaires car $m \neq n \Rightarrow (m = a + b = 2 + 2 = 4)$
 $(n = \alpha + \beta = 2 + 1 = 3)$
 elle est tétramoléculaire \Rightarrow Rx complexe

Exprimer mathématiquement la vitesse de la réaction globale du mécanisme le plus probable en montrant l'étape cinétiquement déterminante.

Mécanisme 2



La somme des étapes donne bien la Rx globale.

La vitesse de Rx globale correspond bien à l'étape lente $\Rightarrow v_g = v_3$

$$v_g = + \frac{[\text{N}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^1 \dots\dots(1)$$

$$\text{À } \Leftrightarrow v_2 = v_1 \Rightarrow k_1[\text{NO}]^2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2]^1$$

$$\Rightarrow K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]^1}{[\text{NO}]^2}$$

$$v_3 = - \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2]^1[\text{H}_2]^1 \quad \text{sachant que}$$

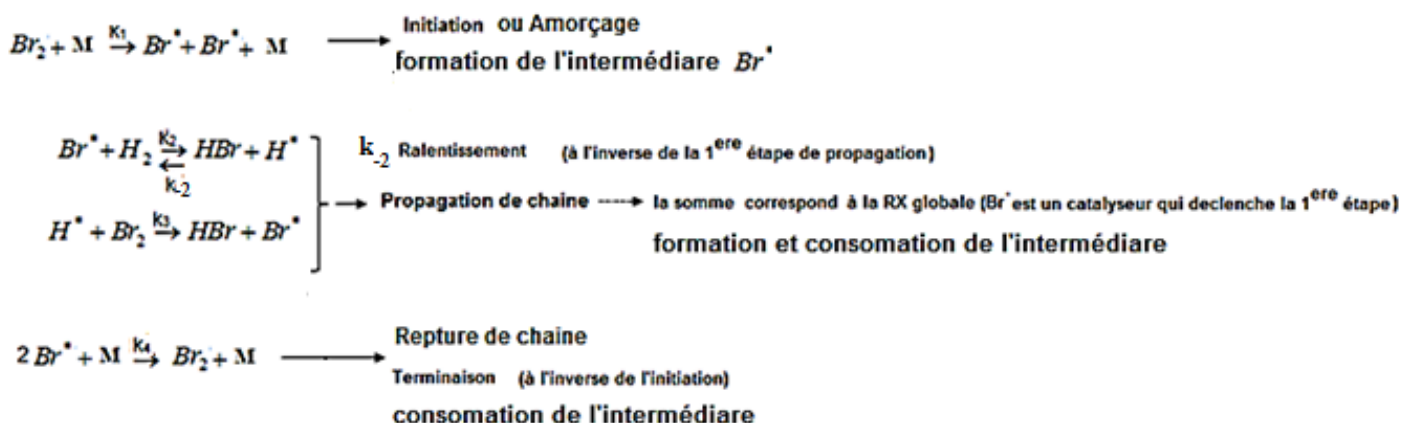
$$[\text{N}_2\text{O}_2]^1 = K_{eq}[\text{NO}]^2$$

$$v_3 = k_3 K_{eq}[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^1$$

$$v_3 = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^1 \dots\dots(2)$$

Corrigé Exercice N°8 : $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$

C'est un mécanisme en chaîne : les radicaux libre ou centre actif $H\cdot$ et $Br\cdot$



L'approximation des États Quasi Stationnaires, AEQS, est appliquée sur les centres actifs, $H\cdot$ et $Br\cdot$ quand les $[IR]^\uparrow$ avec le temps, les espèces intermédiaires disparaissent aussi vite qu'elles se produisent." La concentration du centre actif est alors dans un état quasi stationnaire: $\frac{d[IR]}{dt} = 0$ et puisque $H\cdot$ et $Br\cdot$ sont des $[IR]$ alors :

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = \frac{d[Br\cdot]}{dt}$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] - k_{-2}[HBr][H\cdot] - k_3[H\cdot][Br_2] = 0 \dots (1)$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2k_1[Br_2][M] - k_2[Br\cdot][H_2] + k_{-2}[HBr][H\cdot] + k_3[H\cdot][Br_2] - 2k_4[Br\cdot]^2[M] = 0 \dots (2)$$

Sachant que $\frac{1}{2} \frac{d[Br\cdot]}{dt} = k_1[Br_2][M]$ donc $\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2k_1[Br_2][M]$

(1) + (2)..... $2k_1[Br_2][M] - 2k_4[M][Br\cdot]^2 = 0$

$\Rightarrow [Br\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}}$ (3) ou $[Br\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Br_2]^{\frac{1}{2}}$ (3)

$[H\cdot]$ est calculé par (1)

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] - k_{-2}[HBr][H\cdot] - k_3[H\cdot][Br_2] = 0$$

$$\Rightarrow k_2[Br\cdot][H_2] = k_{-2}[HBr][H\cdot] + k_3[H\cdot][Br_2]$$

$$\Rightarrow k_2[Br\cdot][H_2] = [H\cdot](k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2])$$

$$\Rightarrow [H\cdot] = \frac{k_2[Br\cdot][H_2]}{k_3[Br_2] + k_{-2}[HBr]} \text{ on remplace } [Br\cdot] \text{ par son expression (3)}$$

$$\Rightarrow [H^\bullet] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} \dots \dots \dots (4)$$

$$v_{HBr}^f = \frac{d[HBr]}{dt} = v_2 - v_{-2} + v_3 = 2v_3 \quad \text{sachant que} \quad v_3 = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_3 [H^\bullet] [Br_2]$$

$$v_3 = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_3 [H^\bullet] [Br_2] \quad \text{et sachant que}$$

$$[H^\bullet] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} \dots \dots \dots (4)$$

$$v_3 = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_3 \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} [Br_2]$$

$$v_3 = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_3 \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{3}{2}} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]}$$

$$v_3 = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_3 \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{[Br_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3 [Br_2]} [H_2]}{1 + \frac{k_{-2} [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$$

$$v_3 = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2} [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$$

$$v_{HBr}^f = 2v_3 = \frac{d[HBr]}{dt} = 2 \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2} [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$$

$$v_{HBr}^f = 2v_3 = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2} [HBr]}{k_3 [Br_2]}} \quad \text{On pose} \quad K = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \quad \text{et} \quad K' = \frac{k_{-2}}{k_3}$$

$$v_{HBr}^f = 2v_3 = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{K \times [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + K' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad \xrightarrow{\text{Pas d'ordre}}$$

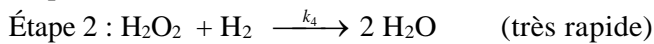
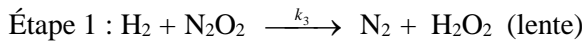
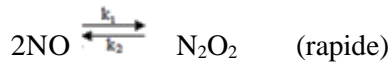
La loi expérimentale de vitesse

Le produit HBr est au dénominateur. Il fait "diminuer" la vitesse de la réaction. Il est appelé "inhibiteur" de la réaction. Les radicaux Br· et H· sont les intermédiaires réactionnels (centres actifs ou maillons de la chaîne). Les étapes 2 et 3 forment une molécule de produit et une molécule de l'autre maillon de la chaîne. Le bilan de cette séquence de propagation correspond au bilan macroscopique de la réaction. L'étape de terminaison produit un réactif à partir de 2 maillons de la chaîne : les centres actifs disparaissent.

Solution Exercice N°9

L'ordre partiel de NO est 2 et l'ordre partiel de H₂ est 1. Exprimer mathématiquement la vitesse de la réaction globale du mécanisme

Mécanisme 2



C'est un mécanisme en chaîne : Réaction à séquence ouverte (R par stade)

Les radicaux libre ou centre actif ou composé intermédiaire instable H_2O_2 et N_2O_2

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_3[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] = 0 \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] - k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = 0 \dots \dots \dots (3)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{2dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] \dots \dots \dots (5)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow k_3[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] + k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] \\ \Rightarrow k_1[\text{NO}]^2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$(1) + (3) \Rightarrow k_3[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] + k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] - k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \\ \Rightarrow 2k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

À partir de (2) on a $k_1[\text{NO}]^2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2] + k_3[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$

$$k_1[NO]^2 = [N_2O_2] \times (k_2 + k_3[H_2]) \Rightarrow [N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_2 + k_3[H_2]} \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_2 \frac{k_1[NO]^2}{k_2 + k_3[H_2]}$$

$$v = \frac{d[N_2]}{dt} = k_1[NO]^2 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3[H_2]} \right) = k_1[NO]^2 \left(\frac{k_2 + k_3[H_2] - k_2}{k_2 + k_3[H_2]} \right)$$

$$v = \frac{d[N_2]}{dt} = [NO]^2[H_2] \times \left(\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3[H_2]} \right)$$

$$v = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [NO]^2 [H_2]}{k_2 + k_3[H_2]}$$

Exercice supplémentaires (Réaction équilibrées)

Exercice 1 :



Les ordres partiels par rapport à A et B sont égaux à 1. On suit la concentration de A en fonction du temps à 118°C.

Temps (s)	0	19	36	45	∞
$[A] \cdot 10^{+2} (\text{mol/L})$	3,03000	3,00287	3,02770	3,0272	1,5900

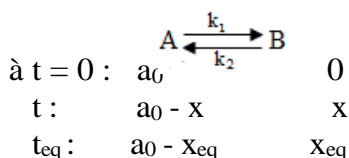
1. Quel est le type de la Réaction ? Déterminer les constantes d'équilibre
2. Calculer le pourcentage de A transformé au bout du temps t=275mn

Corrigé Exercice 1

1) le type de la Réaction est une Rx composé (équilibrée) ? Déterminer la constante d'équilibre K

A t_{∞} $[A]_{\infty} \neq 0 \Rightarrow$ la Rx est un équilibre

A t_{∞} $[A]_{\infty} = 0 \Rightarrow$ la Rx est totale



$$[A]_0 = a_0 = 3,03 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$t_{eq} \Rightarrow [A]_{\infty} = [A]_0 - x_{eq} \Rightarrow x_{eq} = [A]_0 - [A]_{\infty} \Rightarrow x_{eq} = (3,03 - 1,59) \times 10^{-2} \Rightarrow x_{eq} = 0,0144 = 1,44 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$t \Rightarrow [A] = [A]_0 - x \Rightarrow x = [A]_0 - [A] \Rightarrow x = 3,03 \times 10^{-2} - [A]$$

Temps (s)	0	19	36	45	∞
$[A] \cdot 10^{+2} (\text{mol/L})$	3,03000	3,00287	3,02770	3,0272	1,5900
$[A] (\text{mol/L})$	0,030300 0	0,0300287	0,0302770	0,030272	0,015900
$x = 3,03 \times 10^{-2} - [A]$	0	0,000013	0,000023	0,000028	0,0144
k_1	#	$2,2591 \cdot 10^{-5}$	$2,1102 \cdot 10^{-5}$	$2,0555 \cdot 10^{-5}$	#

Rappelons que $\int_0^x \frac{dx}{x_{eq} - x} = \frac{k_1}{x_{eq}} a_0 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = \frac{a_0 k_1}{x_{eq}} t \Rightarrow k_1 = \frac{x_{eq}}{a_0 t} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x}$

$$k_{moyenne} = \sum \frac{k_1}{3} \Rightarrow k_{1,moyenne} = 2,14164 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1(a_0 - x_{eq})}{x_{eq}} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1(3,03 - 1,44) \times 10^{-2}}{1,44 \times 10^{-2}} \Rightarrow k_2 = 1,1041 \times k_1 \dots (1) \quad \text{et}$$

$$k_2 = 2,36458 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Calculer le pourcentage de A transformé au bout du temps $t=275\text{mn}$ (c.-à-d. chercher x à $t=275\text{mn}=16500\text{s}$)

$$k_1 = \frac{x_{eq}}{a_0 t} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} \Rightarrow \frac{x_{eq}}{e^{\left(\frac{a_0 t \times k_1}{x_{eq}}\right)}} = x_{eq} - x \Rightarrow x = x_{eq} - \frac{x_{eq}}{e^{\left(\frac{a_0 t \times k_1}{x_{eq}}\right)}} \Rightarrow$$

$$x = x_{eq} - x_{eq} e^{-\left(\frac{a_0 t \times k_1}{x_{eq}}\right)}$$

$$x = x_{eq} \left(1 - e^{-\left(\frac{a_0 t \times k_1}{x_{eq}}\right)} \right) \Rightarrow x = 0,0144 \left(1 - e^{-\left(\frac{0,00303 \times 16500 \times 2,14164 \times 10^{-5}}{0,0144}\right)} \right)$$

$$\Rightarrow x = 0,00691 \text{ mol}$$

$$\frac{x}{a_0} \times 100 = \frac{0,00691}{0,0303} \times 100 = 22,80\% \text{ (C'est 22,80 de A transformé en 16500s)}$$

Exercice 2 :

Calculer les constantes de vitesse et la K_{eq} à 300°C de la décomposition suivante
 $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI$

Qui se fait en phase gazeuse, sachant à l'équilibre 20% de l'acide est décomposé et qu'en 240mn la partie décomposée représente 10% $[HI]_0 = 0,05 \text{ mol/L}$.

(Expression $t=f(x)$, sachant que les ordres partiels par rapport à A et B sont égaux à 1 et $a=b=1 \text{ mol/l}$. Déterminer la constante d'équilibre K , k_1 sachant à l'équilibre 20% de B est décomposé à 240mn, $x = \dots, 0,05 \text{ mol/l}$)

Corrigé Solution 2

Réaction direct et inverse de cet équilibre sont élémentaires (*Loi de Vant'Hoff*). c-à-d. l'ordre et la molécularité se confondent.

Réaction direct et inverse de cet équilibre sont élémentaires (*Loi de Vant'Hoff*).

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI \Rightarrow$ c-à-d. l'ordre et la molécularité se confondent.

$$v_1 = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[H_2][I_2] \rightarrow \text{Vitesse de formation des réactifs selon le sens 1}$$

$$v_2 = \frac{d[HI]}{dt} = k_2[HI]^2 \rightarrow \text{Vitesse de formation des réactifs selon le sens 2}$$

À l'équilibre on a $v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K$ (voir cours)

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

$$HI \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$$

À t=0 a 0 0

À t=0 a - ax $\frac{ax}{2}$ $\frac{ax}{2}$

 a - 2ax ax ax

 a - 2X X X avec X = ax

$$v = -\frac{d[HI]}{2dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - ax)^2 - k_2\left(\frac{ax}{2}\right)^2 = a^2 \left[(1-x)k_1 - \frac{k_2}{4}x^2 \right] \quad \text{Vitesse de formation des réactifs selon le sens 1}$$

$$v = \frac{dx}{dt} = 2a^2 \left[k_1(1-x)^2 - \frac{k_2}{4}x^2 \right] \quad \text{à l'équilibre } \frac{dx}{dt} = 0 \text{ donc}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\left(\frac{ax_{eq}}{2}\right)^2}{a^2(1-x)^2} \quad K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}^2}{4(1-x_{eq})^2}$$

Application numérique : $K_{eq} = \frac{(0,2)^2}{4(1-0,2)^2} \quad K_{eq} = 0,0156 \quad k_1 = 0,0156 \times k_2$

Après intégration

$$\ln \frac{1 + (R-1)x}{1 - (R+1)x} = 4Rk_1t \quad R^2 = \frac{k_2}{4k_1} \quad \text{donc } R = \sqrt{\frac{1}{4K_{eq}}} \quad k_1 = 4,97 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{mm}^{-1}$$

$$k_2 = 0,318 \text{ l.mol}^{-1}.\text{mm}^{-1}$$

$$t = \frac{x_{eq}}{k_1 \times a^2 \left[1 - \left(2\frac{x_{eq}}{a} - 1 \right) \right]} \ln \left(1 - \frac{2x_{eq}x}{a \times (x_{eq} - x)} \right)$$

$$\Delta \rightleftharpoons v = +\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow v_1 = v_2 \Rightarrow k_1(a - x_{eq})^2 = k_2x_{eq}^2 \Rightarrow k_2 = k_1 \frac{(a - x_{eq})^2}{x_{eq}^2} \quad \text{ou } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}^2}{(a - x_{eq})^2}$$

Application numérique : $K_{eq} = \frac{(0,2)^2}{(1-0,2)^2} \quad K_{eq} = 0,0625$

$$k_1 = 5,2 \times 10^{-4} \ln(1-0,2) \quad k_1 = 1,16 \times 10^{-4}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{x_{eq} - x} = \frac{k_1}{x_{eq}} a_0 \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = \frac{a_0 k_1}{x_{eq}} t$$

on trace $\ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = f(t)$ c'est une droite de pente $\frac{a_0 k_1}{x_{eq}}$

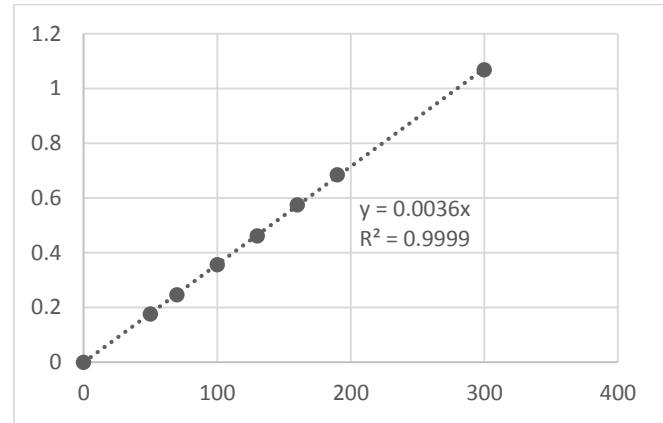
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a_0 k_1}{x_{eq}} = 0,0036 \Rightarrow k_1 = \frac{0,0036 \times x_{eq}}{a_0} \Rightarrow k_1 = \frac{0,0036 \times x_{eq}}{a_0}$$

$$x_{eq} = 19,23 \text{ mol/L} \quad a_0 = 31,25 \text{ mol/L}$$

$$k_1 = 0,002215296 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k_1 = 2,2153 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

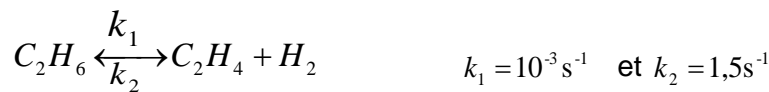
$$\frac{k_1}{k_2} = K = 1,6 \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{1,6} = \frac{0,00221529}{1,6}$$

$$k_2 = 0,00138456 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k_2 = 1,38456 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



Exercice 4

Soit la réaction réversible suivante :



Éthane éthylène dihydrogène

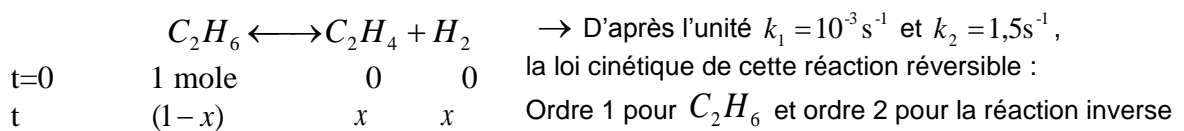
1- Au temps $t=0$, on introduit une mole d'éthane dans un récipient vide de 100 litres.

Établir la relation entre le temps t et le nombre de moles x de C_2H_6 dissociées.

2- Calculer la composition du système à l'équilibre.

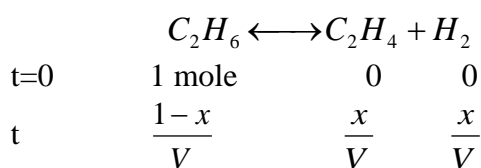
3- Comment varie la pression P totale avec le temps ?

Corrigé Exercice 4



Avant d'exprimer la vitesse, calculons les concentrations à l'instant t

$$[C_2H_6] = \frac{1-x}{V} \quad \text{et} \quad [C_2H_4] = \frac{x}{V} \quad \text{et} \quad [H_2] = \frac{x}{V}$$



$$\begin{aligned}
v &= -\frac{d[C_2H_6]}{dt} = +\frac{d[C_2H_4]}{dt} = +\frac{d[H_2]}{dt} \\
v &= -\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1[C_2H_6] - k_2[C_2H_4][H_2] \\
v &= -\frac{d\left[\frac{1-x}{V}\right]}{dt} = k_1\frac{1-x}{V} - k_2\frac{x}{V}\frac{x}{V} \\
\Rightarrow v &= +\frac{dx}{Vdt} = k_1\frac{1-x}{V} - k_2\frac{x^2}{V^2} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_1(1-x) - k_2\frac{x^2}{V}
\end{aligned}$$

$$\dot{A} \Leftrightarrow v = \frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad v = v_g = v_1 - v_2 = 0 \Rightarrow v_1 = v_2 \Rightarrow k_1(1-x_{eq}) = k_2\frac{x_{eq}^2}{V}$$

$$\Rightarrow k_2 = k_1V\frac{(1-x_{eq})}{x_{eq}^2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 - k_1x - \frac{k_2}{V}x^2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \left(-\frac{k_2}{V}x^2 - k_1x + k_1\right) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{V}\left(-x^2 - \frac{k_1V}{k_2}x + \frac{k_1V}{k_2}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{1,5}{100}\left(-x^2 - \frac{10^{-3} \times 100}{1,5}x + \frac{10^{-3} \times 100}{1,5}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = 0,015(-x^2 - 0,067x + 0,067) \Rightarrow \frac{dx}{(-x^2 - 0,067x + 0,067)} = 0,015dt \dots (1)$$

Donnée mathématique :

$$\Rightarrow \frac{dx}{(-x^2 - 0,067x + 0,067)} = \frac{dx}{(x + 0,294)(0,227 - x)}$$

En remplace dans l'équation (1)

$$\frac{dx}{(x + 0,294)(0,227 - x)} = 0,015dt \Rightarrow \frac{dx}{(0,294 - (-1x)) \times (0,227 - x)} = 0,015dt$$

Donnée mathématique :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - px)(b - qx)} = \frac{1}{pb - qa} \ln \frac{b - qx}{a - px} \times \frac{a}{b}$$

$$\begin{cases} a = 0,294 \\ b = 0,227 \\ p = -1 \\ q = 1 \end{cases}$$

En remplace dans l'équation

$$\frac{1}{(-0,227 - 0,294)} \ln \left(\frac{0,227 - x}{0,294 + x} \right) \times \left(\frac{0,294}{0,227} \right) = 0,015t$$

$$-1,919385 \times \left[\ln \left(\frac{0,227 - x}{0,294 + x} \right) + \ln \left(\frac{0,294}{0,227} \right) \right] = 0,015t$$

$$-1,919385 \times \left[\ln \left(\frac{0,227 - x}{0,294 + x} \right) + 0,258629 \right] = 0,015t$$

$$\ln\left(\frac{0,227-x}{0,294+x}\right) - 0,258629 = -\frac{0,015}{1,919385}t$$

$$\ln\left(\frac{0,227-x}{0,294+x}\right) - 0,258629 = -0,00781500t$$

$$\ln\left(\frac{0,227-x}{0,294+x}\right) = -0,00781500t - 0,258629$$

$$\ln\left(\frac{0,294+x}{0,227-x}\right) = 0,00781500t + 0,258629 \quad (\text{Relation entre le temps } t \text{ et le nombre de moles } x \text{ de } C_2H_6 \text{ dissociées})$$

Calculer la composition du système à l'équilibre.

À l'équilibre on a $v = \frac{dx}{dt} = 0$

$$\frac{dx}{dt} = 0,015(-x^2 - 0,067x + 0,067) = 0 \Rightarrow$$

$$(-x^2 - 0,067x + 0,067) = (x + 0,294)(0,227 - x) = 0 \quad \text{À rejeter } x < 0$$

$$(x + 0,294) = 0 \Rightarrow x = -0,294$$

$$(0,227 - x) = 0 \Rightarrow x = 0,227 = x_{eq}$$

	$C_2H_6 \longleftrightarrow C_2H_4 + H_2$		
t=0	1 mole	0	0
t	(1-x)	x	x
t _{eq}	(1-x _{eq})	x _{eq}	x _{eq}

$$(C_2H_6)_{eq} = (1 - x_{eq}) = 1 - 0,227 = 0,733 \text{ mole}$$

$$(C_2H_4)_{eq} = x_{eq} = 0,227 \text{ mole} \quad \text{et} \quad (H_2)_{eq} = x_{eq} = 0,227 \text{ mole}$$

Avant d'exprimer la vitesse, calculons les concentrations à l'instant t

$$[C_2H_6]_{eq} = \frac{1 - x_{eq}}{V} = \frac{0,733}{100} = 0,733 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{et}$$

$$[C_2H_4]_{eq} = [H_2]_{eq} = \frac{0,227}{100} = 0,227 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Comment varie la pression P totale avec le temps

t=0	1 mole	0	0
t	(1-x)	x	x

	$C_2H_6 \longleftrightarrow C_2H_4 + H_2$			P_T
t=0	p_0	p_0	0	$P_T = p_0$ (pression totale initiale)
t	$p_0 - \rho$	ρ	ρ	$P_T = p_0 - \rho$

Notant que : $PV = nRT$ $[c] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$ avec $n=1$ mole

$$P_0V = nRT \Rightarrow P_0 = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V} \dots\dots\dots(1)$$

$$\rho V = xRT \Rightarrow \rho = \frac{xRT}{V} \dots\dots\dots(2)$$

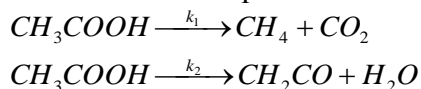
$$P_T = p_0 - \rho$$

$$P_T = \frac{RT}{V} - \frac{xRT}{V} = \frac{RT}{V}(1-x) \quad x \text{ est une fonction du temps}$$

Exercice supplémentaires (Réaction parallèle)

Exercice 1 :

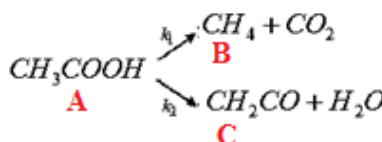
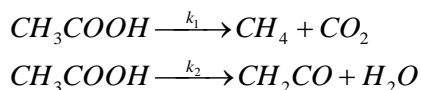
On considère à 700°C, les deux réactions totales jumelles suivantes de décomposition de l'acide éthanoïque :



Les constantes de vitesse valent respectivement $k_1 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k_2 = 4,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On introduit initialement dans un récipient de volume constant de 100g d'acide éthanoïque.

- 1) Au bout de combien de temps l'acide éthanoïque est-il décomposé à 90% ?
- 2) Quelles sont les masses de m'éthane CH_4 et de cétène CH_2CO obtenues en fin de réaction ?

Corrigé Exercice 1 :



	A	B	C
t_0	a_0	0	0
	-y	+y	0 (k ₁)
	-z	0	+z (k ₂)
t	$a_0 - (y+z)$	+y	+z
	$a_0 - x$	y	z
t_∞	$a_0 - x_{eq}$	y_{eq}	z_{eq}

1)

$$t = 0 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} m_0 = 100\text{g} \quad \text{et} \quad [A] = 100\%$$

$$\Rightarrow [A]_t = [A]_0 - x = 100 - 90 \Rightarrow [A]_t = 10\% \quad \Rightarrow x = \text{quantité réagit}$$

Réactions totales jumelles et $\alpha = \beta = 1 \Rightarrow t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln\left(\frac{a_0}{a_0 - x}\right)$ avec $[A]_0 = a_0 = 100\%$

et $x = 90\% \Rightarrow t = 287,82\text{s}$

2) m_{CH_4} et $m_{\text{CH}_2\text{CO}}$

La conservation de la matière : $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$

$\Rightarrow x = [A]_0 - [A] = [B] + [C]$

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[y]}{dt} = k_1[A] = k_1(a_0 - x) \dots \dots \dots (1)$$

$$v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[z]}{dt} = k_2[A] = k_2(a_0 - x) \dots \dots \dots (2)$$

Sachant que $[C] = \frac{\text{mole}}{\text{volume}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$

$$\text{On fait } \frac{(1)}{(2)} = \frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[CH_4]}{[CH_2CO]} = \frac{\frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4} \times V}}{\frac{m_{CH_2CO}}{M_{CH_2CO} \times V}} = \frac{m_{CH_4} \times M_{CH_2CO}}{M_{CH_4} \times m_{CH_2CO}}$$

$$\Rightarrow \frac{m_{CH_4}}{m_{CH_2CO}} = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{M_{CH_4}}{M_{CH_2CO}}$$

$$\frac{m_{CH_4}}{m_{CH_2CO}} = \frac{3,5 \times 10^{-3}}{4,5 \times 10^{-3}} \times \frac{16}{42} \Rightarrow \frac{m_{CH_4}}{m_{CH_2CO}} = 0,296 \dots \dots \dots (1)$$

$$x_{CH_3COOH} = y_{CH_3COOH} + z_{CH_3COOH}$$

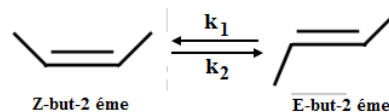
$$\frac{m_{CH_3COOH}}{M_{CH_2CO} \times V} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4} \times V} + \frac{m_{CH_2CO}}{M_{CH_2CO} \times V}$$

$$\frac{100}{60} = \frac{m_{CH_4}}{16} + \frac{m_{CH_2CO}}{42} \Rightarrow \frac{100}{60} = \frac{m_{CH_2CO} \times 0,296}{16} + \frac{m_{CH_2CO}}{42} \Rightarrow m_{CH_2CO} = 39,39 \text{ g et } m_{CH_4} = 11,66 \text{ g}$$

Exercice 2 :

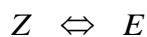
On étudie la réaction à 238°C l'isomérisation du Z-2 butène en E-2 butène, on constate en effet, qu'à partir d'un temps suffisamment long la teneur en isomère E reste égale à 65,5%

t(s)	0	60	120	155	200
E(%)E-2 butène	0	5	9,2	11	15



- 1- Cette réaction est-elle réversible ?
- 2- Donner l'équation de la courbe représentant la variation du 2-butene en fonction du temps
- 3- Calculer les constantes de vitesse des réactions direct et inverse ?

Corrigé Exercice 2 :



$$\text{à } t = 0 : a_0 \quad 0$$

$$t : a_0 - x \quad x$$

$$t_{eq} : a_0 - x_{eq} \quad x_{eq}$$

$$v_1 = +k_1[Z] \dots \dots \dots (1) \quad \text{et} \quad v_2 = k_2[E] \dots \dots \dots (2) \quad v_g = -v_1 + -v_2$$

$$\text{à } \Leftrightarrow v_g = 0, \quad \frac{dZ}{dt} = -\frac{dE}{dt} \dots \dots \dots (3)$$

$$[E] + [Z] = a \dots \dots \dots (4) \quad \text{donc} \quad v_g = -k_1Z + k_2E = 0$$

$$\text{à } \Leftrightarrow K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{Z} = \frac{65,5}{100 - 65,5}, \quad K = 1,899$$

$$\frac{dZ}{dt} = -k_1[Z] + k_2[E] \quad \text{et} \quad \frac{dE}{dt} = k_1[Z] - k_2[E]$$

$$\Rightarrow \frac{dE}{dt} = k_1(a - E) - k_2[E] \Rightarrow \frac{dE}{dt} + (k_1 + k_2)E = k_1a$$

$$\text{Mais } \frac{dE}{dt} = 0 \quad \text{à} \quad \Leftrightarrow E_{eq} = \frac{k_1}{k_2 + k_1} \times a \quad Z_{eq} = \frac{k_2}{k_2 + k_1} \times a$$

$$[E] = \frac{k_1}{k_2 + k_1} \times a \left(1 - e^{-((k_1 + k_2) \times t)} \right)$$

$$\ln(E_{eq} - E) = -(k_1 + k_2) \times t \quad \text{avec } E = \frac{\%enE}{100}$$

t	0	60	120	155	200
E(%)	0	5	9,2	11	15
E=E(%) / 100	0	0,05	0,092	0,11	0,15
E _{eq} -E	0,655	0,605	0,563	0,545	0,505
ln(E _{eq} -E)	-0,4231204	-0,5025268	-0,5744756	-0,6069694	-0,6831968

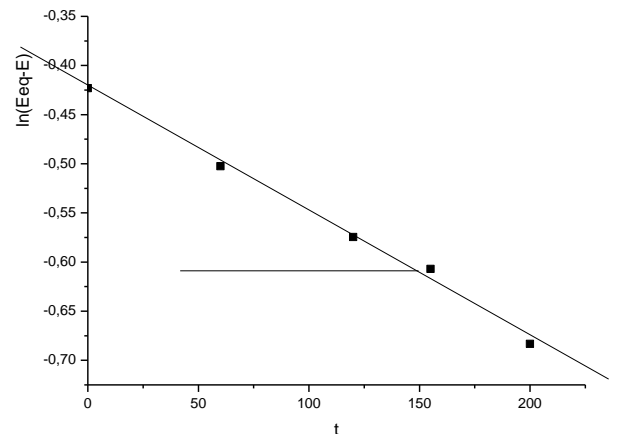
$$k_1 + k_2 = \text{tg } \alpha = \frac{-0,60669695 + 0,5744757}{155 - 120} = -0,0009283943$$

$$k_1 + k_2 = 9,283943 \times 10^{-4}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,899$$

$$k_1 = 6,08147895 \times 10^{-4}$$

$$k_2 = 3,20246390 \times 10^{-4}$$

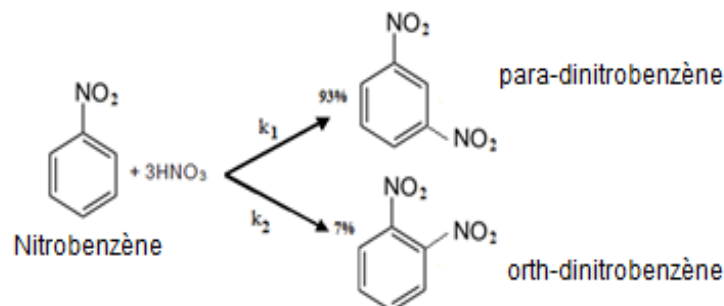


Exercice 3 :

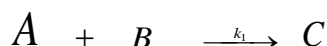
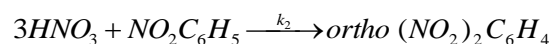
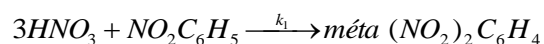
On étudie la mononitration du nitrobenzène. Partant de 3 moles d'acide nitrique pour 1 mole de nitrobenzène. On constate que la concentration de ce dernier a diminuer de moitié en 20mn. À ce moment-là, on a formé 93% de dérivé méta pour 7% de dérivé ortho

Sachant que Rx est d'ordre 1 par rapport au nitrobenzène et 0 pour l'acide

- 1- Quelles sont les constantes de vitesse de ces deux réactions ?
- 2- On supposera que chacune admet une loi de vitesse de la forme : $v = k[HNO_3][C_6H_5NO_2]$



Corrigé Solution 3



$$\begin{array}{l} t=0 \quad a \quad b \quad 0 \\ t \quad a-x \quad b-y \quad y \end{array}$$

$$\begin{array}{l} t=0 \quad a \quad b' \quad 0 \\ t \quad a-x \quad b'-y \quad y \end{array}$$

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \dots (1)$$

$$v_2 = +\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] \dots (2)$$

$$v_3 = +\frac{d[D]}{dt} = k_2[A] \dots (3)$$

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2} \dots (4) \quad \frac{v_2}{v_3} = \frac{d[C]}{d[D]} = \frac{k_1[A]}{k_2[A]} = \frac{k_1}{k_2} \dots (4)$$

$$v_g = v_1 + v_2 = k_1[A] + k_2[A] \text{ mais par rapport à } A \quad -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \dots (4)$$

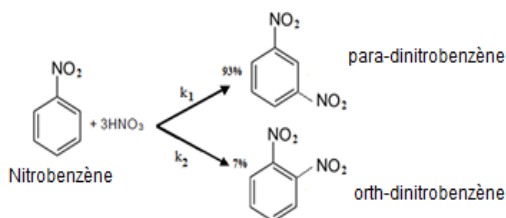
$$\text{L'avancement } x \text{ s'écrit } \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)(a - x) \dots (5) \quad \frac{dx}{(a-x)} = -(k_1 + k_2)dt \dots (6)$$

$$\ln\left(\frac{a-x}{a}\right) = -(k_1 + k_2)t \quad a-x = a \times e^{-(k_1+k_2)t} \quad x = a \times (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \dots (7)$$

$$\frac{d[y]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A] = k_1(a-x) = k_1 a e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$y = -\frac{k_1}{k_1+k_2} a e^{-(k_1+k_2)t}$$

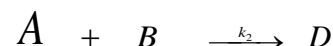
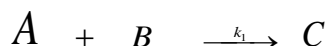
$$\forall t \quad \frac{z}{y} = \frac{k_2}{k_1}$$



$$\frac{d[z]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2(a-x) = k_2 a e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$z = -\frac{k_2}{k_1+k_2} a e^{-(k_1+k_2)t}$$

Application :



$$\begin{array}{l} t=0 \quad 1 \quad 3 \quad 0 \\ t \quad 1-x \quad 3-y \quad y \end{array}$$

$$\begin{array}{l} t=0 \quad 1 \quad 3 \quad 0 \\ t \quad 1-x \quad 3-y \quad Z \end{array}$$

$$\frac{d[y]}{dt} = k_1(1-x)(3-x)$$

$$\frac{d[z]}{dt} = k_2(1-x)(3-x)$$

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow dy = \frac{k_1}{k_2} dz \quad \forall t \quad dy = \frac{k_1}{k_2} z + cst \quad cst = 0 \text{ car à } t=0, y = z = 0$$

$$\frac{y_\infty}{z_\infty} = \frac{7}{93} = \frac{k_1}{k_2} = 0,075268 \Rightarrow dy = \frac{k_1}{k_2} dz \quad \forall t \quad dy = \frac{k_1}{k_2} z + cst \quad cst = 0 \text{ car à } t=0, y = z = 0$$

$$\frac{d[x]}{dt} = (k_1 + k_2)(1-x)(3-x)$$

$$\frac{d[x]}{(1-x)(3-x)} = (k_1 + k_2)dt \quad \text{sachant que} \quad \frac{d[x]}{(1-x)(3-x)} = \left(\frac{1}{1-x} - \frac{1}{1-3x} \right) d[x]$$

On intègre :

$$\frac{1}{2} \left[-\ln(1-x) + \ln\left(\frac{3-x}{3}\right) \right] = (k_1 + k_2)t \quad \text{soit} \quad \frac{1}{2} \ln\left(\frac{3-x}{3 \times (1-x)}\right) = (k_1 + k_2)t$$

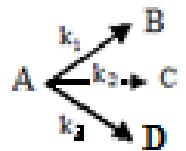
$$T=20\text{min}, x = \frac{1}{2} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{2} \ln\left(\frac{5}{3}\right) = (k_1 + k_2) \times 20 \quad k_1 + k_2 = 0,012770 \quad \text{avec}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,075268$$

$$k_1 = 9 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad \text{et} \quad k_2 = 1,2 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Exercice 4

Un composé A s'isomérisé lentement à chaud en donnant 3 composés de même ordre ($\alpha = \beta = \gamma = 1$). En utilisant (A) pur chauffé à 204°C, on observe les variations de concentration des 4 produits en fonction du temps exprimées en mol/L.

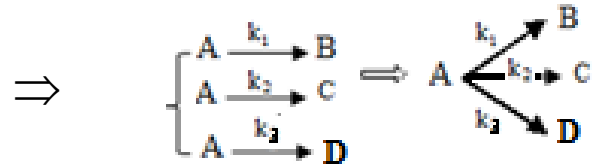


t(h)	0	0,28	2,80	13,80	21,00	27,50	55,55	83,35
[A]	6,28	6,22	5,79	4,18	3,41	2,78	1,23	0,54
[B]	0	0,03	0,29	1,23	1,69	2,06	2,93	3,37
[C]	0	0,01	0,15	0,65	0,89	1,09	1,57	1,79
[D]	0	0,03	0,05	0,21	0,28	0,35	0,50	0,57

- 1- Calculer graphiquement et analytiquement la constante de vitesse K de disparition de [A]
- 2- Calculer les constantes de vitesses k_1, k_2, k_3 , en se servant uniquement du données de tableau et en utilisant la seconde comme unité de temps.

Corrigé Exercice 4

	A	B	C	D
t_0	a_0	0	0	0
	$-y$	$+y$	0	0 (k_1)
	$-z$	0	$+z$	0 (k_2)
	$-w$	0	0	$+w$ (k_3)
t	$a_0 - (y+z+w)$	$+y$	$+z$	$+w$
	$a_0 - x$	y	z	w
	A	B	C	D



$$t_0 \rightarrow [A] = [A]_0 \text{ et } [B]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0$$

$$t \rightarrow [A] + [B] + [C] + [D] = [A]_0$$

$$t_\infty \rightarrow [A] = [A]_0 - x = 0 \Rightarrow x = [A]_0 \text{ donc } t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty + [D]_\infty$$

$$[A]_0 = y + z + w \Rightarrow x = y + z + w \text{ donc } t_\infty \rightarrow [A]_0 = [B]_\infty + [C]_\infty + [D]_\infty = x$$

$$\frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}$$

$$\frac{z}{x} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3}$$

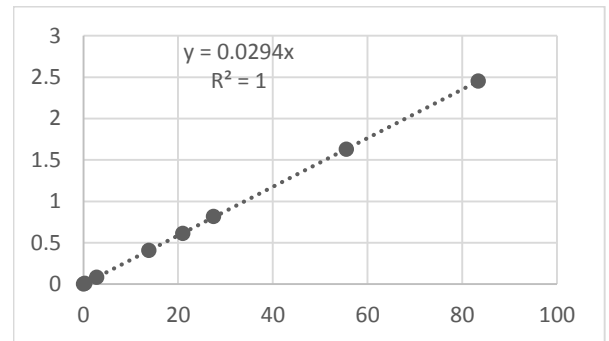
$$\frac{w}{x} = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3}$$

La concentration initiale de $[A] = 6,28 \text{ mol/L}$

$$v = v_1 + v_2 + v_3 = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)[A]$$

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = (k_1 + k_2 + k_3)dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2 + k_3) \times t \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = K \times t$$



Graphiquement en trace $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$ c'est une droite de pente = K

$$tg \alpha = \frac{2,455 - 0,81}{83,35 - 27,50} = 2,93 \times 10^{-2} \Rightarrow K = 2,93 \times 10^{-2} h^{-1} = 0,0293 h^{-1}$$

$$\frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{k_1}{K} \Rightarrow k_1 = K \times \frac{y}{x}$$

$$\frac{z}{x} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \Rightarrow \frac{z}{x} = \frac{k_2}{K} \Rightarrow k_2 = K \times \frac{z}{x}$$

$$\frac{w}{x} = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \Rightarrow \frac{w}{x} = \frac{k_3}{K} \Rightarrow k_3 = K \times \frac{w}{x}$$

Corrigé Exercice 4

	t(h)	0	0,28	2,80	13,80	21,00	27,50	55,55	83,35
a _{0-x}	[A]	6,28	6,22	5,79	4,18	3,41	2,78	1,23	0,54
y	[B]	0	0,03	0,29	1,23	1,69	2,06	2,93	3,37
z	[C]	0	0,01	0,15	0,65	0,89	1,09	1,57	1,79
w	[D]	0	0,03	0,05	0,21	0,28	0,35	0,50	0,57
$K = 2,93h^{-1}$ $K = 0,0293h^{-1}$	$\ln \frac{6,28}{[A]}$	0	0,00960007	0,08123769	0,40705873	0,61065769	0,81491905	1,63035581	2,45355612
x=a ₀ ·[A]	x	0	0,06	0,49	2,1	2,87	3,5	5,05	5,74
$k_{1moyenne} = 0,01683611h^{-1}$ $k_{1moyenne} = 1,683611 \times 10^{-2}h^{-1}$	$\frac{y}{x}$	/	0,5	0,59183673	0,58571429	0,58885017	0,58857143	0,58019802	0,58710801
	$k_1 = K \times \frac{y}{x}$	/	0,01465	0,01734082	0,01716143	0,01725331	0,01724514	0,0169998	0,01720226
$k_{2moyenne} = 0,0084827h^{-1}$ $k_{2moyenne} = 0,84827 \times 10^{-2}h^{-1}$	$\frac{z}{x}$	/	0,16666667	0,30612245	0,30952381	0,31010453	0,31142857	0,31089109	0,31184669
	$k_2 = K \times \frac{z}{x}$	/	0,00488333	0,00896939	0,00906905	0,00908606	0,00912486	0,00910911	0,00913711
$k_{3moyenne} = 0,0041769871h^{-1}$ $k_{3moyenne} = 0,41769871 \times 10^{-2}h^{-1}$	$\frac{w}{x}$	/	0,5	0,10204082	0,1	0,09756098	0,1	0,0990099	0,09930314
	$k_3 = K \times \frac{w}{x}$	/	0,01465	0,0029898	0,00293	0,00285854	0,00293	0,00290099	0,00290958
$K_{moyenne} = k_{1moyenne} + k_{2moyenne} + k_{3moyenne} \Rightarrow K_{moyenne} = 2,9495797 \times 10^{-2}h^{-1} = 0,029495797h^{-1}$ (de la pente $K = 0,0293h^{-1}$)									

Exercice supplémentaires (Réaction successive)

Exercice N°1 : Soient la réaction suivante : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Le temps de demi-vie de A est égale à $t_1 = 150mn$ et celle de B, $t_2 = 567mn$

- 1- Déterminer les constantes de vitesse k_1 et k_2
- 2- Calculer t_{\max} , le temps au bout duquel le nombre d'atomes de B est maximal. En déduire le nombre maximum d'atome de B en fonction du nombre initial d'atomes de A. Que peut-on en conclure ? On prendra $[A]_0=1mol/L$

Corrigé Exercice 1

A	$\xrightarrow{k_1}$	B	$\xrightarrow{k_2}$	C
t_0		a_0		0
		$-x$		$+x$
				0 (k_1)
				$+z$ (k_2)
t		a_0-x		$x-y$
				$+z$

$$\text{Pour } A = \frac{A_0}{2} \Rightarrow \frac{A_0}{2} = A_0 e^{-k_1 t_{\max}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-k_1 t_{\max}} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -k_1 \times t_{\max} \Rightarrow k_1 = -\ln \frac{1}{2} \times \frac{1}{t_{\max}}$$

$$\Rightarrow k_1 = -\ln \frac{1}{2} \times \frac{1}{150} \Rightarrow k_1 = 0,004620 \text{ min}^{-1}$$

Sachant que $[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \text{ et pour } A = \frac{A_0}{2} \text{ à } t_1 = 150mn \text{ et } t_2 = 567mn$$

$$v = + \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0 \Rightarrow k_1[A] = k_2[B] \dots\dots\dots(1) \text{ avec } A = A_0 e^{-k_1 t}$$

$$e^{-t_2 k_2} = \frac{1}{2} \Rightarrow k_2 = \frac{1}{t_2} \ln 2 = \frac{1}{567} \ln 2 \Rightarrow k_2 = 0,001222 \text{ min}^{-1} = 1,222 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{0,001222 - 0,004620} \ln \frac{0,001222}{0,004620}$$

$$t_{\max} = 391,3790 \text{ min}$$

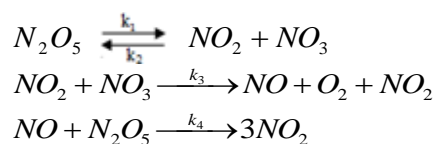
$$1 \text{ mol} \longrightarrow 6,023 \times 10^{23}$$

$$B_{\max} \longrightarrow x$$

Exercice supplémentaires (Réaction Complexes)

Exercice N°1 : On donne la réaction $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

Soit le système d'état quasi-stationnaire, exprimer mathématiquement la vitesse de la réaction globale et donner l'ordre de la réaction suivante par rapport à N_2O_5 :



- 1- Sans utiliser le principe de l'état stationnaire, montrer que la vitesse d'apparition de O_2 ne fait apparaître que N_2O_5
- 2- En appliquant le principe de l'état stationnaire à NO et NO_3 , déterminer la vitesse de disparition de N_2O_5
- 3- Comparer les résultats obtenus

Solution Exercice N°1 :

- 1- Sans utiliser le principe de l'état stationnaire, montrer que la vitesse d'apparition de O_2 ne fait apparaître que N_2O_5

Les radicaux libre ou centre actif ou composé intermédiaire instable NO et NO_3

La vitesse d'apparition de O_2 ne fait pas apparaître N_2O_5

$$v = \frac{dO_2}{dt} = k_3[NO_2][NO_3]$$

À l'équilibre on a $v = 0 \Rightarrow k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] = 0 \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]}$

$$v = \frac{dO_2}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [N_2O_5] \dots \dots \dots (1)$$

- 2- En appliquant le principe de l'état stationnaire à NO et NO_3 , déterminer la vitesse de disparition de N_2O_5

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 2 \frac{dO_2}{dt} \quad v_{N_2O_5} = 2v_{O_2}$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = 0 \Rightarrow k_3[NO_2] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3] = 0$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 \Rightarrow k_3[NO_2] - (k_2 + k_3)[NO_2][NO_3] = 0$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3] = 0$$

$$k_1[N_2O_5] - (k_2[NO_2] + k_3[NO_2]) \times [NO_3] = 0 \Rightarrow [NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_2 + k_3)[NO_2]}$$

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] + k_4[NO][N_2O_5]$$

$$v = \frac{dO_2}{dt} = k_3[NO_2][NO_3] \Rightarrow v = \frac{dO_2}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} [N_2O_5] \dots \dots \dots (2)$$

sachant que $v = 2 \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} [N_2O_5]$

3- Comparer les résultats obtenus

$$v = \frac{dO_2}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [N_2O_5] \dots \dots \dots (1)$$

$$v = \frac{dO_2}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} [N_2O_5] \dots \dots \dots (2)$$

$k_{3\text{lente(détermin e)}} \ll k_{2\text{rapide}}$ donc on peut écrire $v = \frac{dO_2}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [N_2O_5]$

On peut négliger $k_3[H_2] \Rightarrow v = \frac{k_1 k_3}{k_2} [NO]^2 [H_2]^1$

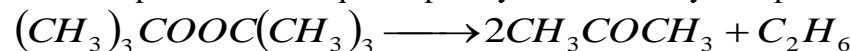
Ordre partiels (ordre globale = 3)

$[NO]^2$ ----- ordre 2

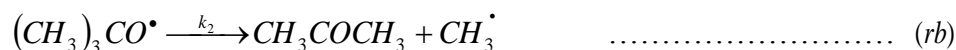
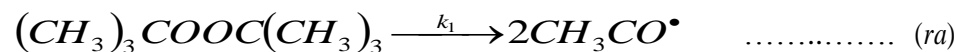
$[H_2]$ ----- ordre 1

Exercice 2 :

La décomposition thermique du peroxyde de diterbutyle en phase gazeuse :



En appliquant le principe d'état stationnaire (AEQS) Montrer que la cinétique globale de cette réaction est de d'ordre 1 en donnant le bilan global

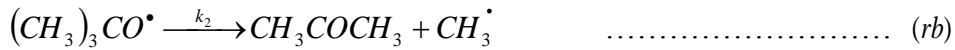
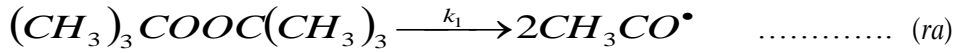


Soit :

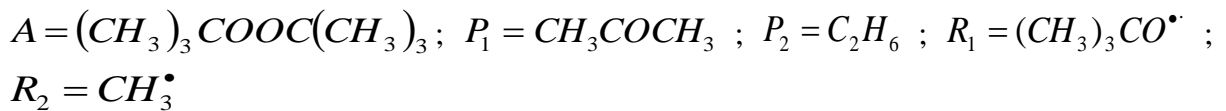


Corrigé Solution 2

Application du principe d'état stationnaire (AEQS) : décomposition thermique du peroxyde de di-*t*-butyle en phase gazeuse : $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2CH_3COCH_3 + C_2H_6$ avec une cinétique expérimental d'ordre 1



Soit :



Les espèces radicalaires R_1 et R_2 sont a priori très réactives, c.-à-d. que les réactions (rb) et (rc) sont très rapides devant (ra). Leurs concentrations, et leurs dérivées, restent donc très petites devant celles de A , P_1 , P_2 . On peut donc appliquer l'AEQS sur R_1 et R_2

Les équations cinétiques sont :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \dots\dots(1)$$

$$\frac{d[R_1]}{dt} = 2k_1[A] - k_2[R_1] \dots\dots(2)$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = k_2[R_1] \dots\dots(3)$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = k_2[R_1] - 2k_3[R_2]^2 \dots\dots(4)$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = k_3[R_2]^2 \dots\dots(5)$$

$$\text{L'équation (1) donne immédiatement } A = A_0 e^{-k_1 t} \dots\dots(6)$$

$$\text{AEQS sur } R_1 : \frac{d[R_1]}{dt} = 0 \quad [R_1] = 2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right) [A] \dots\dots(7)$$

$$\text{AEQS sur } R_2 : \frac{d[R_2]}{dt} = 0 \quad [R_2]^2 = \left(\frac{k_2}{2k_3} \right) R_1 \approx \left(\frac{k_1}{k_3} \right) [A] \dots\dots(8)$$

On déduit des équations (3) et (7)

$$\frac{d[P_1]}{dt} \approx 2k_1[A] = 2k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad \text{Soit } \int_0^{P_1} dP_1 \approx 2k_1[A]_0 \int_0^{t_1} e^{-k_1 t} dt \quad P_1 \approx 2[A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots 9$$

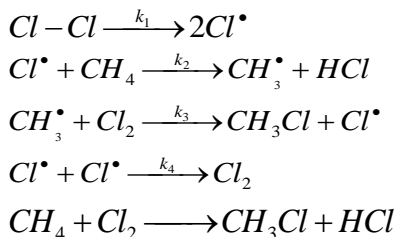
$$\text{Et de même des équations (5) et (8)} \quad P_2 \approx [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots(10)$$

Les équations : $A = A_0 e^{-k_1 t}$, $P_1 \approx 2[A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$

$P_2 \approx [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$ montrent que la cinétique globale de cette réaction, qu'on observe la disparition de A ou l'apparition de P_1 ou P_2 est d'ordre 1, e, accord avec l'expérience. On y retrouve également le bilan global : l'amplitude de P_1 est le double de celles de A et P_2

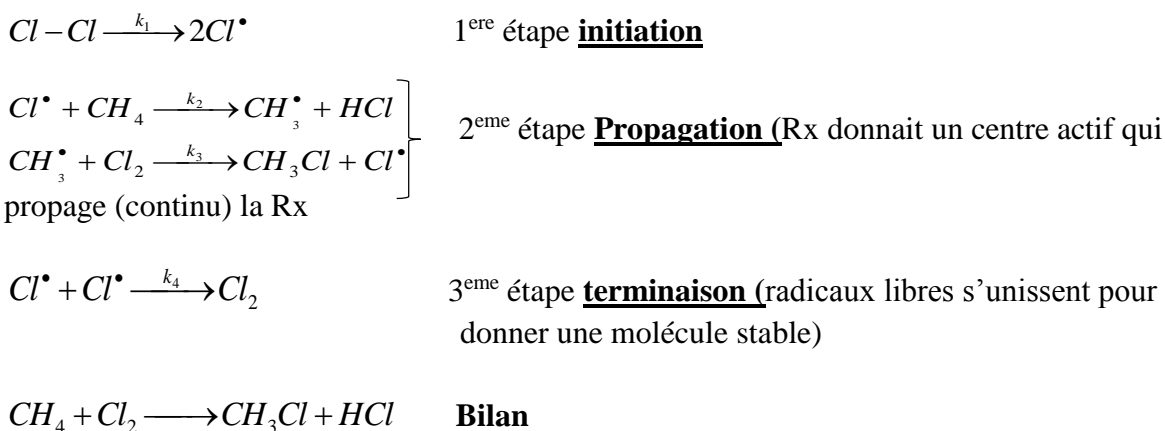
Exercice N°3 :

Déterminer la cinétique globale et partielle de cette réaction. Préciser les étapes de ce mécanisme.



Corrigé Exercice N°3 :

Déterminer la cinétique globale et partielle de cette réaction. Préciser les étapes de ce mécanisme.



$$\frac{d[Cl^\bullet]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - k_2[CH_4][Cl^\bullet] + k_3[CH_3^\bullet][Cl_2] - 2k_4[Cl^\bullet]^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = k_2[Cl^\bullet][CH_4] - k_3[CH_3^\bullet][Cl_2] \dots\dots\dots(2)$$

(1)+(2)

$$2k_1[Cl_2] - k_2[CH_4][Cl^\bullet] + k_3[CH_3^\bullet][Cl_2] - 2k_4[Cl^\bullet]^2 = k_2[Cl^\bullet][CH_4] - k_3[CH_3^\bullet][Cl_2]^2$$

$$2k_1[Cl_2] = 2k_4[Cl^\bullet]^2 \Rightarrow [Cl^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_2[Cl^\bullet][CH_4] \quad \text{je remplace l'expression (3)}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [CH_4]$$

$$v = -k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [CH_4]$$

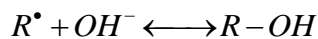
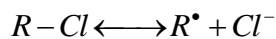
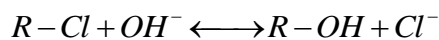
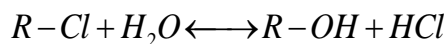
Ordre partiels (ordre globale = $\frac{3}{2}$)

$[Cl]^{1/2}$ ----- ordre $\frac{1}{2}$

$[CH_4]$ ----- ordre 1

Exercice N°13 :

Déterminer la cinétique globale est d'ordre 1 égale la cinétique d'ordre partiel.

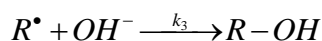
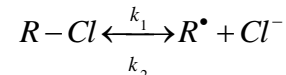
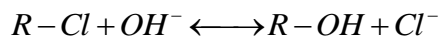


Corrigé Exercice N°13 :

Déterminer la cinétique globale est d'ordre 1 égale la cinétique d'ordre partiel.

$R-Cl + H_2O \longleftrightarrow R-OH + HCl$ C'est un mécanisme complexe ; c'est une réaction de substitution nucléophile SN1, le centre actif R^\bullet

Une seule apparition est une seule disparition pour R^\bullet donne une séquence ouverte



$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_1[R-Cl] - k_2[Cl^-][R^\bullet] - k_3[R^\bullet][OH^-] = 0 \dots (1) \quad \Rightarrow \quad [R^\bullet] = \frac{k_1[R-Cl]}{k_2[Cl^-] + k_3[OH^-]}$$

.....(2)

$$-\frac{d[R-Cl]}{dt} = -k_1[R-Cl] + k_2[Cl^-][R^\bullet] \quad \text{puis on remplace dans 2}$$

$$-\frac{d[R-Cl]}{dt} = -k_1[R-Cl] + k_2[Cl^-] \frac{k_1[R-Cl]}{k_2[Cl^-] + k_3[OH^-]}$$

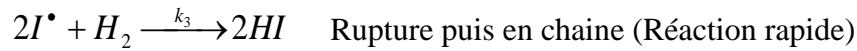
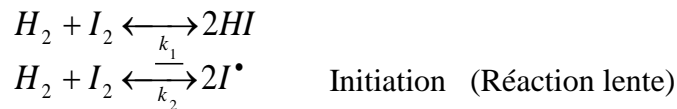
$$-\frac{d[R-Cl]}{dt} = -k_1[R-Cl] \left(1 - \frac{k_2[Cl^-]}{k_2[Cl^-] + k_3[OH^-]} \right)$$

$k_3 \gg k_2$ car $[H_2O]$ étant en excès on peut négliger $k_2[Cl^-]$

$$-\frac{d[R-Cl]}{dt} = k_1[R-Cl]$$

Donc l'ordre partiel = ordre global = 1

Application



1^{er} mécanisme

$$\frac{d[HI]}{dt} = 2k_3[I^\bullet]^2[H_2] \dots\dots\dots(1)$$

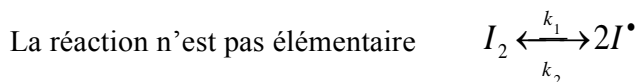
$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = 2k_1[I_2] - k_2[I^\bullet]^2 - k_3[I^\bullet]^2 = 0$$

$$\Rightarrow 2k_1[I_2] = (k_2 + k_3)[I^\bullet]^2$$

$$\Rightarrow [I^\bullet]^2 = \frac{2k_1[I_2]}{k_2 + k_3}, \text{ puis on remplace (1)}$$

$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_2 + k_3}[I_2][H_2] \dots\dots\dots(2)$$

2^{er} mécanisme



$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[I_2] - k_2[I^\bullet]^2 \text{ à l'équilibre on a } \frac{d[I_2]}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[I^\bullet]^2}{[I_2]} \Rightarrow [I^\bullet]^2 = \frac{k_1}{k_2}[I_2] \text{ on remplace (1)}$$

$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2k_3k_1}{k_2}[I_2]^1[H_2]^1 \dots\dots\dots(2'')$$

Comparaison

$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_2 + k_3}[I_2][H_2] \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2k_3k_1}{k_2}[I_2]^1[H_2]^1 \dots\dots\dots(2''')$$

Si $k_3 \ll k_2$ la réaction devient élémentaire

Chapitre 3: Catalyse

3.1. Catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique (c.-à-d. qui augmente la vitesse d'une Rx sans modifier l'équilibre). Le catalyseur n'est ni réactif ni produit de la Rx, il ne figure pas dans l'équation bilan de la Rx qu'il catalyse et à la fin de la réaction, il est récupéré (c.-à-d. la quantité à l'état initial est égale à la quantité à l'état final)

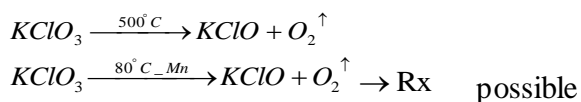
Un catalyseur participe directement à la réaction ; il contribue à briser et à former des liens chimiques pendant que les réactifs se transforment en produits. Il ne modifie pas les réactifs et les produits de la Rx \Rightarrow ne modifie pas les grandeurs thermodynamiques du système mais modifie les grandeurs cinétiques (la vitesse et le temps)

3.1.1. Propriétés du catalyseur

Dans le cas d'une réaction équilibrée (non totale), un catalyseur permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement mais pas de modifier la constante d'équilibre. Contrairement aux facteurs cinétiques (T° , $[C]$, P ...), le catalyseur n'agit que sur certaines réactions. On dit qu'il est spécifique à une réaction. Un catalyseur peut être sélectif, c.-à-d. favorise une réaction plutôt qu'une autre à partir des mêmes réactifs.

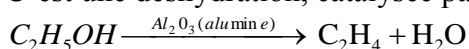
3.1.1.1. Role spécifique

À partir du même réactif, mais en choisissant un catalyseur différent, on peut orienter la réaction vers un produit plutôt qu'un autre.

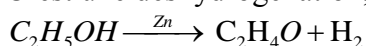


3.1.1.2. Role sélectif

C'est une déshydratation, catalysée par l'alumine Al_2O_3 .



C'est une déshydrogénation, catalysée par le cuivre métallique



3.2. Catalyse

La catalyse en Grec signifie "modification-changement", c'est l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique notamment en milieu biologique. La catalyse est l'augmentation de la vitesse d'une réaction par ajout d'un catalyseur. Dans ce cours, on s'intéresse à trois types de catalyse :

3.2.1. Catalyse homogène

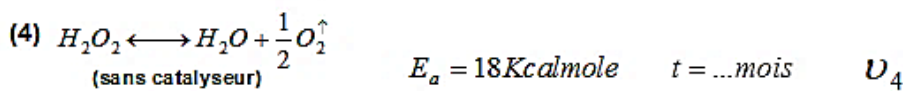
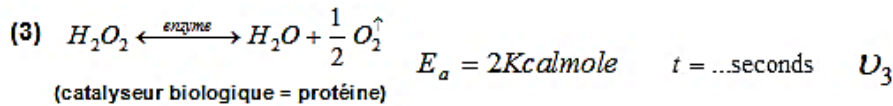
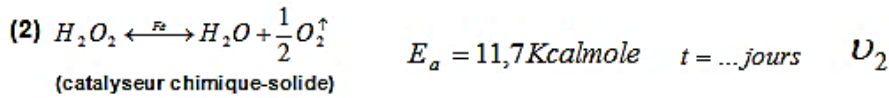
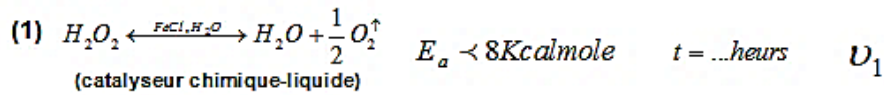
Si le milieu réactionnel et le catalyseur sont de même phases (liquide/ liquide ou gaz/gaz)

3.2.2. Catalyse hétérogène

Si le milieu réactionnel et catalyseur ont des phases différentes (solide/liquide ou solide/gaz)

3.2.3 Catalyse enzymatique

Quand le catalyseur est une enzyme (c.à.d. accélérant les réactions de l'organisme ; protéine ou catalase). La figure suivante donne l'allure de l'énergie d'activation



Conclusions

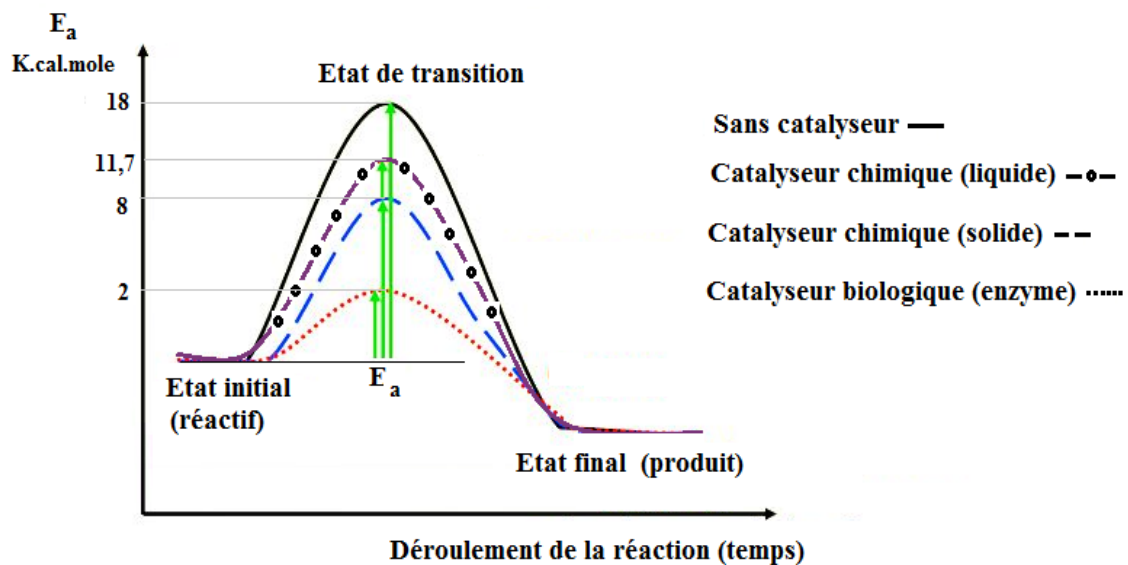
$$t_3 < t_1 < t_2 < t_4$$



$$U_3 > U_1 > U_2 > U_4$$

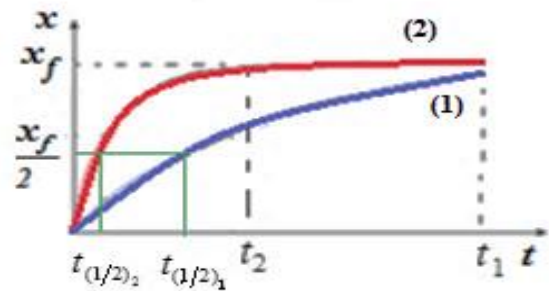
- Le catalyseur ne subit aucun changement permanent durant la réaction. Il ne fournit pas d'énergie. Il ne permet pas de réaliser une réaction qui nécessite de l'énergie.
- Il permet à la réaction de se faire avec un autre mécanisme réactionnel en évitant l'étape lente cinétiquement limitante et en abaissant l'énergie d'activation

Energie d'activation



$$t_{(1/2)2} < t_{(1/2)1} \Rightarrow v_2 > v_1$$

(1) sans catalyseur (2) avec catalyseur

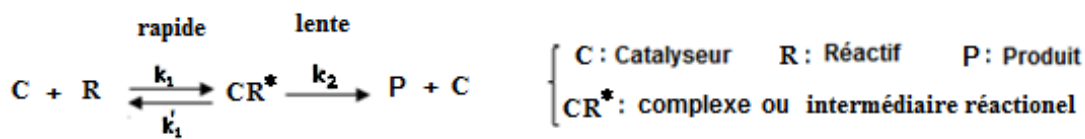


Dans l'industrie chimique 85% des réactions sont catalysées, on préfère utiliser des catalyseurs plutôt qu'augmenter la température des réactifs. En diminuant le coût énergétique on diminue les coûts financiers et environnementaux. La figure suivante donne la comparaison de la réaction notamment l'effet sans et avec catalyseur

3.3. Cinétique d'une réaction complexe (cas d'une catalyse homogène)

Au cours de l'évolution d'une solution catalytique, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du catalyseur. Le phénomène réactionnel étant schématisé par un mécanisme de réaction complexe :

En catalyse homogène (c.-à-d. Au cours de l'évolution d'une solution catalytique), la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur. Le phénomène réactionnel étant schématisé par un mécanisme de réaction complexe. Le catalyseur **C** se combine avec le réactif **R** pour former un complexe intermédiaire **CR***, la décomposition du complexe **CR*** est une étape lente, on peut dire que le **CR*** est en équilibre avec **C** et **R** (tout le temps) $\Rightarrow k_1 \gg k_2$ (k_2 constante catalytique). Le mécanisme réactionnel peut être schématisé comme suit :



La vitesse de réaction (caractérisée par la vitesse d'apparition du produit, donc, la vitesse de Rx est déterminée par l'étape la plus lente, c'est l'étape de formation du produit «P»:

$$v_g = v_R = \frac{dP}{dt} = k_2[CR]$$

[CR]: est un complexe Intermédiaire donc il obéit au principe de l'état stationnaire (Bodenstein)

$$\frac{d[CR]}{dt} = 0$$

Le catalyseur **C** se combine avec le réactif **R** (v_f) à l'état de complexe activé **CR*** qui se dissocie ensuite en catalyseur **C** et en produit **P** (v_d) \Rightarrow à chaque instant on a $v_g = v_f - v_d$

$$\begin{aligned}
 v_g = v_{\text{formation,CR}^*} - v_{\text{décomposition,CR}^*} &\Rightarrow v_{\text{formation,CR}^*} = k_1[C][R] \\
 &v_{\text{décomposition,CR}^*} = k_1[CR^*] + k_2[CR^*]
 \end{aligned}$$

$$v_g = \frac{d[CR^*]}{dt} = k_1[C][R] - (k_1'[CR^*] + k_2[CR^*])$$

$$v_g = \frac{d[CR^*]}{dt} = k_1[C][R] - [CR^*](k_1' + k_2) \quad \text{mais} \quad v_g = \frac{d[CR^*]}{dt} = 0$$

$$k_1[C][R] - [CR^*](k_1' + k_2) = 0 \dots (1)$$

La concentration initiale en catalyseur $[C]_0$ est égale à la somme des concentrations du catalyseur libre $[C]$ et du complexe activé $[CR^*]$, puisque une partie du catalyseur se trouve dans ce complexe activé : $[C]_0 = [C] + [CR^*]$

En remplaçant dans l'équation (1), $[C] = [C]_0 - [CR^*]$ on trouve $[CR^*] = \frac{k_1[C]_0[R]}{k_1' + k_2 + k_1[R]}$

L'expression de la vitesse est $v_g = k_2[CR^*] = k_2 \frac{k_1[C]_0[R]}{k_1' + k_2 + k_1[R]}$

En posant $K_m = \frac{k_1' + k_2}{k_1}$ Avec K_m c'est la constante de MICHAELIS

$$\text{La vitesse s'écrit} \quad v_g = v_R = k_2 \frac{[C]_0[R]_0}{K_m + [R]_0} \Rightarrow v_g = v_R = \frac{k_2[C]_0}{1 + \frac{K_m}{[R]_0}}$$

La vitesse de la réaction est une courbe exponentielle croissante $v_g = f([R]_0)$

3.4. Différent Rx en catalyse Homogène

En catalyse homogène, les réactions peuvent être classées en trois grandes familles :

- 1- Les réactions auto catalytiques (le catalyseur est l'un des produits de la Rx)
- 2- Les réactions acido-basiques
- 3- Les réactions enzymatiques

3.5. Catalyse enzymatique

Une catalyse est dite enzymatique si le catalyseur biologique est une protéine ; c'est une réaction catalytique homogène. On dit que c'est des réactions catalysées par des enzymes. La catalyse enzymatique est vitale (est très efficace) ; c'est grâce à elle qu'ont lieu les transformations chimiques dans les organismes vivants. Elle intéresse beaucoup les chimistes car elles permettent des réactions sans utilisation de solvants nocifs et nécessitant peu d'apport d'énergie.

Du point de vue historique, la mise en évidence de la catalyse enzymatique s'est faite grâce aux fermentations. Progressivement, le champ d'application des fermentations s'est élargi du secteur alimentaire jusqu'à la production de médicaments (notamment des antibiotiques et des stéroïdes). L'analyse médicale a largement bénéficié de la catalyse enzymatique et de nombreux

dosages font appel à des enzymes. À présent, l'étude des enzymes (enzymologie) fait partie des connaissances du chimiste et l'emploi des enzymes est à envisager dans les transformations chimiques, au même titre que toute autre méthode.

- Les enzymes ont souvent un nom qui se termine par une « ase » avec un radical qui rappelle la Rx catalysée ;
- La catalyse enzymatique est sélective (elle ne favorise qu'un seul type de réaction) et se déroulent dans des conditions physiologique dites « douces » (c.-à-d. pH ~7,4, T=37°C). on dit que les enzymes ou les protéines dépend du pH et de la température du milieu dans lequel elle se trouve ;
- Les enzymes sont hautement spécifiques et ne peuvent en aucune façon modifier le sens d'une réaction ;
- Elles accélèrent les réactions en augmentant le facteur stérique et non pas en diminuant l'énergie d'activation ;
- Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment ;
- Catalyseur biologiques très puissants, différent des catalyseurs chimiques par leurs propriétés : leur taux de réaction est plus élevé ;
- Les enzymes ont un pouvoir catalytique de 10^6 à 10^{12} fois supérieur aux réactions non catalysées, et de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux réactions catalysées par des réactifs chimiques ;
- Une molécule de catalase peut hydrolyser 5 millions de molécules d' H_2O_2 en une minute dans des conditions de pH et température physiologiques ;
- Une molécule de catalase augmente la vitesse des réactions chimiques, sans en modifier l'équilibre.

La catalyse enzymatique est très utilisée dans l'industrie :

- de l'agroalimentaire (exp : industrie laitière, panification) ;
- des détergents (exp : les lessives utilisent les enzymes gluton pour venir à bout des taches de toutes sorte sur les vêtements) (c.-à-d. le détergent biologique aux multi-enzymes ou détergent gluton)

3.5.1. Cinétique d'une catalyse enzymatique (modèle de Michaelis Menten)

Au début du 20^e siècle, Michaelis et Menten ont proposé un mécanisme réactionnel pour la transformation d'un substrat **S** en un produit **P** par une enzyme **E**. Ce mécanisme comporte deux étapes et fait intervenir un intermédiaire réactionnel : le complexe enzyme-substrat, noté ES.

Rappelons que : le catalyseur = l'enzyme noté $[E]$, réactif = substrat noté $[S]$, $[ES]$: complexe intermédiaire, $[P]$: produit

L'équation de vitesse devient alors $v_g = v_R = v = k_2 \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]}$

$$\Rightarrow v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]}} \Rightarrow v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]_0}} \dots (*)$$

A $t=0 \Rightarrow [S]$ est en très large excès par rapport à $[E]$ donc on peut dire qu'à chaque instant t on a toujours

A $t \neq 0 \Rightarrow [S] = [S]_0$ et $[E]_0 \ll [S]_0$ (équation *) (condition du modèle de Michaelis Menten)

$$1- \text{ Si } [S]_0 \gg K_m \Rightarrow \frac{K_m}{[S]_0} \ll 1 \Rightarrow v = k_2[E]_0$$

La vitesse tend vers la valeur maximale (limite asymptotique horizontale de la courbe) \Rightarrow

$$v_{\max} = k_2[E]_0$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport au substrat $[S]$. En générale, cette concentration est faible, de 10^{-3} à 10^{-6} mol/L

Si $k_2 \gg k_1'$ on favorise la formation de l'élément intermédiaire. L'étape limitante est imposée par la formation de XS et on parle d'intermédiaire de Van't Hoff. $v = k_1[X][S]$

$$2- [S]_0 = K_m \Rightarrow \frac{K_m}{[S]_0} = 1 \Rightarrow v = \frac{k_2[E]_0}{2}$$

$$\Rightarrow v = \frac{v_{\max}}{2} \text{ (} K_m \text{ correspond à } [S]_0 \text{ pour laquelle } v = \frac{v_{\max}}{2} \text{)}$$

On dit que la constante de MICHAELIS est numériquement égale à la concentration du substrat $K_m = [S]$ correspondant à une demi-saturation de l'enzyme.

$$3- \text{ Si } [S]_0 \ll K_m \Rightarrow v = \left(1 + \frac{K_m}{[S]_0}\right) \approx \frac{K_m}{[S]_0} \Rightarrow v = \frac{k_2}{K_m} [E]_0 [S]_0 \Rightarrow v = K [E]_0 [S]_0$$

La réaction est d'ordre 0 par rapport au substrat. Tous les centres actifs du catalyseur sont occupés. Il reste du substrat libre mais il ne réagit pas car l'effet de catalyseur n'intervient plus.

On favorise l'équation dans le sens 2 de l'équilibre. L'étape limitante est imposée par la disparition de XS et donc on parle d'intermédiaire de d'Arrhenius

$$\text{La linéarisation de l'équation de vitesse } v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]_0}} \Rightarrow v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[R]_0}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max}} \times \frac{1}{[S]_0}$$

La vitesse de la réaction est une droite croissante $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[R]_0}\right)$

de Pente : $\frac{K_m}{v_{\max}}$ et Ordonnée à l'origine : $\frac{1}{v_{\max}}$

Considérons le schéma réactionnel suivant qui permet d'interpréter la catalyse enzymatique surtout sous la phase initiale de la réaction (E)

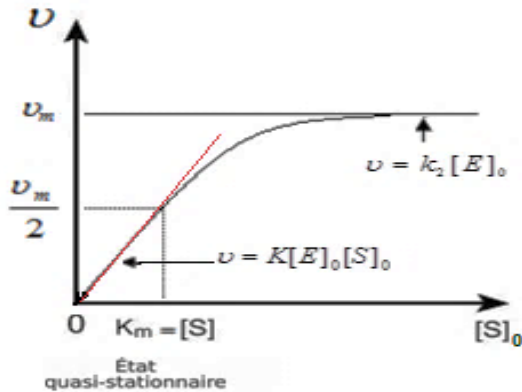


Figure 1: Variation de la vitesse avec la concentration en substrat [S] pour une réaction catalysée par une enzyme

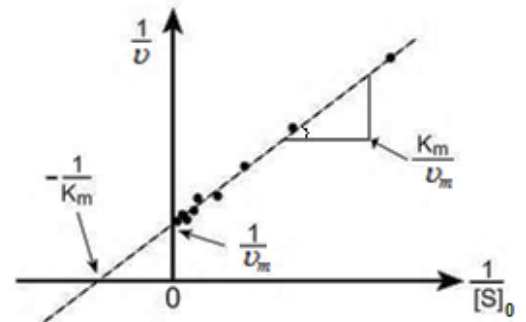


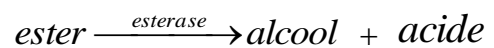
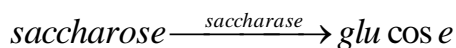
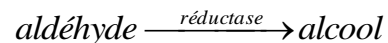
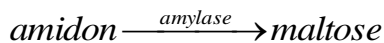
Figure 2 : Linéarisation de l'inverse de la vitesse avec l'inverse de la concentration en substrat [S] pour une réaction catalysée par une enzyme

3.5.2. Application d'une catalyse enzymatique

La connaissance de la catalyse enzymatique a donc de nombreuses implications aussi bien en biologie et en pharmacie qu'en chimie.

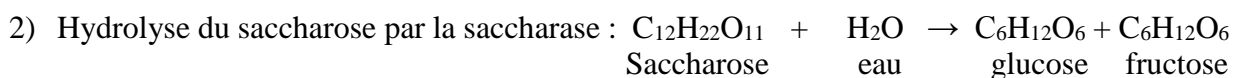
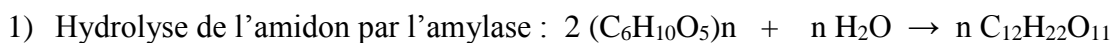
Exemples (2)

Les enzymes ont souvent un nom qui se termine par une « ase » avec un radical qui rappelle la réaction catalysée

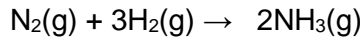


L'enzyme est un catalyseur extrêmement sélectif, généralement, elle ne catalyse qu'une seule réaction (Endoésoxyribonucléase productrices de S'phosphomonoesters)

Exemples (1)



3) Synthèse de l'ammoniac NH₃



Synthèse de l'ammoniac NH₃ par l'industrie chimique

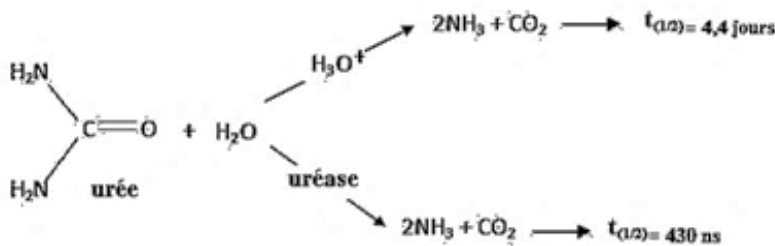
Rx se fait à 500-600 °C sous une pression de 200 atm

Synthèse de l'ammoniac NH₃ en milieu biologique

Certaines espèces de bactéries et d'algues cyanophycées sont capables de fixer le diazote de l'air (processus de réduction enzymatique de N₂ en NH₃). Cette réaction, dont le mécanisme est extrêmement complexe, se fait à une pression de 0,2 à 1,0 atm de N₂ et une température de 30–35 °C.

Exemples (3)

En milieu biologique, dans le corps humain, le pH=7, T=37°C (condition douce), ne favorise pas beaucoup de réaction chimique, mais les enzymes sont des catalyseurs d'une efficacité extraordinaire.

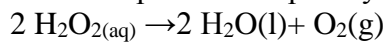


$$\Rightarrow \frac{4,4 \times 24 \times 3600}{430 \times 10^{-9}} = 10^{12}$$

Uréase est 10¹² efficace que H₃O⁺

Exemples (4)

La décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion bromure :



Cette catalyse se fait en 2 étapes :

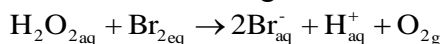
Étape 1:

Les ions bromure réagissent avec le peroxyde pour former du brome moléculaire et de l'eau :



Étape 2:

Le brome formé réagit avec une autre molécule de peroxyde pour former de l'oxygène :



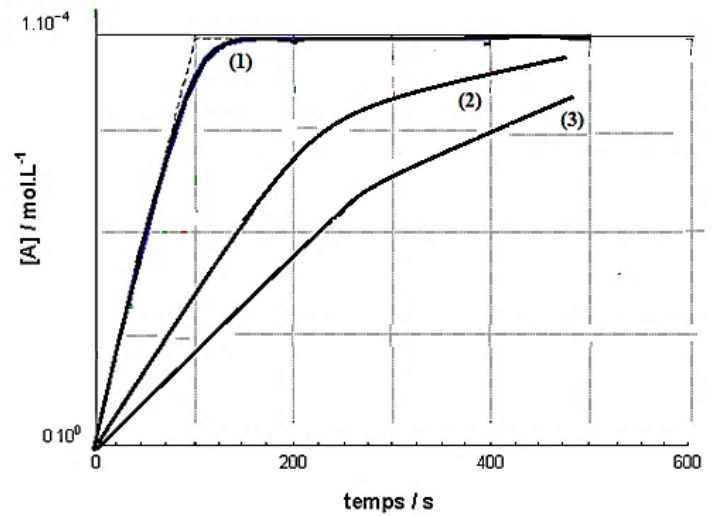
La somme des deux étapes donne une réaction globale qui ne contient pas d'ions bromure 2



Série 3 (Réaction Enzymatique)

Exercice N°1 :

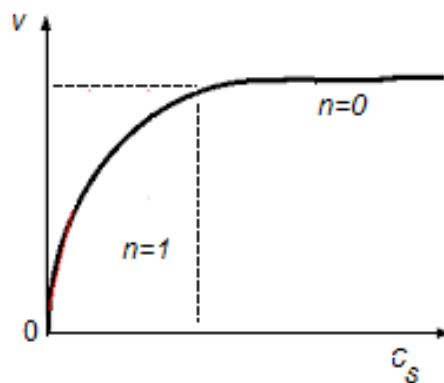
- 1- Tiret du graphe $t_{1/2}$ et t_{eq} pour les différents systèmes.
- 2- Conclure pour les 3 systèmes



Exercice N°2 :

Considérons le schéma réactionnel suivant qui permet d'interpréter la catalyse enzymatique surtout sous la phase initiale de la réaction (E) Avec (E : enzyme, S : substrat, ES : complexe intermédiaire, P : produit)

- 1- Déterminer les expressions des vitesses de S, ES, P et E en fonction des concentrations et donner les équations de conservation du substrat et de l'enzyme.
- 2- Déterminer la concentration du complexe intermédiaire et la vitesse de formation de produit P en exprimant la vitesse en fonction de C_{E_0} et de la constante K_M
- 3- Donner la vitesse maximale ?
- 4- Quelle est la valeur de K_M et V_{max} pour l'hydrolyse de la pénicilline. On donne les valeurs dans le tableau suivant :



Pénicilline 10^5 mol/L	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0	5,0
Qté de pénicille hydrolysée (mol/min 10^9)	0,11	0,25	0,34	0,45	0,58	0,61

Solution d'exercice 1

$\frac{100}{25}$	[A]	$\frac{[A]_2}{2}$	$t_{\frac{1}{2}}$ Par extrapolation pour $\frac{[A]_2}{2}$	$t_{eq} = 8 \times t_{1/2}$
	10^{-4} mol/L	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	50 seconds	400 seconds
	10^{-4} mol/L	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	145 seconds	1160 seconds
	10^{-4} mol/L	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	225 seconds	1800 seconds

Conclure

L'état d'équilibre est atteint plus rapidement pour le système (1) puis (2) puis (3)

$$\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 < \left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 < \left(t_{\frac{1}{2}}\right)_3 \Rightarrow (t_{eq})_1 < (t_{eq})_2 < (t_{eq})_3$$

On peut conclure que :

Système (1) \longrightarrow catalyseur **enzymatique donc c'est une catalyse enzymatique**

Système (2) \longrightarrow catalyseur (**homogène** et/ou **hétérogène**)

Donc c'est une catalyse (homogène et/ou hétérogène)

Système (3) \longrightarrow Sans catalyseur

Catalyse homogène : si le catalyseur et les réactifs forme une même phase

Catalyse hétérogène : si le catalyseur et les réactifs forme 2 phases distinctes

Catalyse enzymatique : si le catalyseur biologique est une protéine ou (enzyme)

Corrigé Exercice 2 :

1- Expressions des vitesses

$$-\frac{d[C_S]}{dt} = k_1[C_E][C_S] - k_1'[C_{ES}] \dots (1)$$

$$-\frac{d[C_{ES}]}{dt} = -k_1[C_E][C_S] + k_1'[C_{ES}] + k_2[C_{ES}] \dots (2)$$

$$-\frac{d[C_P]}{dt} = k_2[C_{ES}] \dots (3)$$

$$+\frac{d[C_E]}{dt} = k_1[C_{ES}] - k_1'[C_E][C_S] + k_2[C_{ES}] \dots (4)$$

à $t=0$ $[C_S] = [C_{S_0}]$ $[C_E] = [C_{E_0}]$ $[C_{ES}] = [C_{P_0}] = 0$ (données)

à $t=eq$ $[C_{S_0}] = [C_S] + [C_{ES}] + [C_{P_0}]$ $[C_{CS}] \approx 0$ très petit et $[C_{ES}] \ll [C_{S_0}]$,

on cherche $[C_{ES}]$ en fonction de quoi

$$-\frac{d[C_{ES}]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[C_E][C_S] = [C_{ES}](k_1' + k_2) \Rightarrow [C_{ES}] = \frac{k_1[C_E][C_S]}{(k_1' + k_2)}$$

2- Déterminer la concentration du complexe intermédiaire et la vitesse de formation de produit P en exprimant la vitesse en fonction de C_{E_0} et de la constante K_M

$$v = \frac{d[C_P]}{dt} = k_2[C_{ES}] = \frac{k_1[C_E][C_S]}{(k_1' + k_2)} \quad \text{sachant} \quad [C_E] = [C_{E_0}] - [C_{ES}] \quad [C_{ES}] = \frac{k_1[C_S](C_{E_0} - C_{ES})}{(k_1' + k_2)}$$

donc

$$[C_{ES}] = \frac{k_1 C_{E_0} C_S}{(k_1' + k_2) + k_1 [C_S]} = \frac{C_{E_0} C_S}{K_M + C_S} \quad \text{avec} \quad K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1} \quad \Rightarrow \quad v = \frac{k_2 [C_{E_0}] [C_S]}{K_M + C_S}$$

3- Donner la vitesse maximale ?

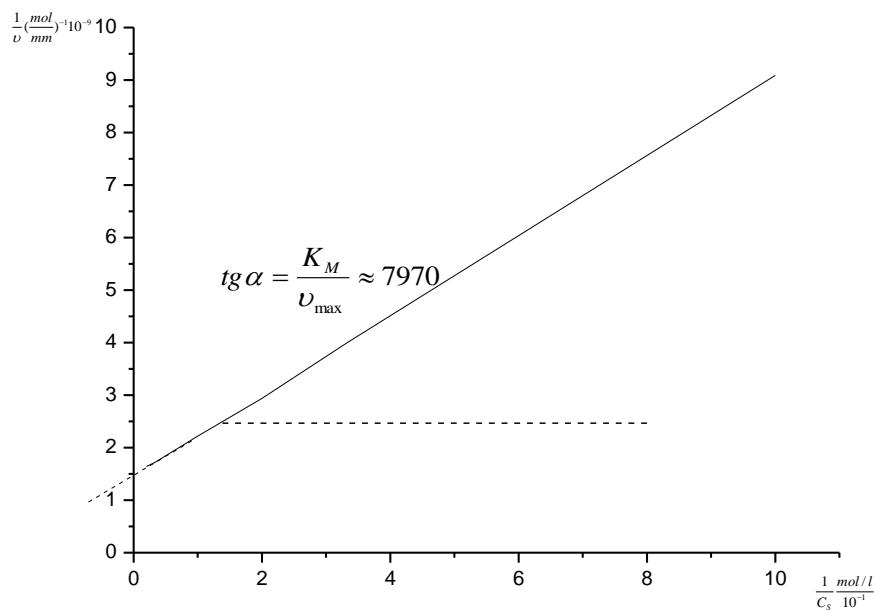
$$v_{\max} \Rightarrow [C_{ES}]_{\max} \Rightarrow [C_E] = 0 \quad [C_{E_0}] = [C_{ES}] + [C_E]$$

$$v_{\max} = k_2 [C_{S_0}] \quad \text{avec} \quad [C_S] \rightarrow \infty \rightarrow v_{\max} = k_2 [C_{E_0}]$$

$$v = \frac{k_2 [C_{E_0}] [C_S]}{K_M + C_S} = \frac{v_{\max} [C_S]}{K_M + [C_S]} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{v} = \frac{K_M + C_S}{v_{\max} [C_S]}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{C_S} + \frac{1}{v_{\max}} \quad \text{donc} \quad \frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{C_S}\right)$$

Pénicilline 10^5 mol/L	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0	5,0
Qté de pénicilline hydrolysée (mol/min 10^9)	0,11	0,25	0,34	0,45	0,58	0,61
$\left(\frac{1}{C_S} \frac{\text{mol/l}}{10^{-1}}\right)$	10	3,33	2,00	1,00	0,33	0,20
$\frac{1}{v} \left(\frac{\text{mol}}{\text{mm}}\right)^{-1} 10^{-9}$	9,09	4,00	2,94	2,22	1,72	1,64



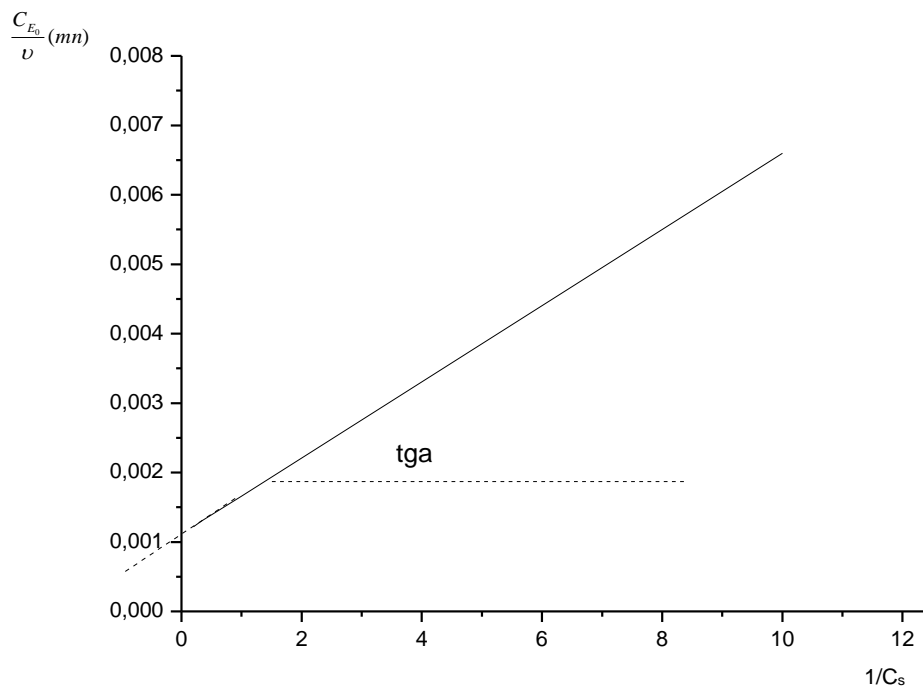
4- Déterminer k_2 et K_M pour la conversion des glycose au moyen d'une enzyme :

Tracer $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{C_S}\right)$ avec $\frac{1}{v} = \frac{K_M}{k_2 C_{E_0}} \frac{1}{C_S} + \frac{1}{k_2 C_{E_0}}$

$$\frac{1}{C_S} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{v_{\max}} = 1,5044 \Rightarrow v_{\max} = 0,664716$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{K_M}{v_{\max}} \approx 7970 \text{ et } K_M = 7970 \times v_{\max} = 5297,79$$

$C_S \text{ (mol/l)} 10^4$	0,1	0,2	1,0	3,0	5,0
$\frac{v}{C_{E_0}} \text{ (mn)}^{-1}$	150	256	600	770	818
$1/C_S$	10	20	1	0,33	0,2
$\frac{C_{E_0}}{v} \text{ (mn)}$	0,0066	0,00390625	0,00166	0,00130	0,00122



$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{k_2 C_{E_0}} \frac{1}{C_S} + \frac{1}{k_2 C_{E_0}} \text{ et } \frac{C_{ES}}{v} = \frac{K_M}{k_2} \frac{1}{C_S} + \frac{1}{k_2}$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{K_M}{k_2} \approx 5,91173530$$

$$\frac{1}{C_S} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0,0011158870 \Rightarrow k_2 = 896,1480 \text{ sachant } K_M = 7970$$

TP N° 1: Étude qualitative des facteurs cinétiques

But de la manipulation 1

Etudier et suivre l'évolution d'une réaction rapide et une réaction lente

1. Définir une réaction lente et rapide

Manipulation 1 : Compléter le tableau suivant.

- Bécher 1 : mettre d'abord l'acide oxalique et dans le bécher 2 le sulfate de fer II
- Verser en même temps pour chaque bécher acide chlorhydrique
- Agiter avec une tige en verre pour le bécher 2. Observer et conclure

	Acide chlorhydrique	Acide oxalique	Sulfate de fer II	Observation de la couleur	Observation du Temps	Relation entre v_1, v_2 Nature de la Rx
Bécher 1	1M 5ml	0,5M 10ml	/			
Bécher 2	1M 5ml	/	0,01M 10ml			

But de la manipulation 2

Etudier les facteurs cinétiques d'une Rx totale, c-a-d influence des ces facteur sur la durée d'une réaction chimique

2.1. Influence de la concentration à T=25°C

Manipulation 2.1. Compléter le tableau suivant

- Verser dans chaque bécher $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Puis en même temps verser la quantité de *HCl* à différente concertation puis déclencher le chronomètre. Observer le temps de la Rx. Conclure

Volume	<i>HCl</i> 20ml	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 20ml	Observation couleur ($\text{HCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	Observation Temps	Loi de vitesse	Relation entre v, v_1, v_2, v_3
Bécher 1	2M	0,2M				
Bécher 2	0,1M	0,2M				
Bécher 3	0,01M	0,2M				

2.2. Influence de la température

Manipulation 2.2.: Compléter le tableau suivant. Conclure

- Verser dans chaque bécher le thiosulphate de sodium
- Bécher 1 : verser l'acide chlorhydrique puis déclencher le chronomètre. Observer le temps de la Rx
- Bécher 2 : laisser le bécher prendre la température du cristalliseur de glace pendant 2minute puis verser l'acide chlorhydrique, déclencher le chronomètre. Observer le temps de la Rx
- Bécher 3 : laisser le bécher prendre la température du bain marie pendant 2minute puis verser l'acide chlorhydrique, déclencher le chronomètre. Observer le temps de la Rx

	Température °C	Thiosulphate de sodium	Acide chlorhydrique	Observation du temps	Relation entre U_1, U_2, U_3
Bécher 1	25°C	0,2M 20ml	0,1M 20ml		
Bécher 2	Cristalliseur de glace				
Bécher 3	Plaque chauffante (bain marie)				

2.3. Influence du catalyseur

Etudier et suivre l'évolution d'une réaction de dimutation de l'eau oxygénée H_2O_2 (c-à-d la décomposition)

Manipulation 2.3: Compléter le tableau suivant.

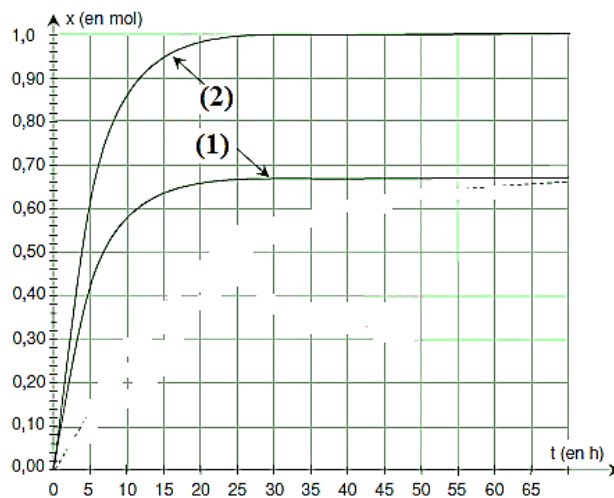
- Tube 1: verser 5ml de H_2O_2 solution temoins
- Tube 2, 3, 4 : ajouter respectivement le catalyseur. Observer et conclure
- Écrire l'équation de dismutation de H_2O_2

H_2O_2 (5ml)		Catalyseur			Observation du temps	Observation	Relation U, U_1, U_2, U_3
		Hétérogène Morceau de fil le platine ou le fer	Homogène Chlorure de fer III	enzymatique Enzyme (protéine)			
Tube 1	30V	/	/	/			
Tube 2	30V	morceau de platine (pt)	/	/			
Tube 3	30V	/	3ml	/			
Tube 4	30V	/	/	2ml			

Correction : TP N° 1 : Étude des facteurs cinétiques

1. Définir une réaction lente et rapide

	Acide chlorhydrique rose	Acide oxalique	Sulfate de fer II	Observation de la couleur	temps	Nature de la Rx
Bécher 1	1M 5ml	0,5M 10ml	/	rose	2min et 30s deviens transparent	Rx lente
Bécher 2	1M 5ml	/	0,01M 10ml	transparent	0 min	Rx instantanée rapide



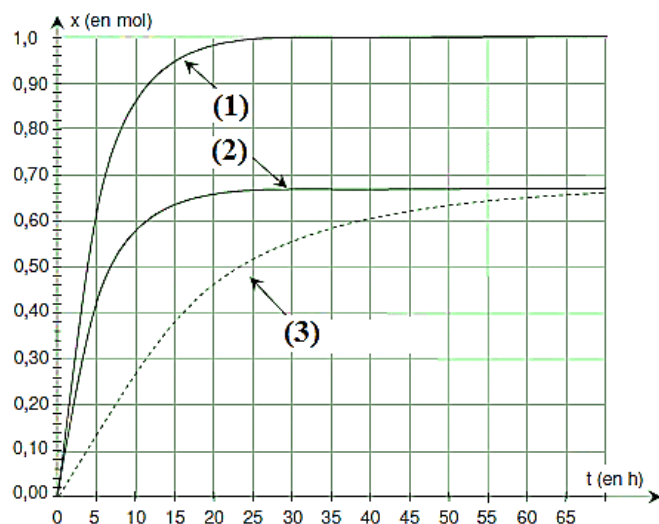
Conclusion

Becher 1 on peut observer et mesurer l'évolution du système entre l'état initial et l'état final, on a pu suivre l'évolution de la Rx à l'œil nu, on peut dire donc que la Rx est lente

Becher 2 on ne peut observer et mesurer l'évolution du système entre l'état initial et l'état final donc on peut dire que la Rx est rapide

2. Influence de la concentration à T=25°C

Volume	HCl 20ml	Na ₂ S ₂ O ₃ 20ml	Observation couleur (HCl + Na ₂ S ₂ O ₃)	Observation Temps	Loi de vitesse	Relation entre v, v ₁ , v ₂ , v ₃
Bécher 1	1M	0,2M	blanc	0 s	$v_1 = [20\text{HCl}][\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$v_1 = 20v$
Bécher 2	0,1M	0,2M	blanc	21s	$v_2 = [\text{HCl}][\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$v_2 = v$
Bécher 3	0,01M	0,2M	blanc	1min 30 s	$v_3 = \left[\frac{\text{HCl}}{10}\right][\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$v_3 = \frac{v}{10}$



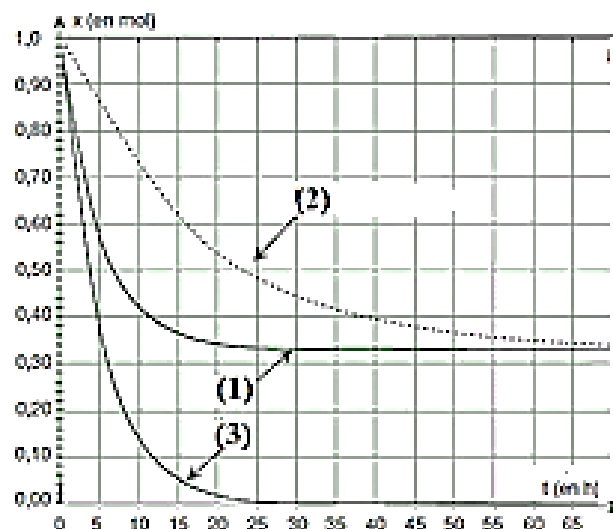
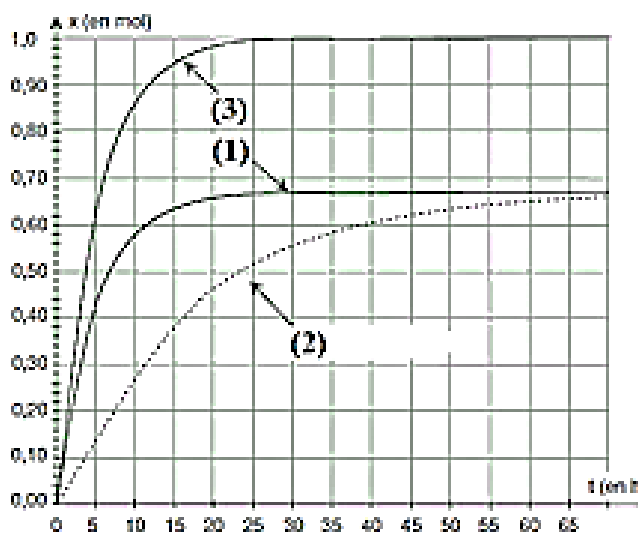
Conclusion

L'ordre de la cinétique de la Rx évolue plus rapidement $v_1 > v_2 > v_3$

La concentration molaire des réactifs influe sur la durée d'une réaction chimique donc la concentration est un facteur cinétique.

2.2. Influence de la température

	T(°C)	Thiosulphate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Acide chlorhydrique HCl	Observation du temps la Rx est terminée après	Relation entre v_1, v_2, v_3
Bécher 1	25°C	0,2M 20ml	0,1M 20ml	20 secondes	$v_3 > v_1 > v_2$
Bécher 2	Cristallisateur de glace			40 secondes	
Bécher 3	Plaque chauffante (bain marie)			6 secondes	



Conclusion

- Sur la plaque chauffante la Rx était 3 fois plus rapide qu'à température ambiante, par contre la Rx a duré 2 fois plus longtemps en bain de glace
- L'ordre de la cinétique de la Rx évolue plus rapidement $v_3 \succ v_1 \succ v_2$
- On dit que la température est un facteur cinétique
- Pour le béccher 2 (froid) on donne un exemple suivant : c'est pourquoi le poisson frais à 25°C conduit à des Rx de décomposition lentes et conduisent à un poisson pourri, pour rendre ces Rx les plus lentes possibles, il faut diminuer la température le plus possible (temps plus grand) d'où l'intérêt du congélateur

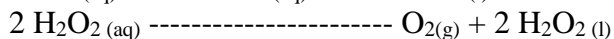
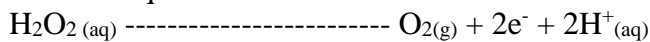
2.3. Influence du catalyseur

H ₂ O ₂ (5ml)		Catalyseur			Observation du temps	Observation	Relation v, v_1, v_2, v_3
		Hétérogène	Homogène	enzymatique			
		Fil de platine - pt Fil de fer - Fe	Chlorure de fer III	Enzyme (catalase) (protéine) (morceau navet)			
Tube 1	30V	/	/	/		/	v
Tube 2	30V	morceau de platine (pt)	/	/		Petites bulles qui montent à la surface	v_1
Tube 3	30V	/	3ml	/	2h	Grosses bulles qui montent à la surface (Effervescence)	$v_2 \succ v_1$
Tube 4	30V	/	/	2ml			v_3

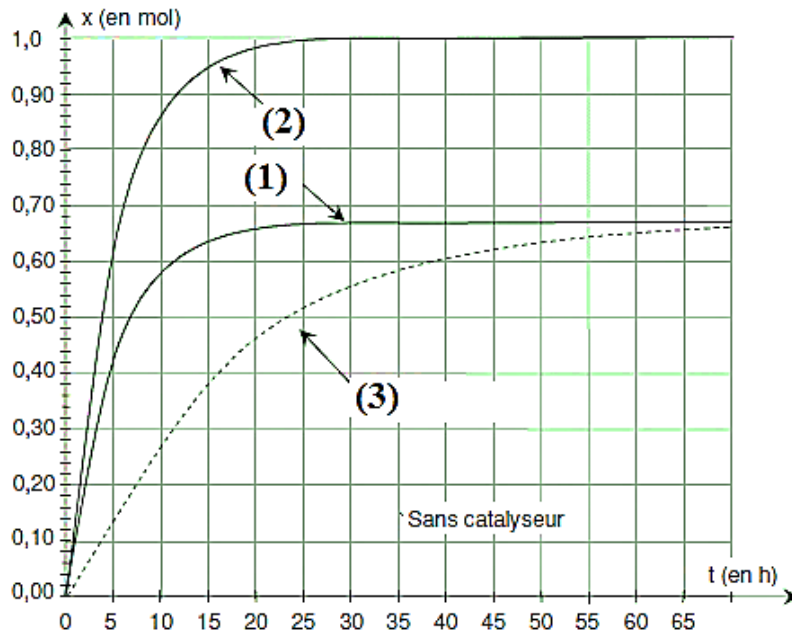
Pour H₂O₂ à 30 volume (30V) signifie pour 1 litre de H₂O₂ va donner 30 litre de O₂

Écrire l'équation

les demi équations



(c'est une Rx instable, de dismutation, H₂O₂ réagit avec elle-même= H₂O₂ se dismute)



Conclusion

Tube 1

- Témoin

Tube 2

- Lorsqu'un solide est en jeu, la réaction chimique ne peut se faire qu'à la surface du solide ;
- Le platine ne peut pas être en contact avec le réactif sauf les réactifs en surface qui peuvent être en contact avec la solution.
- Le fil de platine est un catalyseur hétérogène il a une phase différente du réactif (forme 2 phase) ;
- H_2O_2 (l) étant liquide qu'on ajoute de fil de platine pt qui est solide, le rôle du catalyseur hétérogène est de diminuer l'énergie d'activation nécessaire pour qu'il est une réaction afin de faciliter la réaction chimique dont la cinétique est importante qu'elle ne s'effectue pas, en plus elle n'intervient pas dans le bilan réactionnel (Rx chimique) donc c'est une espèce chimique spectateur ;
- On remarque des petites bulles qui montent à la surface donc la libération de $\text{O}_2(\text{g})$;

Tube 3

- Le Chlorure de fer III est un catalyseur homogène qui a même phase du réactif (1 phase) ;
- On remarque une Effervescence c.-à-d. des grosses bulles qui montent à la surface donc la libération de $\text{O}_2(\text{g})$;
- Le Chlorure de fer III est un catalyseur homogène qui accélère la dismutation

Tube 4

- Catalyse enzymatique : c'est une enzyme (protéine) constituée d'acides aminés

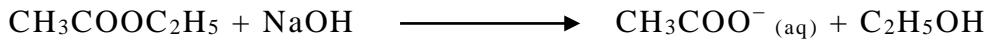
Conclusion

- La présence d'un catalyseur influe le facteur cinétique
- Le type de catalyseur influe sur le facteur cinétique (plus grosse bulles avec le fer III avec le fil de platine)
- Le catalyseur homogène se consomme plus rapidement que le catalyseur hétérogène

TP N° 2 : Étude cinétique d'une réaction par pH-mètre

1. But de la Manipulation

Une étude de la variation du pH nous permet d'étudier la cinétique de la réaction suivante :



- mesures du pH nous permettent de calculer les concentrations des ions HO^- correspondants.
- calcul graphiquement les vitesses de la Rx et le temps de demie réaction

2. Manipulation

2.1. Étalonner le pH-mètre :

la valeur du pH de la solution étalon à pH =4 et à pH =7.

2.2. Mesure du pH en fonction du temps :

1. On ajoute un volume $V = 8,0 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium $[\text{NaOH}] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une fiole de 100ml puis remplir avec une quantité d'eau distillée jusqu'à le trait de jauge (**solution S**). Le volume de la solution ainsi obtenue est de 100mL.
2. Dans un bécher de 500ml, verser **la solution S** puis ajouter 300ml d'eau distillée. Le volume de la solution ainsi obtenue est de 400 mL (**solution S'**).
3. On maintient ce bécher (**solution S'**) à une agitation modérée et on immerge l'électrode d'un pH-mètre préalablement étalonné.
4. À l'instant $t = 0$, on ajoute dans le bécher un volume d'éthanoate d'éthyle pur équivalent à 0,01 mol (1M et $V=10\text{ml}$). Prélever la valeur de pH
5. Compléter la cinétique de cette réaction (tableau suivant)

t(min)	0	1	2	4	6	8	10	12	16	20	24	28	32	36	40	45	50	55	60	
pH																				

3. Compte rendu :

1. Dresser un tableau d'avancement de la réaction exprimé en degré d'avancement ζ et donner le réactif limitant

2. Sachant que $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 4 \times 10^{-3} - \frac{K_{\text{eq}}}{10^{-\text{pH}}}$ (K_{eq} est la constante D'autoprotolyse

(produit ionique) de l'eau. Déduire qualitativement comment la concentration des ions éthanoate $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t$ varie en fonction de la variation de pH à température constante.

3. Exprimer la concentration de OH^-

4. Tracer la courbe $[\text{HO}^-] = f(t)$.

5. Établir la relation entre la vitesse de disparition des ions HO^- et la vitesse de formation de ions CH_3COO^- à un instant t.

6. Par une méthode graphique, déterminer la vitesse instantanée de disparition des ions HO^- aux instants $t = 0$ min et $t = 8$ min et la vitesse moyenne entre ($t = 6$ min et $t = 12$ min)
7. Préciser le facteur cinétique responsable de cette variation.
8. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
9. Tracer sur le même graphe l'allure de la courbe $f'(t)=[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, dans l'intervalle de temps (0 - 40 min), en précisant les coordonnées de 3 points d'abscisses respectives : $t = 0$, $t = t_{1/2}$ et $t = 40$ min.
10. Déterminer l'ordre de cette réaction par rapport à OH^- et en déduire la constante de vitesse sachant que les ions d'éthanoate d'éthyle a été mis en grand excès. Comment appel t'on cette constante de vitesse dans ces conditions expérimentales.

Corrigé_TP 2 : Étude cinétique d'une réaction par pH-mètre Étude cinétique de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium

3.1. Dresser un tableau d'avancement de la réaction exprimé en degré d'avancement ζ et donner le réactif limitant

Solution d'hydroxyde de sodium $[\text{NaOH}] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ $V = 8,0 \text{ mL}$

Solution d'éthanoate d'éthyle pur [ester] = 1 mol.L^{-1} $V = 10,0 \text{ mL}$

$$n(\text{HO}^-) = C \times V = 0,2 \times 8 \cdot 10^{-3} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} ; n(\text{ester}) = 1 \times 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,01 \text{ mol}$$

Exp : Tableau d'avancement de la réaction exprimé en degré d'avancement « ζ »				
Équation	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			
t = 0	0,01 mol	$1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$	0	0
t	$0,01 - \zeta$	$1,6 \times 10^{-3} - \zeta$	ζ	ζ
	$0,01 - \zeta_{\max_1} = 0$	$1,6 \times 10^{-3} - \zeta_{\max_2} = 0$	ζ_{\max}	ζ_{\max}
Réactif limitant (mol)	$\zeta_{\max_1} = 10^{-2}$	$\zeta_{\max_2} = 0,16 \times 10^{-2}$		
Composition maximale du système	0 mol	0 mol	$0,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$0,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Déterminer le réactif limitant $\left\{ \begin{array}{l} 0,01 - \zeta_{\max_1} = 0 \Rightarrow \zeta_{\max_1} = 1 \cdot 10^{-2} \\ 1,6 \times 10^{-3} - \zeta_{\max_2} = 0 \Rightarrow \zeta_{\max_2} = 0,16 \cdot 10^{-2} \end{array} \right.$

On prend le plus petit entre ζ_{\max_1} et ζ_{\max_2} , On prend $\zeta_{\max_2} = 0,16 \cdot 10^{-2}$
(HO^- est le réactif limitant. la Rx s'arrête)

3.2. Sachant que $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 4 \times 10^{-3} - \frac{K_{\text{eq}}}{10^{\text{pH}}}$ (K_{eq} est la constante D'autoprotolyse (produit ionique) de l'eau. Déduire comment la concentration des ions éthanoate $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t$ varie en fonction de la variation de pH à température constante.

A tout instant t et d'après les rapports stœchiométriques :

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_t = n(\text{OH}^-)_{\text{réagissant}} = n(\text{OH}^-)_0 - n(\text{OH}^-)_t$$

En divisant sur le volume de la solution : $(\text{CH}_3\text{COO}^-)_t = (\text{OH}^-)_0 - (\text{OH}^-)_t$

$$[\text{OH}^-]_0 = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V} = \frac{0,16 \cdot 10^{-2}}{0,4} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3.3. Exprimer la concentration de OH⁻

avec $K_{eq} = [H_3O^+][OH^-]$ (C'est une grandeur sans unité qui dépend de la température).

- Ke est une constante appelée **produit ionique de l'eau** (à 25°C, le produit ionique de l'eau a pour valeur $K_e = 10^{-14}$).
- $[H_3O^+]$ est la concentration en ions oxonium ($[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7}$ mol/L (avec pH = 7))
- $[OH^-]$ est la concentration en ions hydroxyde

En appliquant un logarithme népérien de chaque côté de l'équation, on obtient la relation suivante :

$$-\log(K_e) = -\log([H_3O^+] \times [OH^-]) = -\log([H_3O^+]) - \log([OH^-])$$

Compte-tenu des notations et relations suivantes :

- $\log(K_e) = pK_e$
- $\log([H_3O^+]) = pH$
- $\log([OH^-]) = pOH$

On en déduit l'expression suivante : $pK_e = pH + pOH$

A 25°C, le K_e étant égal à 10^{-14} alors le pK_e est égal à 14.

Par conséquent, la **somme du pH et du pOH** est toujours égale à **14** à **25°C**.

$$pOH = pK_e - pH \quad - pOH = -14 + pH \quad OH = 10^{-(14-pH)}$$

$$\text{ou bien } [OH^-]_t = \frac{K_{eq}}{[H_3O^+]_t} = \frac{K_{eq}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{-14+pH} \text{ la concentration étant exprimée en mol/L}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant

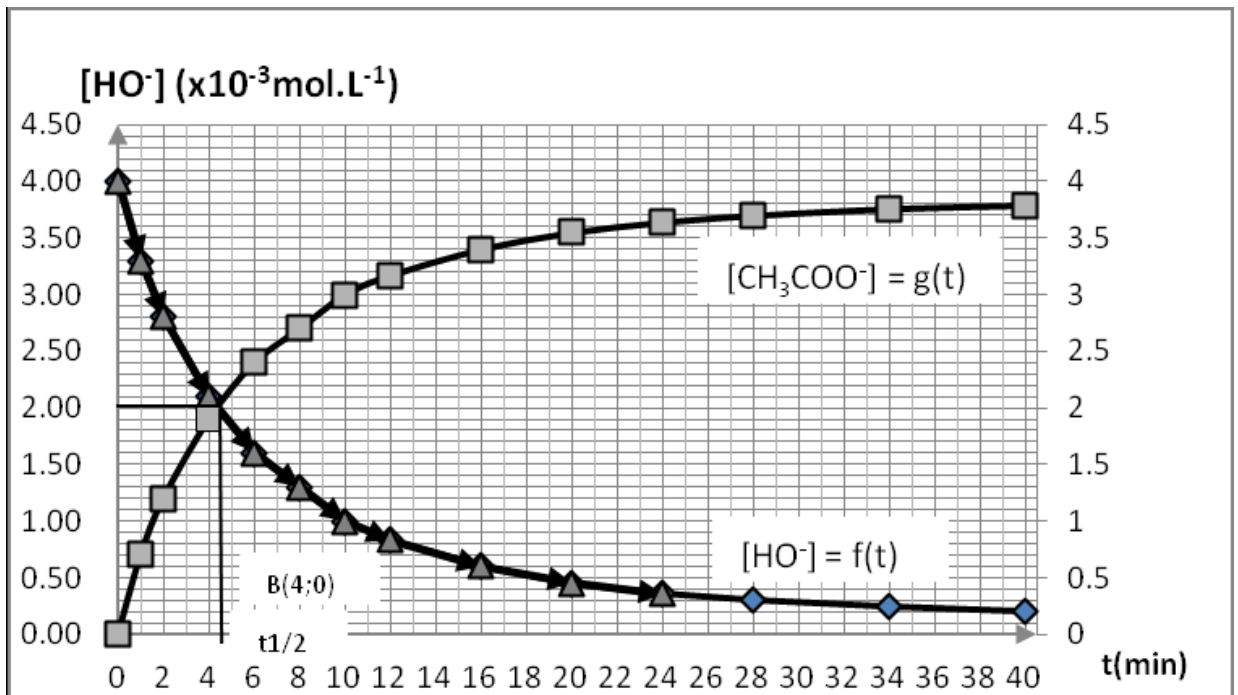
t (min)	0	1	2	4	6	8	10	12	16	20	24	28	34	40
pH														
[HO⁻] 10⁻³ mol. L⁻¹	4,0	3,3	2,8	2,1	1,6	1,3	1,0	0,83	0,6	0,45	0,36	0,3	0,24	0,21

$$[OH^-]_t = \frac{K_{eq}}{[H_3O^+]_t} = \frac{K_{eq}}{10^{-pH}}$$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-]_t = [OH^-]_t - \frac{K_{eq}}{10^{-pH}} \Rightarrow [CH_3COO^-]_t = 4 \times 10^{-3} - \frac{K_{eq}}{10^{-pH}}$$

À une température constante, K_{eq} est constante. D'après la relation, quand le pH de la solution augmente, le rapport $\frac{K_{eq}}{10^{-pH}}$ ou $K_{eq} \times 10^{+pH}$ augmente, ce qui indique que $[CH_3COO^-]_t$ diminue.

3.4. Tracer la courbe $[\text{HO}^-] = f(t)$. Prendre les échelles :
 (Abscisses : 1cm = 2min; ordonnées : 1cm = $0,2 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$)



3.5. Établir la relation entre la vitesse de disparition des ions HO^- et la vitesse de formation de ions CH_3COO^- à un instant t.

D'après le rapport stœchiométrique, $\frac{n(\text{OH}^-)}{1} = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{1}$

La vitesse de disparition de HO^- $v = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt}$

(- réactif courbe diminue ($[\text{OH}^-]=f(t)$)

La vitesse de formation du CH_3COO^- $v = +\frac{1}{1} \frac{d[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{dt}$

(+ produit courbe augmente ($[\text{CH}_3\text{COO}^-]=g(t)$))

La relation entre la vitesse de disparition de HO^- et la vitesse de formation du

CH_3COO^- , à tout instant de temps : $v_R = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = +\frac{1}{1} \frac{d[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{dt}$

3.6. Par une méthode appropriée, on détermine la vitesse de disparition des ions HO^- aux instants $t = 0 \text{ min}$ et $t = 8 \text{ min}$, on obtient les valeurs suivantes (**sur la pente**)

$$v_{t=0} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \Rightarrow v_{t=0} > v_{t=8}$$

$$v_{t=8} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Vitesse moyenne entre $t = 6 \text{ min}$ et $t = 12 \text{ min}$ (sur la courbe)

3.7. Préciser le facteur cinétique responsable de cette variation.

La vitesse instantanée de disparition des ions HO^- diminue au cours du temps car la concentration des réactifs qui est un facteur cinétique diminue au cours du temps.

3.8. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration du réactif limitant devient égal à sa moitié.

$$[\text{OH}^-]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{OH}^-]_0}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{Graphiquement : } t_{1/2} = 4,4 \text{ min.}$$

3.9. Tracer sur le même graphe l'allure de la courbe $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = g(t)$, dans l'intervalle de temps

(0 - 40 min), en précisant les coordonnées de 3 points d'abscisses respectives : $t = 0$, $t = t_{1/2}$ et $t = 40 \text{ min}$.

D'après la relation : $(\text{CH}_3\text{COO}^-)_t = (\text{OH}^-)_0 - (\text{OH}^-)_t$

$$\text{À } t = t_{1/2}: [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t_{1/2}} = 4 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}.$$

$$\text{À } t = 40 \text{ min}: [\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 40 = 4 \times 10^{-3} - 0,21 \times 10^{-3} = 3,79 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}.$$

L'allure de la courbe est représentée sur le graphe.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t=0} = 0 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t_{1/2}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 40 = 3,79 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}.$$

3.10. Déterminer l'ordre de cette réaction par rapport à OH^- et en déduire la constante de vitesse sachant que les ions d'éthanoate d'éthyle a été mis en grand excès. Comment appel t'on cette constante de vitesse dans ces conditions expérimentales.

On appel cette constante de vitesse est la constante apparente c'est une dégénérescence de l'ordre.

$$v_R = -\frac{1}{\rho} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = +\frac{1}{1} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{OH}^-]^\alpha [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\beta = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\beta [\text{OH}^-]^\alpha = k_{app} [\text{OH}^-]^\alpha$$

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k_{app} [\text{OH}^-]^\alpha \Rightarrow -\frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^\alpha} = k_{app} dt$$

$$\text{On suppose que la réaction est d'ordre 1 donc } \ln\left(\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0}\right) = -k_{app} t$$

On divisant par $\ln 10$ On aura $\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0}\right) = -\frac{k_{app}}{\ln 10} \times t$

$$\log K_e = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-]$$

$$\log[\text{OH}^-] = \text{pH} + \log K_e$$

$$\text{pH} + \log K_e - \text{pH}_0 - \log K_e = \frac{k_{app}}{\ln 10} \times t$$

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{k_{app}}{\ln 10} \times t \quad \text{Traçons donc pH en fonction du temps}$$

Nous obtenons une droite donc l'hypothèse est vérifiée

Nous en concluons que la réaction est d'ordre 1 par rapport à OH-
et la pente (pente = $-\frac{k_{app}}{\ln 10}$)

On suppose que la réaction est d'ordre 2 donc

$$-\frac{d[\text{OH}]}{[\text{OH}]^2} = k_{app}t \Rightarrow \int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[\text{OH}]}{[\text{OH}]^2} = \int_0^t k_{app}dt \Rightarrow \frac{1}{[\text{OH}]_t} = \frac{1}{[\text{OH}]_0} + k_{app}t$$

$$\text{Traçons donc pH en fonction du temps} \quad \frac{1}{[\text{OH}]_t} = f(t)$$

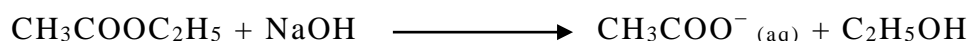
Nous obtenons une droite donc l'hypothèse est vérifiée

Nous en concluons que la réaction est d'ordre 2 par rapport à OH-
et la pente (Pente = k_{app}) et l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{[\text{OH}]_0}$

TP N° 3 : Étude cinétique par conductimétrie de la saponification de l'acétate d'éthyle

1. But de la manipulation

Le but de cette manipulation consiste à suivre l'évolution dans le temps d'un ester organique appelé (l'acétate d'éthyle ou éthanoate d'éthyle) avec l'ion hydroxyde ou (un hydroxyde de sodium (NaOH)), obtient alors un alcool et une solution de carboxylate de sodium et notamment, déterminer l'ordre global de la réaction. Dans un tel mélange la conductivité varie avec l'avancement de la réaction puisque l'ion OH⁻ a une conductivité équivalente très supérieure à celle de l'ion acétate, on peut donc suivre la cinétique de la réaction en continu par mesure conductimétrique (à température constante). La réaction de saponification, lente à température ambiante et quasi-totale. Soit l'équation chimique associée à cette transformation chimique



2. Manipulation

1) **Étalonner le conductimètre** : la valeur de la conductivité de la solution étalon à la température de la salle se trouve dans le classeur de notices.

2) **Mesure de σ_∞ (à t_∞):**

- À l'aide de l'acide acétique (0,1M), titrer soigneusement 10ml de NaOH (solution étalon 0,1M) jusqu'au virage de la phénophtaléine. Transformer toute cette solution neutre dans une fiole jaugée de 100ml et compléter avec de l'eau distillée, ceci donne une solution d'acétate de sodium (0,01M). Mesure sa conductance G_∞

3) **Mesure de G_0 :**

- Par dilution exacte, préparer une solution de NaOH (0,01 M) et mesurer la valeur de G_0 .

4) **Mesure de la conductivité de la solution en fonction du temps G_t :**

- Les mesures de la conductance se déroulent dans un bécher de 50ml et la conductance est mesurée en continu au moyen d'un conductimètre digital

- Par dilution exacte d'une solution étalon (0,1M), préparer 50ml de NaOH (0,02M). On utilisera l'eau distillée, une pipette de 10ml et une fiole jaugée de 50ml.

- Immerger la cellule du conductimètre dans la solution et mettre l'agitation en marche.

- À l'aide d'une pipette verser 25ml de l'ester (0,02M) dans le bécher. Amorcer la réaction en ajoutant exactement 25ml de NaOH (0,02M).

- Déclencher le chronomètre lorsque la pipette est moitié vide.

- Relever ou mesurer la conductivité de la solution G_t en fonction du temps (à $t = 0$ puis toutes les 5 minutes pendant 60min. En notant le temps (t) correspondant. Noter exactement la température de la solution. Regrouper les résultats dans un tableau.

4.1. Évolution de la transformation.

À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer la conductivité de la solution à un instant t quelconque. On constate donc que la connaissance de la conductivité durant toute la durée de la réaction va permettre d'en déduire l'évolution de la concentration du réactif limitant au cours du temps.

		CH ₃ COOC ₂ H ₅ + Na ⁺ + HO ⁻ = Na ⁺ + CH ₃ COO ⁻ + C ₂ H ₅ OH					
Instant	avancement						
0							
t							
∞							

5.1. Énergie d'activation

Reprendre la manipulation à la température de 0°C

1. Les solutions d'acétate d'éthyle (0.02M) et de NaOH (0,02 M) seront placées d'abord dans un cristalliseur contenant de la glace.
2. Une fois que la température est atteinte, mélanger les deux solutions. Le bécher de 50ml sera placé, cette fois-ci, dans un cristalliseur rempli de glace. Noter exactement la température de la solution.
3. Les mesures de conductance à l'instant t=0 et à l'infini se feront également à la température de 0°C.

Calcul

1. Reprendre les mêmes calculs que ceux de la 1^{ère} partie.
2. Calculer l'énergie d'activation de la réaction (on se réfèrera pour ce calcul aux résultats de la 1^{ère} partie)

6. Compte rendu :

- Quelles sont les ions qui sont à l'origine du caractère conducteur de la solution ?
- Donner le tableau d'avancement en fonction de x (en mole).
- Donner la formule finale de σ_0 , σ_∞ et σ_t .
- Exprimer la vitesse volumique de la réaction
- Tracer $\sigma_t=f(t)$ puis conclure. Déduire graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$
- Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction des conductivités σ_0 , σ_∞ et σ_t . Déduire graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$
- Exprimer la loi cinétique par rapport à $[OH^-]$ en démontrant que l'ordre partiel vaut 1 puis calculer graphiquement le k_1 . Calculer et analytiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$
- Démontrer que si l'ordre global de la réaction est d'ordre 2, la constante de vitesse peut être donnée par l'expression : $\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty} = C_0 K \times t$, sachant que C_0 est la concentration initiale de NaOH
- Vérifier graphiquement que l'ordre de la réaction globale est 2. En déduire graphiquement la constante de vitesse k_2 de la réaction globale étudiée. Déduire analytiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$?
- Dans un tableau récapitulatif, comparer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ déjà calculé analytiquement et graphiquement par les différentes méthodes ?
- Conclure

Données :

Conductivités molaires ioniques limites de quelques ions à 25°C:

$$\lambda^*(Na^+) = 5,0 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} (50 \Omega^1 \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1});$$

$$\lambda^*(HO^-) = 19,9 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} (=199 \Omega^1 \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1} = 199 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mole}^{-1})$$

$$\lambda^*(CH_3COO^-) = 4,1 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} (41 \Omega^1 \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}).$$

$$1 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 10 \text{ mS.cm}^{-1} \cdot \text{L.mol}^{-1}$$

$$\sigma \text{ est en S.m}^{-1}, \quad \lambda_i \text{ en S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad [X_i] \text{ en mol.m}^{-3} \quad \text{avec} \quad 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

TP N° 3 : Correction : Cinétique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle

1) Quelles sont les ions qui sont à l'origine du caractère conducteur de la solution.

Ce sont les ions qui sont à l'origine du caractère conducteur de la solution. $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$.

A l'instant $t = 0$, la conductivité de la solution est due aux ions Na^+ et HO^- présents initialement à la concentration C_0 . À cet instant, l'avancement est nul.

A t_∞ , les concentrations en $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et HO^- sont nulles car la réaction est totale et les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

D'après l'équation de la réaction, tout se passe au niveau conductimétrique, comme si l'on remplaçait des ions OH^- par des ions éthanoate en quantité égale. Comme la conductivité molaire ionique des ions hydroxyde est plus grande que celle des ions éthanoate, la conductivité σ de la solution diminue.

2) Donner le tableau d'avancement en fonction de x (en mole)

		$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	Na^+	+	HO^-	=	Na^+	+	CH_3COO^-	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
instant	avancement											
0	0	$C_0 \cdot V$		$C_0 \cdot V$		$C_0 \cdot V$		$C_0 \cdot V$		0		0
t	x	$C_0 \cdot V - x$		$C_0 \cdot V$		$C_0 \cdot V - x$		$C_0 \cdot V$		x		x
∞	x_{max}	0		$C_0 \cdot V$		0		$C_0 \cdot V$		$x_{\text{max}} = C_0 \cdot V$		$x_{\text{max}} = C_0 \cdot V$

D'après le tableau d'avancement on a

$$x_{\text{max}} = C_0 \cdot V = 0,02 \times 50 \times 10^{-3} \Rightarrow x_{\text{max}} = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$50 \text{ ml} = 50 \text{ cm}^3 = 5 \text{ cl}$$

Le conductimètre mesure la conductance G (en S) de la cellule plongée dans la solution, reliée à la conductivité par un paramètre, appelé constante de cellule k_{cell} (en m^{-1}) dépendant de la géométrie de la cellule de mesure : $G = k_{\text{cell}} \times \sigma$ ou G : conductance de la solution (lu sur l'appareil)

3)

- Donner la formule de σ_0

A l'instant $t = 0$, la conductivité de la solution est due aux ions Na^+ et HO^- présents initialement à la concentration C_0 . À cet instant, l'avancement est nul. On en déduit, d'après l'équation ci-dessus donnant σ_t , que

$$\sigma_0 = c_0 \times (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \dots \dots \dots (1) \quad \sigma_0 \text{ conductivité initiale (t=0)}$$

- Donner la formule de σ

$$\sigma_t = (\lambda_{Na^+} \times C_0) + (\lambda_{HO^-} \times (C_0 - x)) + (\lambda_{CH_3COO^-} \times x) \quad \sigma_t = C_0 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + x (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-})$$

$$\sigma_t = \sigma_0 + x (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-}) \dots\dots\dots(2)$$

- Donner la formule de σ_∞

À l'instant $t = \infty$, la conductivité de la solution est due aux ions Na^+ présents depuis le début et aux ions éthanoate formés. À cet instant $x = x_{max} = C_0 \times V$.

À t_∞ $\sigma_\infty = \sigma_0 + x (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-})$ la Rx est totale $x = C_0$ donc t_∞

$$\sigma_\infty = \sigma_0 + C_0 (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-}) \dots\dots(3)$$

4) Exprimer la vitesse volumique de la réaction

$$v_V = -\frac{1}{V} \frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d(C_0V - x)}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad \text{avec} \quad [CH_3COOC_2H_5] = C_0V - x$$

où V est le volume du mélange réactionnel, exprimé en litres, t le temps exprimé en seconde et x l'avancement de la réaction étudiée exprimé en mol.. La vitesse volumique s'exprime donc en $mol.L^{-1}.s^{-1}$

$\frac{dx}{dt}$ représente la pente de la tangente (ou coefficient directeur) à la courbe $x = f(t)$. Et donc

la valeur de la vitesse volumique à l'instant considéré s'obtient donc en multipliant par $\frac{1}{V}$ ce coefficient directeur.

Si l'on trace, en différents points de cette courbe, la tangente à la courbe, on peut voir que sa pente (son inclinaison) diminue au cours du temps. Il en est donc de même de la vitesse volumique. Ceci est dû à la diminution de la concentration des réactifs.

5) Le tracer de $\sigma_t=f(t)$ est une exponentielle décroissante

Si l'on trace, en différents points de cette courbe, la conductimétrie diminue au cours du temps. Il en est donc de même de la vitesse volumique. Ceci est dû à la diminution de la concentration des réactifs.

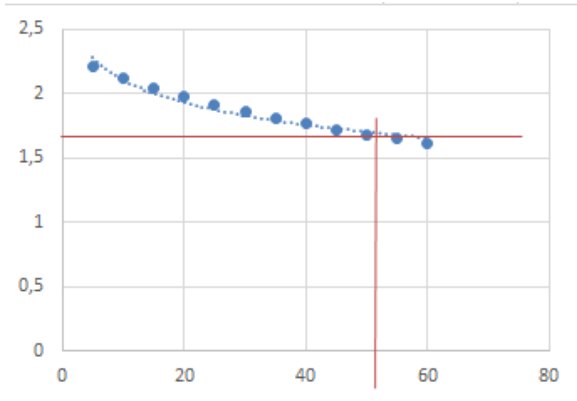


Figure 1. Conductivité $\sigma_t =f(t)$ à 2°C

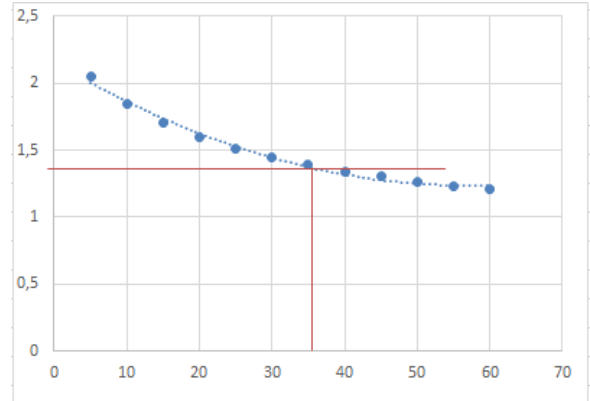


Figure 2. Conductivité $\sigma_t =f(t)$ à 25°C

Calcul graphiquement le temps de demi-réaction					
2°C			25°C		
$\sigma_0 = 2,44$	$\sigma_\infty = 0,778$		$\sigma_0 = 2,21$	$\sigma_\infty = 0,741$	
$\frac{\sigma}{2} = \frac{\sigma_0 + \sigma_\infty}{2}$	$\frac{\sigma}{2} = \frac{2,44 + 0,778}{2}$	$\frac{\sigma}{2} = 1,609$	$\frac{\sigma}{2} = \frac{\sigma_0 + \sigma_\infty}{2}$	$\frac{\sigma}{2} = \frac{2,11 + 0,741}{2}$	$\frac{\sigma}{2} = 1,4255$
on fait une projection sur le graphe pour avoir le $t_{1/2}$			on fait une projection sur le graphe pour avoir le $t_{1/2}$		
$t_{1/2} = 53\text{min}$			$t_{1/2} = 34\text{min}$		

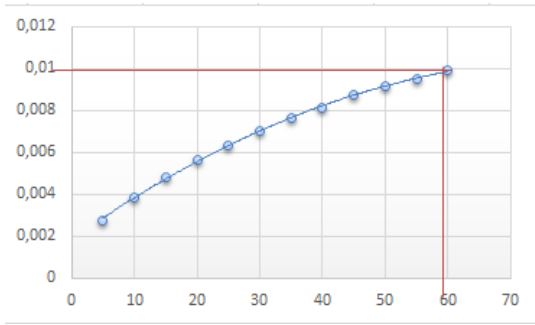
6) Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction des conductivités σ_0 , σ_∞ et σ_t .

D'après (2) $\Rightarrow \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{x}$

D'après (3) $\Rightarrow \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-} = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{C_0}$

$$\frac{\sigma_t - \sigma_0}{x} = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{C_0} \quad \text{donc} \quad \frac{x}{C_0} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \quad \Rightarrow \quad x = C_0 \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \quad (\text{mol/L})$$

.....(1)



**Figure 3. Avancement x , $x=f(t)$ à 2°C
 x , $x=f(t)$ à 25°**

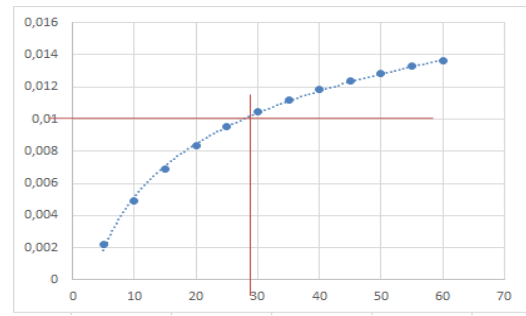


Figure 2. Avancement

Calculer analytiquement le x_{\max}

D'après le tableau d'avancement on a $x_{\max} = C_0 \cdot V = 0,02 \times 50 \times 10^{-3} \Rightarrow x_{\max} = 10^{-3} \text{ mol}$

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale.

Si la réaction est totale, il représente alors la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur maximale c'est-à-dire la durée nécessaire à la disparition de la moitié du réactif limitant.

$$\frac{x_{\max}}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{soit} \quad \frac{x_{\max}}{2} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow \frac{x_{\max}}{2} = 0,0005 \text{ mol}$$

Calculer Graphiquement le $t_{1/2}$ sachant que ($x_{\max} \approx C_0$)	
2°C	25°C
$x_{\max} \approx 0,02 \text{ mol}$	$x_{\max} \approx 0,02 \text{ mol}$
$\frac{x_{\max}}{2} \approx 0,01 \text{ mol}$	$\frac{x_{\max}}{2} = 0,01 \text{ mol}$
par extrapolation	
$t_{1/2} \approx 59 \text{ min utes}$	$t_{1/2} = 29 \text{ min utes}$

7- Exprimer la loi cinétique par rapport à $[\text{OH}^-]$ en démontrant que l'ordre partiel vaut 1 puis calculer k_1

$$\ln[\text{HO}^-] = \ln[\text{HO}^-]_0 - k_1 t \quad \Rightarrow \quad \ln(C_0 V - x) = \ln C_0 V - k_1 t$$

$$\Rightarrow x = C_0 V_t \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \quad \ln(C_0 V - C_0 V \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0}) = \ln C_0 V - k_1 t$$

$$\ln C_0 V (1 - \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0}) = \ln C_0 V - k_1 t$$

$$\ln C_0 V + \ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right) = \ln C_0 V - k_1 t$$

$$\ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right) = -k_1 t \quad \text{ou bien} \quad \ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} \right) = k_1 t$$

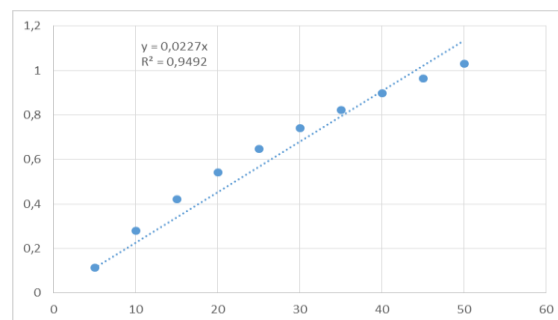
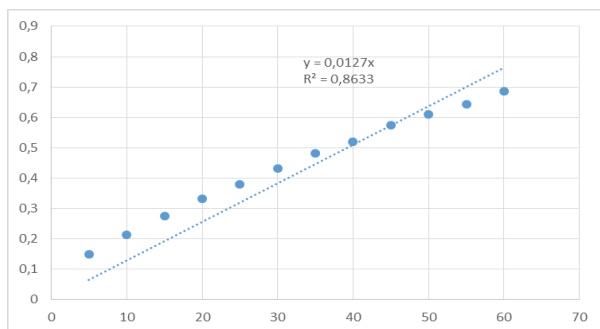


Figure 4 ordre 1 $\ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} \right) = f(t)$ à 2°C

Figure 5 ordre 1 $\ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} \right) = f(t)$ à 25°C

$$\left\{ \begin{array}{l} tg = k_1 \Rightarrow k_1 = 0,0127 \text{min}^{-1} \\ [OH^-] \end{array} \right. \quad \text{Donc c'est une cinétique d'ordre 1 par rapport à}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{0,0127} = 54,57 \text{ min} \longrightarrow 2^\circ\text{C}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} tg = k_1 \Rightarrow k_1 = 0,0227 \text{min}^{-1} \\ [OH^-] \end{array} \right. \quad \text{Donc c'est une cinétique d'ordre 1 par rapport à}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{0,0227} = 30,53 \text{ min} \longrightarrow 25^\circ\text{C}$$

8) Démontrer que dans cette expérience la constante de vitesse peut être donnée par l'expression :

$$\frac{x}{C_0} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \longrightarrow \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty} = C_0 \times K \times t \longrightarrow K = \frac{1}{C_0 \times t} \times \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty}$$

Dans l'expérience 1, l'ester et les ions hydroxyde ont été introduites dans les proportions stœchiométriques ($C'_0 = C_0$). À chaque instant, on a donc $[\text{ester}] = [OH^-]$. L'expression de la vitesse se simplifie selon

$$v = K [CH_3COOC_2H_5]^\alpha [OH^-]^\beta = K [OH]^\alpha + \beta$$

$$\Rightarrow v = K[C]^n \Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = K[C]^n$$

On sait que la loi de cinétique d'une Rx d'ordre 2 donc $n = 2$ est :

$$K = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C]_0} \right) \Rightarrow K = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} \right) \quad \text{avec} \Rightarrow x = C_0 \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

On remplace x par sa valeur dans (2) on aura :

$$K = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{C_0 - C_0 \left(\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right)} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{t \times C_0} \times \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right)} - 1 \right) \Rightarrow K = \frac{1}{t \times C_0} \times \left(\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} \right)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty} \right) = C_0 K \times t \quad \text{avec } V_t = 50 \text{ml} = 0,05 \text{l} \text{ et } C_0 = 0,02 \text{mol/L}$$

9) Vérifier graphiquement que l'ordre de la réaction globale est 2. En déduire graphiquement la constante de vitesse K de la réaction globale étudiée puis calculer analytiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

On trace $\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty}$ en fonction de t et de pente $tg = K \times C_0$

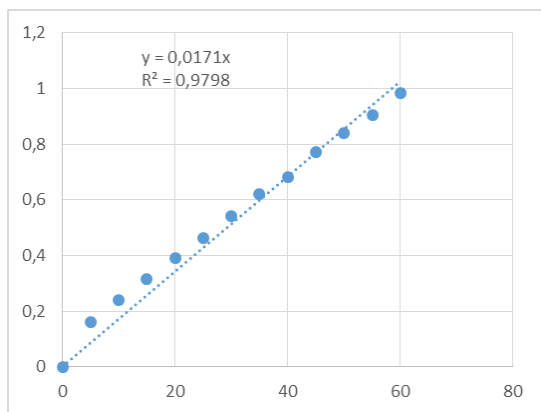


Figure 6 $k = f(t)$ à 2°C avec $tg = 0,0171$

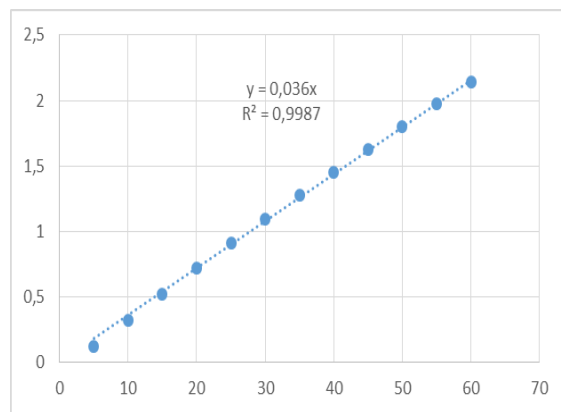


Figure 4 $k = f(t)$ à 25°C avec $tg = 0,036$

$$tg = C_0 \times K_2 \Rightarrow K_2 = \frac{tg}{C_0} = \frac{0,0171}{0,02} = 0,855 \Rightarrow K_2 = 0,855 \text{L.mol}^{-1} \text{min}^{-1} \longrightarrow 2^\circ\text{C}$$

$$tg = C_0 \times K_2 \Rightarrow K_2 = \frac{tg}{C_0} = \frac{0,036}{0,02} = 1,80 \Rightarrow K_2 = 1,80 \text{L.mol}^{-1} \text{min}^{-1} \longrightarrow 25^\circ\text{C}$$

Donc c'est une cinétique d'ordre 2

10) comparer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ déjà calculé analytiquement et graphiquement par les différentes méthodes

Ordre 2				Ordre 1			
2°C	25°C	2°C	25°C	2°C	25°C		
Calcul analytique	Calculer analytique	Calcul graphique	Calcul graphique	Analytiquement	Graphiquement		
$K_2 = 0,855 \text{L.mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	$K_2 = 1,80 \text{L.mol}^{-1} \text{min}^{-1}$						
$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \times [A]_0}$ $= \frac{1}{0,855 \times 0,02}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \times [A]_0}$ $= \frac{1}{1,80 \times 0,02}$	$\sigma_0 = 2,44$ $\sigma_\infty = 0,778$	$\sigma_0 = 2,21$ $\sigma_\infty = 0,741$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$		
		$\frac{\sigma}{2} = \frac{\sigma_0 + \sigma_\infty}{2}$ $\frac{\sigma}{2} = \frac{2,44 + 0,778}{2}$ $\frac{\sigma}{2} = 1,609$	$\frac{\sigma}{2} = \frac{\sigma_0 + \sigma_\infty}{2}$ $\frac{\sigma}{2} = \frac{2,11 + 0,741}{2}$ $\frac{\sigma}{2} = 1,4255$			$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1}$
		on fait une projection sur le graphe pour avoir le $t_{1/2}$	on fait une projection sur le graphe pour avoir le $t_{1/2}$			$t_{1/2} = \frac{0,693}{0,0127}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{0,0227}$
$t_{1/2} = 58,48 \text{min}$	$t_{1/2} = 27,77 \text{min}$	$t_{1/2} = 53 \text{min}$	$t_{1/2} = 34 \text{min}$	$t_{1/2} = 54,57 \text{min}$	$t_{1/2} = 30,53 \text{min}$		

Énergie d'activation

La constante de réaction à 2°C (T₁=275K) ----- K₁ = 0,855L.mol⁻¹min⁻¹
 25°C (T₂=298K) ----- K₂ = 1,80L.mol⁻¹min⁻¹

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \dots \text{équation d'Arrhenius}$$

$$K_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$K_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right)} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_a}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)} \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}\right)$$

$$E_a = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} \Rightarrow E_a = \frac{8,31 \times 275 \times 298}{275 - 298} \times \ln \frac{0,855}{1,80}$$

$$E_a = 22042,05710 \text{ KJ / mole}$$

En déduire le Facteur préexponentiel A

$$K_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow A = K_1 e^{+\frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow A = 0,855 e^{+\frac{22042,0570}{8,31 \times 275}} \Rightarrow A = 13209,6828 \text{ l / molmn}$$

Conclusion

- Ce TP nous a permis de comprendre la notion d'ordre courant au travers des résultats obtenus lors de l'expérience en utilisant des méthodes différentielles et intégrales
- La réaction est totale et élémentaire mais ici on n'a pas atteint la fin de la réaction sur la courbe donc on ne peut pas lire x_{max} sur la courbe.
- La Rx est une cinétique d'ordre 1 par rapport à [OH⁻] mais l'ordre globale est d'ordre 2
- Plus il y a d'ions dans la solution plus la conductimétrie σ_t augmente
- Les valeurs de σ_t sont comprise entre σ₀ de NaOH et σ_∞ de l'acétate de sodium, on peut dire que les ions de NaOH et ceux de l'ester se sont neutralisés pour enfin approcher la valeur de σ_∞ qui montre qu'il y a moins d'ions dans la solution qu'au début de la réaction
- Le calcul du temps de demi-réaction analytique et graphique se concorde

		2°C	25°C
Ordre 1	Analytiquement	t _{1/2} = 54,57 min	t _{1/2} = 30,53 min
Ordre 2		t _{1/2} = 58,48 min	t _{1/2} = 27,77 min
Graphiquement		t _{1/2} = 53 min	t _{1/2} = 34 min

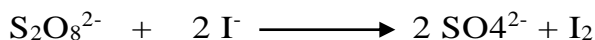
Temps (2°C) 275K=2°C		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Conductivité du mélange t σ_t Ester (0,02M) + NaOH (0,02M)		2,21	2,12	2,04	1,972	1,914	1,857	1,804	1,767	1,715	1,682	1,651	1,616
Conductivité initiale σ_0 (mS/cm)		2,44											
conductivité infini σ_∞ (mS/cm)		0,778											
$x = C_0 \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$		0,00276775	0,00385078	0,00481348	0,00563177	0,00632972	0,00701564	0,00765343	0,00809868	0,00872443	0,00912154	0,00949458	0,00991576
Ordre 1	$\ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} \right)$	0,14894963	0,21386066	0,27532393	0,33071268	0,38050838	0,43198701	0,48235395	0,51908264	0,57309369	0,60894762	0,64384142	0,68475887
Ordre 2	$\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty} \right)$	0,16061453	0,23845007	0,31695721	0,3919598	0,46302817	0,54031511	0,61988304	0,68048534	0,773746	0,83849558	0,90378007	0,98329356

Temps (25°C) 298K=25°C		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Conductivité du mélange t σ_t (mS/cm) Ester (0,02M) + NaOH (0,02M)		2,05	1,85	1,705	1,595	1,51	1,442	1,387	1,34	1,301	1,265	1,235	1,209
Conductivité initiale σ_0 (mS/cm)		2,21											
conductivité infini σ_∞ (mS/cm)		0,741											
$x = C_0 \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$		0,00217835	0,00490129	0,00687543	0,00837304	0,00953029	0,01045609	0,0112049	0,01184479	0,01237577	0,0128659	0,01327434	0,01362832
Ordre 1	$\ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} \right)$	0,11531841	0,28112319	0,42124588	0,54240598	0,64724621	0,73982929	0,82153767	0,89707558	0,96440039	1,03084549	1,08980166	1,14386888
Ordre 2	$\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_t - \sigma_\infty} \right)$	0,12223071	0,32461677	0,52385892	0,72014052	0,91027308	1,09557775	1,27399381	1,4524207	1,62321429	1,80343511	1,97368421	2,13888889

TP N° 4 : Étude de la vitesse d'oxydation des ions iodure par les ions persulfate par une méthode chimique

1. But de la manipulation

Le but de cette manipulation est d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction de KI par $S_2O_8K_2$ par une méthode chimique :



On se propose de déterminer l'ordre au cours du temps de la réaction considérée par rapport au persulfate. Pour cela, on va doser le diiode I_2 formé (ou *libéré*), au cours du temps lors de cette réaction. Le diiode I_2 intervient en tant qu'*oxydant* dans le couple d'oxydo-réduction I_2/I^- . Pour le doser, on le fait réagir sur le *réducteur* du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$. La réaction du dosage, considérée comme **totale**, est :

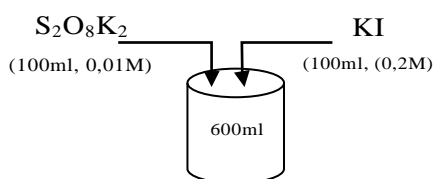


1^{ère} partie

Détermination de l'ordre de la réaction en fonction du temps

1) Mode opératoire du dosage :

Dans un bécher de 600ml on mélange une solution d'iodure de potassium KI (100ml, 0,2M) et une solution de peroxydisulfate de potassium $S_2O_8K_2$ (100ml, 0,01M) et on agite immédiatement pour homogénéiser la solution



- On déclenche le chronomètre au moment où on fait le mélange et, ensuite, à intervalles réguliers, on prélève un peu du mélange réactionnel. Agiter régulièrement pendant toute la manipulation. Noter la température (tableau suivant) :

Temps (min)	3	6	9	12	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
T (°C)															
V _{eq} (ml)															
C															

- Prélever, à la pipette 10ml du mélange réactionnel
- Les introduit dans un Erlenmeyer, avec (environ) 30ml d'eau glacée. Cette opération est faite dans le but de tremper et de diluer le mélange réactionnel, ce qui a pour effet de ralentir la vitesse d'évolution. Néanmoins, il faut opérer très vite dès qu'on a effectué la prise d'essai.
- Remplir, après l'avoir soigneusement rincée, la burette, avec la solution de thiosulfate de sodium $S_2O_3Na_2$ (0,01 mol/L). il est également recommandé de faire refroidir la solution de thiosulfate de sodium avant les dosages.
- Doser, en présence d'empois d'amidon, par $S_2O_3Na_2$ (0,01 mol/L).
- Entre chaque dosage, prendre soin d'ajuster la burette

Remarque importante :

le diiode étant de coloration brune et l'ion iodure I^- incolore, on observe progressivement la décoloration du mélange réactionnel au fur et à mesure de l'avancement du dosage. Pour mieux apprécier cette décoloration, on ajoute, lorsque le mélange devient jaune pâle, un peu de thiodène qui se colore en bleu en présence de diiode.

Résultats, compte-rendu de l'étude cinétique :

Partie I) :

- 1) Donner la formule développée de l'ion persulfate
- 2) Détailler le mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydoréduction
- 3) Tracer un tableau d'avancement pour la réaction dont vous avez étudié la cinétique.
- 4) Déduire le réactif limitant
- 5) Donner la relation entre nombre de mole des espèces dans la solution étudiée
- 6) Calculer la concentration initiale en persulfate et en iodure et à l'instant t
- 7) Montrer que la concentration persulfate suit la loi cinétique de la forme :

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k' [S_2O_8^{2-}]^n$$

Avec : k' est la constante de vitesse de la réaction et n est l'ordre de la réaction, t : temps

- 8) Comment appelle-on cette méthode et que permet-elle de déterminer ?
- 9) Déterminer l'ordre par rapport au persulfate par la méthode intégrale puis déterminer la constante de vitesse de cette réaction et l'ordre de la réaction globale
- 10) Déduire qualitativement l'ordre par rapport à l'iodure. Conclure
- 11) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction puis vérifier cette valeur analytiquement
- 12) Conclusion générale

2^{ème} partie

A- Détermination des ordres initiaux de la réaction

Soit la réaction considérée, admet un initiale par apport à chacun des réactifs

$$S_2O_8^{2-} + 2 I^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2.$$

Sa vitesse initiale V_0 doit varier avec les concentrations initiales $v = k_0 [S_2O_8^{2-}]_0^\alpha [I^-]_0^\beta$

α et β c'est des ordre partial par rapport au persulphate et à l'iodure. On détermine α et β en maintenant constante, respectivement, la concentration initiale de l'iodure et persulfate. Limités par le temps, les groupes ne feront que des déterminations grossières des ordres initiaux.

On ne détermine pas réellement des vitesses initiales, mais des vitesses moyennes entre 0 et 15 minutes jouent le rôle de vitesses initiales en premier et grossière approximation

1) Mode opératoire du dosage :

- **Détermination de β** (ordre partial par rapport au l'iode) (expérience1)
Préparer 3 Erlenmeyer contenant chacun 5ml de persulfate 0,01M, puis rajouter iodure I⁻. Compléter avec de l'eau distillée puis noter la température après 15min. Doser l'iode libéré. On ne détermine pas réellement des vitesses initiales, mais des vitesses moyennes entre 0 et 15 minutes jouent le role de vitesse initiales en premier et grossière approximation

	Persulfate S ₂ O ₈ ²⁻ (0,01M)	Iodure I ⁻ (0,2M)	H ₂ O (eau distillée)	(T°C)	Ve _q	[C]
1	5ml	1ml	20ml			
2	5ml	3ml	20ml			
3	5ml	10ml	20ml			

- **Détermination de α** (ordre partial par rapport au persulfate)
Préparer 3 Erlenmeyer contenant chacun 10ml de KI 0,2M. Compléter avec de l'eau distillée puis noter la température après 15min. Doser l'iode libéré.

	Persulfate S ₂ O ₈ ²⁻ (0,01M)	H ₂ O (eau distillée)	(T°C)	Ve _q	[C]
1	2ml	20ml			
2	5ml	20ml			
3	10ml	20ml			

A- Détermination rapide de l'énergie d'activation

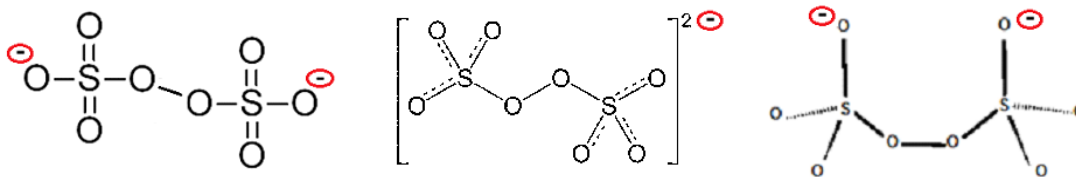
Comparer la vitesse moyenne entre 0 et 15 minutes de l'expérience I (à température ambiante T_a=25°C à la vitesse moyenne de l'expérience II (à température T_a=0°C (glace fondante)

* Laisser 15minutes dans la glace (glace fondante)

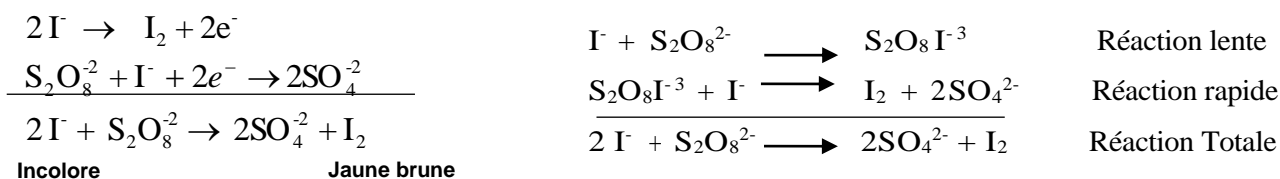
			Expérience I T _a =25°C	*Expérience II T _a =0°C
5ml	S ₂ O ₈ ²⁻ (0,01M)	Persulfate		
3ml	KI (0,2M)	Iodure		
12ml	H ₂ O	Eau Distillée		

Correction : TP N° 4 : Étude cinétique de l'oxydation de l'ion iodure par l'ion persulfate

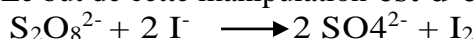
1- Donner la formule développée de l'ion persulfate (S₂O₈²⁻)



2- la cinétique de la réaction d'oxydoréduction de KI par S₂O₈K₂ par une méthode chimique



Le but de cette manipulation est d'étudier la cinétique de la Rx :



3- Tableau d'avancement en concentrations pour la réaction dont on a étudié la cinétique

Équation de la réaction		2 I ⁻	+	S ₂ O ₈ ²⁻	2 SO ₄ ²⁻	+	I ₂
État	Avancement (mol)	n(I ⁻)		n(S ₂ O ₈ ²⁻)	2n(S ₂ O ₈ ²⁻)		n(I ₂)
Initial (t = 0)	0	n(I ⁻)		n(S ₂ O ₈ ²⁻)	0		0
En cours (t)	x	n(I ⁻) - 2x		n(S ₂ O ₈ ²⁻) - x	2x		x
Final (t → ∞)	x _{max}	n(I ⁻) - 2x _{max}		n(S ₂ O ₈ ²⁻) - x _{max}	2 x _{max}		x _{max}

4- Réactif limitant

L'équation qui permet de déterminer x_{max} correspond au réactif limitant : le réactif limitant est constitué de x_{max} le plus petit : c'est les ions peroxydisulfate n(S₂O₈²⁻) = x_{max} = 0,001 mol

$$n(\text{I}^-) - 2x_{\text{max}} = 0 \implies C(\text{I}^-) \times V - 2x_{\text{max}} = 0 \implies 0,2 * 0,1 = 2x_{\text{max}} = 0 \implies x_{\text{max}} = 0,01 \text{ mol}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - x_{\text{max}} = 0 \implies C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \times V - x_{\text{max}} = 0 \implies 0,01 * 0,1 - x_{\text{max}} = 0 \implies x_{\text{max}} = 0,001 \text{ mol}$$

5- Donner la relation entre nombre de mole des espèces dans la solution étudiée

Dans le Bécher, on a mélangé 100 mL d'une solution de persulfate ($S_2O_8^{2-}$) à 0,01M avec 100 mL d'une solution d'iodure (I^-) à 0,2M : $2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ (I)

On dose ensuite rapidement le diiode formé par un volume $V_{dosé}=10\text{mL}$ d'une solution de thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) à 0,01M : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ (II)

D'après (I) et (II), on a :

$$n(I_2)_{\text{dosé dans (II)}} = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}}}{2} = n(I_2)_{\text{formé dans (I)}} = n(S_2O_8^{2-})_{\text{consommé dans (I)}}$$

6- Calculer la concentration initiale en persulfate et en iodure

Calcul la concentration initiale en persulfate ($S_2O_8^{2-}$):

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}(0)}{V_{\text{total}}} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_{\text{introduit}} \times V(S_2O_8^{2-})_{\text{introduit}}}{V(S_2O_8^{2-})_{\text{introduit}} + V(I^-)_{\text{introduit}}} = \frac{0,01 \times 100}{100 + 100} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [S_2O_8^{2-}]_0 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul la concentration initiale en iodure (I^-):

$$[I^-]_0 = \frac{n_{I^-}(0)}{V_{\text{total}}} = \frac{[I^-]_{\text{introduit}} \times V(I^-)_{\text{introduit}}}{V(S_2O_8^{2-})_{\text{introduit}} + V(I^-)_{\text{introduit}}} = \frac{0,2 \times 100}{100 + 100} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [I^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque :

L'iodure est donc le réactif en excès. C'est pourquoi nous avons pris soin de verser l'iodure dans le persulfate et non l'inverse, dans le but de ne pas perdre de matière.

Calculer la concentration en persulfate et en iodure à l'instant t

L'évolution de la concentration en persulfate ($S_2O_8^{2-}$) au cours du temps :

On prélève 10mL ($V_{dosé}$) du mélange réactionnel qu'on dose avec une solution de thiosulfate à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage utilisé est un dosage colorimétrique. Ici, la solution titrante est le thiosulfate et la solution à titrer est le mélange réactionnel (100mL d'iodure + 100mL de persulfate). Les prélèvements se font à l'instant t. A t, on a :

$$n(S_2O_8^{2-})_{\text{consommé dans (I)}} = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}}}{2}$$

$$[n(S_2O_8^{2-})_{\text{consommé dans (I)}}] \times V_{\text{dosé}} = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}} \times V_{\text{eq}}(t)}{2}$$

$$[n(S_2O_8^{2-})_{\text{consommé dans (I)}}] = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}} \times V_{\text{eq}}(t)}{2 \times V_{\text{dosé}}} = \frac{10^{-2} \times V_{\text{eq}}(t)}{2 \times 10 \times 10^{-3}} = 0,5 \times V_{\text{eq}}(t)$$

Donc la concentration en persulfate restante à l'instant t est de :

$$[(S_2O_8^{2-})_{(t)\text{restante}}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [S_2O_8^{2-}]_{\text{consommé}(t)} = 0,005 - 0,5 \times V_{\text{eq}(t)} \quad \text{avec } V_{\text{eq}(t)} \text{ en mL}$$

7) Montrer que la concentration persulfate suit la loi cinétique de la forme :

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k' [S_2O_8^{2-}]^n$$

Vitesse de la réaction

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = -\frac{d[I^{1-}]}{2dt} = +\frac{d[I_2]}{dt} = +\frac{d[SO_4^{2-}]}{2dt} \dots\dots\dots(1)$$

$$v = k [I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta \dots\dots\dots(1)$$

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k [I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta$$

La vitesse d'apparition de $[I_2]$ est donc égale à la vitesse de disparition des ions $[S_2O_8^{2-}]$. Les **ions iodure étant en excès**, la vitesse de réaction peut s'écrire :

On pose $k' = k[I^-]^\alpha$ avec $\beta = n$

$$v = k' [S_2O_8^{2-}]^n$$

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k' [S_2O_8^{2-}]^n$$

8) Cette méthode s'appelle la méthode de la dégénérescence de l'ordre

9) Déterminer l'ordre par rapport au persulfate par la méthode intégrale puis déterminer la constante de vitesse de cette réaction et l'ordre de la réaction globale

Loi de vitesse :

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k [I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta = k' [S_2O_8^{2-}]^n \quad \text{En séparant les variables}$$

$$\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^n} = -k' \times dt$$

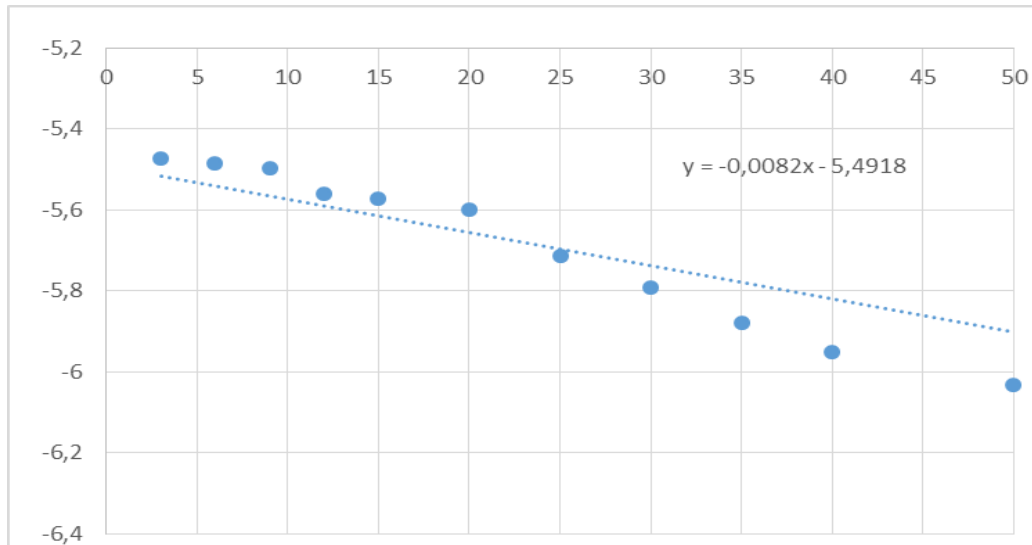
$$\int_{[S_2O_8^{2-}]_0}^{[S_2O_8^{2-}]_t} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^n} = -k' \int_0^t dt \quad \text{sachant que } \int_0^x \frac{1}{x} = \ln x - \ln 0$$

$$\ln[S_2O_8^{2-}]_t - \ln[S_2O_8^{2-}]_0 = -k' (t - 0) \quad \text{on a } \ln[S_2O_8^{2-}]_t - \ln[S_2O_8^{2-}]_0 = -k' t$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[S_2O_8^{2-}]_t}{[S_2O_8^{2-}]_0} = -k' t \quad \text{droite de Pente } = -k' \text{ et ordonnée à l'origine } \ln[S_2O_8^{2-}]_0$$

Nous obtenons une droite, ce qui nous permet d'affirmer que l'hypothèse que $n=1$ est valable.

La pente de cette droite = $-k' = -2,03 \times 10^{-2}$ $k' = 0,820 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ~~$k' = 2,03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$~~



9) Dédire qualitativement l'ordre d'iodure

$$[I^-]_0 = \frac{n_{I^-(0)}}{V_{total}} = \frac{[I^-]_{introduit} \times V(I^-)_{introduit}}{V(S_2O_8^{2-})_{introduit} + V(I^-)_{introduit}} = \frac{0,2 \times 100}{100 + 100} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

nous savons que $k' = k[I^-]^{\alpha}$ donc nous pouvons en déduire que :

$$k = \frac{k'}{[I^-]} = \frac{0,820 \times 10^{-2}}{0,1} \Rightarrow k = \frac{k'}{[I^-]} = 0,820 \times 10^{-1}$$

$$\Rightarrow k = 0,0820 \times 10^{-1} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1} \Rightarrow k = 0,203 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Selon l'unité on peut déduire qualitativement l'ordre par rapport à l'iodure est 2

Conclusion On peut dire que la Rx est élémentaire.

11) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction

Temps de demi-réaction (intégrale): ($t_{1/2}$ c.-à-d. au bout duquel a disparu la moitié du réactif $[S_2O_8^{2-}]_t$)

$$t = t_{1/2} \quad \text{donc} \quad [S_2O_8^{2-}]_t = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$$

On sait que la concentration initiale en persulfate ($S_2O_8^{2-}$):

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{n_{S_2O_8^{2-}(0)}}{V_{total}} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_{introduit} \times V(S_2O_8^{2-})_{introduit}}{V(S_2O_8^{2-})_{introduit} + V(I^-)_{introduit}} = \frac{0,01 \times 100}{100 + 100} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$\Rightarrow [S_2O_8^{2-}]_0 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

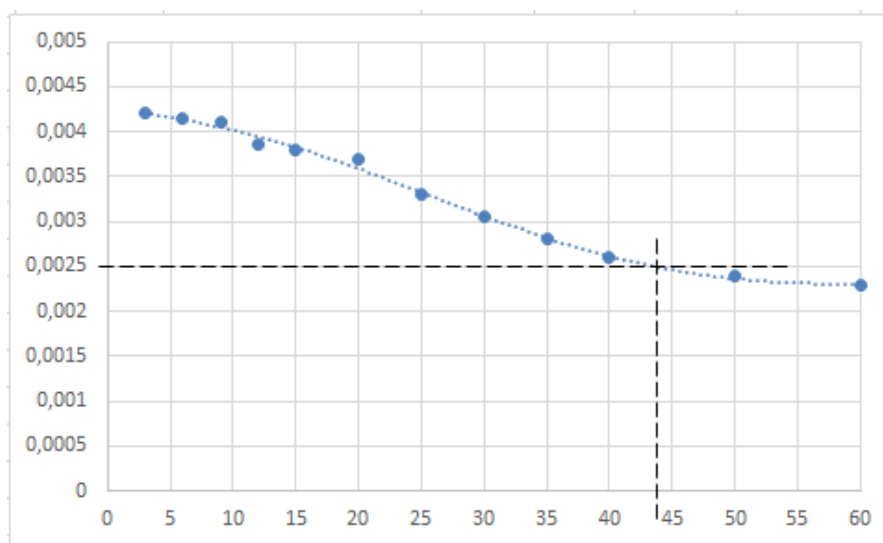
$$t = t_{1/2} \quad \text{donc} \quad [S_2O_8^{2-}]_t = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2} = \frac{0,005}{2} \quad \Rightarrow [S_2O_8^{2-}]_t = 0,0025 \text{ mol/L}$$

On trace le graphe $[S_2O_8^{2-}]_t = f(t)$ et on tire par extrapolation

La vitesse volumique de la réaction est proportionnelle à la pente de la tangente à la

courbe $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]_t}{dt}$ v est la pente de la tangente à la courbe $[S_2O_8^{2-}]_t = f(t)$



On voit qu'au fur à mesure du temps, cette pente diminue donc la vitesse diminue.

$$\text{Vérification analytiquement} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{0,820 \times 10^{-2}} \Rightarrow t_{1/2} = 84,51 \text{ min} \Rightarrow t_{1/2} = 34,13 \text{ min}$$

$t_{1/2}$ est indépendant de $[S_2O_8^{2-}]_0$, c'est une caractéristique d'une cinétique, on a pas trouvé la même valeur et ce à cause des erreurs de la manipulation

12) Conclusion

- Ce TP nous a permis de comprendre la notion d'ordre courant au travers des résultats obtenus lors de l'expérience notamment abordé la notion de vitesse de réaction dégénérescence. En utilisant des méthodes différentielles et intégrales
- La réaction est totale et élémentaire mais ici on n'a pas atteint la fin de la réaction sur la courbe donc on ne peut pas lire x_{max} sur la courbe.
- La solution, initialement incolore, devient petit à petit jaune, couleur du diiode, seule substance absorbante en lumière

Temps (mn)	3	6	9	12	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
T (°C)	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,4	20,5	20,6	20,8	21,1	21,2	21,2	21,2	21,2
V _{eq} (ml)	1,6	1,7	1,8	2,3	2,4	2,6	3,4	3,9	4,4	4,8	5,2	5,4	5,4	5,4	5,4
V _{eq} (L)	0,0016	0,0017	0,0018	0,0023	0,0024	0,0026	0,0034	0,0039	0,0044	0,0048	0,0052	0,0054	0,0054	0,0054	0,0054
[S ₂ O ₈ ²⁻] _r restante (t)	0,0042	0,00415	0,0041	0,00385	0,0038	0,0037	0,0033	0,0031	0,0028	0,0026	0,0024	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023
Ln[S ₂ O ₈ ²⁻] _r	- 5,47267	- 5,48460	- 5,49680	- 5,559682	- 5,57275	- 5,5994	- 5,71380	- 5,7926	- 5,87810	- 5,952240	- 6,03229	- 6,07485	- 6,07480	- 6,07485	- 6,074846

TP N° 5 : Étude cinétique de la réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure

I – But de la manipulation

Établir expérimentalement l'ordre partiel de la réaction relatif à l'eau oxygénée.

II – Produits

- 50mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium 1 mol/L à partir du sel cristallisé de masse molaire 248 g.mol⁻¹.
- Solution aqueuse d'eau oxygénée à 0,5 mol/L
- KI à 5%
- Solution d'acide sulfurique 1 M.

III – Mode opératoire

Dans un Erlenmeyer de 250 mL introduire, dans l'ordre indiqué, à l'aide d'une éprouvette :

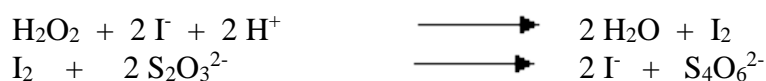
- ⇒ 10 ml de KI à 5%
- ⇒ 25 ml de H₂SO₄ à 1mol/L
- ⇒ 125 ml d'eau distillée
- ⇒ 10 gouttes d'empois d'amidon

- Verser dans Erlenmeyer 0,5 mL du thiosulfate qui se trouve dans la burette.
- Déclencher le chronomètre lorsque vous introduisez dans Erlenmeyer les 10 mL d'eau oxygénée pipetée.

Noter le temps t₁ au bout duquel apparaît la coloration.

Rajouter **aussitôt** 0,5 ml de thiosulfate. Noter le temps t₂ pour obtenir à nouveau la coloration. Continuer ainsi jusqu'à 8 ml de thiosulfate.

IV – Réactions simultanées



La seconde réaction est quasi-instantanée par rapport à la première.

V – Résultats

- 1) Quels sont les réactifs en excès ?
- 2) Quelle technique ici est utilisée pour déterminer la valeur de l'ordre partiel ?
- 3) Calculer les concentrations [H₂O₂]₀ au temps t₀ = 0 ainsi que [H₂O₂]_t aux temps t₁, t₂, ... Porter le logarithme du quotient de [H₂O₂]₀ par [H₂O₂]_t en fonction du temps t ; pour cela présenter les résultats des calculs sous forme de tableau.
- 4) La base du logarithme a-t-elle de l'importance ? Peut-on permettre à la température de varier pendant l'expérience ?
- 5) En déduire l'ordre partiel de la réaction relatif à H₂O₂.
- 6) Déterminer la valeur du temps de demi-réaction.

Correction - TP N° 5: Étude cinétique de la réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure (Suivi d'une réaction par titrage)

Objectifs

Le but du TP est de réaliser une étude cinétique d'une réaction réalisée par titrages successifs.

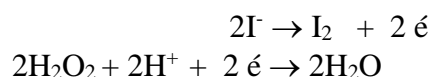
Observations

Quelques secondes après l'ajout du peroxyde d'hydrogène, une coloration jaune apparaît dans l'erlenmeyer. Cette coloration traduit la formation de diiode dans le mélange réactionnel. Quand on verse un millilitre de thiosulfate, la coloration disparaît et le mélange redevient incolore. En effet, les ions thiosulfate réagissent avec le diiode formée pour donner des ions iodure I⁻ incolores.

Lors de l'expérience deux réactions ont lieu :

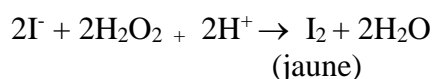
la réaction étudiée ; réaction lente :

couple: I₂/I⁻



couple: H₂O₂/H₂O

(les ions H⁺ sont fournis par l'acide sulfurique)



- la réaction de contrôle ; réaction rapide:

couple: S₄O₆²⁻ (ion tétrathionate)/S₂O₃²⁻ (ion thiosulfate) couple: I₂/I⁻

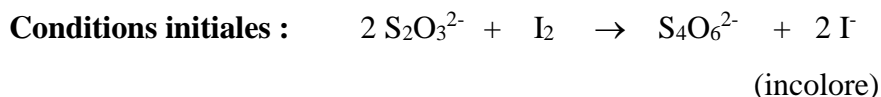
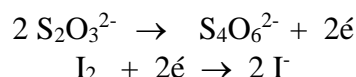


Tableau d'avancement de la réaction:

	Avancement	2I ⁻	+ H ₂ O ₂	+ 2H ⁺	→	I ₂	+ H ₂ O
initial	0	5x10 ⁻³	10 ⁻³	excès		0	excès
intermédiaireir	X	5x10 ⁻³ - 2 X	10 ⁻³ - X	excès		X	excès
final	X _{max} = 10 ⁻³	3x10 ⁻³	0	excès		10 ⁻³	excès

Réactif limitant : H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène)

Quantité de matière de I₂:

D'après la réaction : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

Pour 1 mol de thiosulfate réagit avec la moitié (0,5 mol) de I₂

Dans 1 mL de thiosulfate il y a $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10^{-3} \times 0,1 = 10^{-4}$ mol de thiosulfate

Donc 1mL de thiosulfate réagit avec :

de diiode pour donner 10^{-4} mol d'ions iodure qui redonneront (en réagissant avec les ions thiosulfate) 5×10^{-5} mol de diiode et ainsi de suite.

À chaque étape, la quantité de diiode formée s'ajoute donc à celle déjà formée.

$$n(\text{I}^-) = C(\text{I}^-) \times V(\text{I}^-)$$

$$n(\text{I}^-) = 50 \times 10^{-3} \times 0,1$$

$$n(\text{I}^-) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = C(\text{H}_2\text{O}) \times V(\text{H}_2\text{O})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 10 \times 10^{-3} \times 0,1$$

$$n(\text{I}^-) = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{1}{2} (n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})) = \frac{1}{2} \times 10^{-4} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Le tableau suivant donne les résultats de la manipulation :

instant	temps	n (I ₂) (mol)	V (mL)	[I ₂] (mol/L)
t ₀	0s	0	100	0
t ₁	17s	5x10 ⁻⁵	101	5,0x10 ⁻⁴
t ₂	32s	2x5x10 ⁻⁵	102	9,8x10 ⁻⁴
t ₃	47s	3x5x10 ⁻⁵	103	1,5x10 ⁻³
t ₄	1min05s	4x5x10 ⁻⁵	104	1,9x10 ⁻³
t ₅	1min26s	5x5x10 ⁻⁵	105	2,4x10 ⁻³
t ₆	1min46s	6x5x10 ⁻⁵	106	2,8x10 ⁻³
t ₇	2min10s	7x5x10 ⁻⁵	107	3,3x10 ⁻³
t ₈	2min35	8x5x10 ⁻⁵	108	3,8x10 ⁻³
t ₉	3min07s	9x5x10 ⁻⁵	109	4,1x10 ⁻³
t ₁₀	3min38s	10x5x10 ⁻⁵	110	4,5x10 ⁻³
t ₁₁	4min12s	11x5x10 ⁻⁵	111	5,0x10 ⁻³
t ₁₂	4min53s	12x5x10 ⁻⁵	112	5,3x10 ⁻³
t ₁₃	5min39s	13x5x10 ⁻⁵	113	5,8x10 ⁻³
t ₁₄	6min31s	14x5x10 ⁻⁵	114	6,1x10 ⁻³
t ₁₅	7min31s	15x5x10 ⁻⁵	115	6,5x10 ⁻³
t ₁₆	9min	16x5x10 ⁻⁵	116	6,9x10 ⁻³
t ₁₇	10min03s	17x5x10 ⁻⁵	117	7,2x10 ⁻³
t ₁₈	12min45s	18x5x10 ⁻⁵	118	7,6x10 ⁻³
t ₁₉	16min37s	19x5x10 ⁻⁵	119	8,0x10 ⁻³
t ₂₀	26min	20x5x10 ⁻⁵	120	8,3x10 ⁻³

On obtient à partir de ces données la courbe annexe représentant la concentration de I₂ en fonction du temps. La concentration en I₂ étant proportionnelle à la quantité de matière de I₂, cette courbe [I₂]=f(t) va nous permettre de suivre la vitesse de la réaction.

Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant (ici le peroxyde d'hydrogène H₂O₂) a été consommé. Autrement dit, lorsque l'avancement de la réaction a atteint la moitié de l'avancement maximal.

- Calcul du temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

$$X_{1/2} = \frac{X_{max}}{2} = \frac{10^{-3}}{2} \Rightarrow n_{I_2} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$X_{1/2} = n_{I_2} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{I_2} = 2 \times 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

à t_{10} :

$$n_{I_2} = 10 \times 5 \times 10^{-5} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Donc $t_{1/2}$ ($t_{10} = 3 \text{ min } 38 \text{ s}$)

La vitesse volumique d'une réaction est donnée par la relation $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

avec

v vitesse volumique s'exprime en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

V le volume de la solution en L et

$\frac{dx}{dt}$ dérivée de l'avancement par rapport au temps

On considère que le volume est constant (puisqu'on n'ajoute que 1 mL à chaque fois) et $x = n_{I_2}$ on a alors:

$$v = \frac{x}{V} \times \frac{d}{dt} \Rightarrow v = \frac{n_{I_2}}{V} \times \frac{d}{dt} \Rightarrow v = \frac{d[I_2]}{dt}$$

v est considérée comme le coefficient directeur de la tangente à la courbe en un point

graphiquement :

$$\text{à } t_0 \rightarrow v_0 = 1,9 \text{ mmol/L/min} \quad \text{soit } 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol/L/s}$$

$$\text{à } t_{1/2} = t_{10} \rightarrow v_{1/2} = 0,9 \text{ mmol/L/min} \quad \text{soit } 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L/s}$$

$$\text{à } t_{20} \rightarrow v_{20} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ mmol/L/min} \quad \text{soit } 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L/s} \approx 0$$

Conclusion

On peut conclure que à t_{20} la vitesse est nulle donc, on peut dire que la réaction est finie. Il ne reste donc plus de peroxyde d'hydrogène dans l'erlenmeyer. En effet, à t_{20} , il y a $20 \times 5 \times 10^{-5} = 10^{-3}$ mol de I_2 qui se sont formées. Or, d'après le tableau d'avancement, la quantité de matière de I_2 maximale est 10^{-3} mol donc la réaction est bien terminée.

De plus, on observe que la vitesse de la réaction décroît, cela est dû au fait que la concentration en peroxyde d'hydrogène diminue au cours de la réaction ce qui fait que la réaction devient de plus en plus lente. Cela permet de mettre en évidence un facteur cinétique : la concentration. En effet, la vitesse de la réaction dépend de la concentration des réactifs. Plus la concentration des réactifs est faible et plus la réaction est lente.