

CH1 - Substitution nucléophile



$$v = k [RBr]^2 [HO^-]^2 \quad \alpha? \beta? k?$$

1/ Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  : durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final.

2/  $A = B$ , ordre apparent 2.

$$v = k[A]^2 \text{ et, par def } v = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \boxed{\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2}$$

si  $\alpha = 0$  :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \Rightarrow [A](t) = [A]_0 - kt$$

En supposant la réaction totale :  $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}}$

si  $\alpha = 1$  :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A](t)} d(\ln[A]) = - \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

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

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

indépendant de  $[A]_0$

si  $\alpha = 2$  :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A](t)} d\left(\frac{1}{[A]}\right) = - \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

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

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}}$$

inversement proportionnel à  $[A]_0$

3/  $[HO^-]_{0,1} = 1 \text{ mol L}^{-1}$   
 $[R_3N]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [HO^-] \gg [R_3N]_0$  dégenérescence de l'ordre!

$\Rightarrow \forall t, [HO^-](t) \approx [HO^-]_0$

$\Rightarrow v = k_{app,1} [R_3N]^2$  avec  $k_{app,1} = k [HO^-]_{0,1}^2$

Tableau de mesure:

|                      |      |     |     |     |     |
|----------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| t (min)              | 0    | 10  | 20  | 30  | 40  |
| $10^3 \times [R_3N]$ | 10,0 | 5,0 | 2,5 | 1,2 | 0,6 |

Annotations: +10 min intervals between 0-10, 10-20, 20-30, 30-40. Halving of concentration from 10 to 5, 5 to 2.5, 2.5 to 1.2, 1.2 to 0.6.

$t_{1/2} = 10 \text{ min}$  indépendamment de  $[R_3N]_0$ !  
 or pour  $\alpha=1, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app,1}}$

$\Rightarrow$  la réaction est d'ordre 1 avec  $k_{app,1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

A.N.:  $k_{app,1} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

4/  $[R_3N]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$   
 $[HO^-]_{0,2} = 0,50 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [HO^-]_0 \gg [R_3N]_0$  : dégenérescence de l'ordre.

$\Rightarrow \forall t, [HO^-](t) \approx [HO^-]_0$

$\Rightarrow v = k_{app,2} [R_3N]^1$  avec  $k_{app,2} = k [HO^-]_{0,2}^2$

Mesures:

|               |      |     |     |     |     |
|---------------|------|-----|-----|-----|-----|
| t (min)       | 0    | 10  | 20  | 30  | 40  |
| $10^3 [R_3N]$ | 10,0 | 7,1 | 5,0 | 3,5 | 2,5 |

Annotations: +20 min intervals between 0-20, 20-40. Halving of concentration from 10 to 5, 5 to 2.5.

$t_{1/2} = 20 \text{ min}$  indépendamment de  $[R_3N]_0$   
 $\Rightarrow \alpha = 1$  et  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app,2}}$

Donc la réaction est d'ordre 1 avec :  $k_{app,2} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

A.N.  $k_{app,2} = 5,58 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

5/  $\begin{cases} k_{app,1} = k [HO^-]_{0,1} & (1) \\ k_{app,2} = k [HO^-]_{0,2}^2 & (2) \end{cases}$

$(2)/(1) \Rightarrow \left( \frac{[HO^-]_{0,2}}{[HO^-]_{0,1}} \right)^2 = \frac{k_{app,2}}{k_{app,1}} \Rightarrow 2^2 = 2 \Rightarrow \boxed{\beta = 1}$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à  $HO^-$  d'où:

$v = k [HO^-] [R_3N]$

k?

$k_{app,1} = k \times [HO^-]_{0,1} \Rightarrow k = \frac{k_{app,1}}{[HO^-]}$

A.N.:  $k = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

car réaction d'ordre 2!

# CH2 - Suivre pH-métrique de la cinétique d'une réaction



| t (ms) | 0    | 5    | 11   | 18    | 25   |
|--------|------|------|------|-------|------|
| pH     | 11,7 | 11,5 | 11,3 | 11,05 | 10,8 |

$$1/ K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]}{(\text{C}^\circ)^2} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e \times (\text{C}^\circ)^2}{[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{eq}}}$$

$$\text{ou } \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{C}^\circ}\right) = -\log\left(\frac{K_e \text{C}^\circ}{[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{eq}}}\right) = \text{p}K_e + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{\text{C}^\circ}\right)$$

2/ Lien entre le pH et t suivant l'ordre de la réaction:

$$d=0 : -\frac{1}{8} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]}{dt} = k \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_4^{2-}] = -8kt + [\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_0$$

$$\Rightarrow \text{p}K_e + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]}{\text{C}^\circ}\right) = \text{p}K_e + \log\left(\frac{-8kt + [\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_0}{\text{C}^\circ}\right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{-8kt + [\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_0}{\text{C}^\circ}\right)$$

Incompatible avec le graphique  
pH = f(t) - 8kt

$$d=1 : -\frac{1}{8} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}] \Rightarrow \log([\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]) = \log([\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_0) - 8kt$$

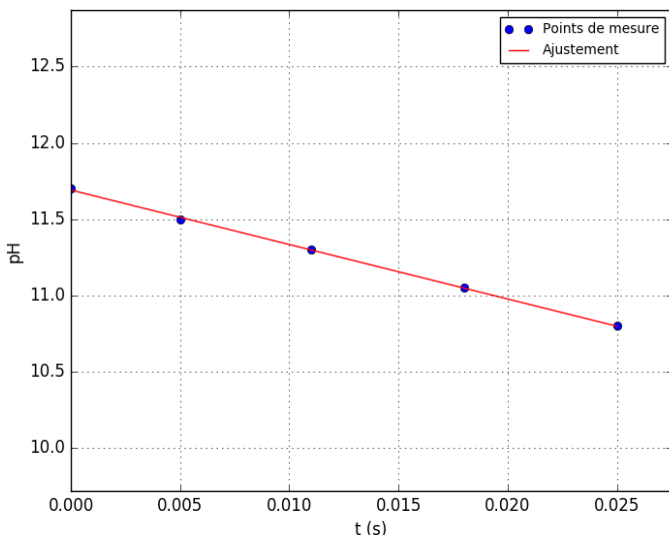
$$\Rightarrow \underbrace{\log([\text{H}_2\text{O}_4^{2-}])}_{\ln 10} = \underbrace{\log([\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_0)}_{\ln 10} - \underbrace{8kt}_{\ln 10}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_e + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]}{\text{C}^\circ}\right) = \text{p}K_e + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_0}{\text{C}^\circ}\right) - \frac{8kt}{\ln 10}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \underbrace{\text{p}K_e + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_4^{2-}]_0}{\text{C}^\circ}\right)}_b - \underbrace{\frac{8kt}{\ln 10}}_a$$

fonction linéaire de temps

comme le montre le graphique.



la pente donne la valeur de k:

$$a \approx \frac{11,7 - 10,8}{0,025} \approx 36 \text{ s}^{-1}$$

$$a = 8k / \ln 10$$

$$\text{donc } k = 10,4 \text{ s}^{-1}$$

# CH3 - Saponification



$n_1 = 10^{-2} \text{ mol}$   
 de  $RCOOR'$   
 $n_2 = 10^{-2} \text{ mol}$   
 de  $HO^-$

$\Sigma, \theta = 27^\circ C$   
 $V = 1L$

$$\begin{aligned}
 \text{à } t = \tau = 2h, \quad n_{HO^-}(\tau) &= \frac{n_{HO^-}(t=0)}{4} \\
 &= \frac{n_2}{4}
 \end{aligned}$$

1/ On suppose que la loi cinétique s'écrit :

$$v = k[RCOOR'][HO^-]$$

Déterminons  $x = [R'OH] = f(t)$  où  $x$  est l'avancement volumique

Equation différentielle vérifiée par  $x(t)$  :

- par def  $v = \frac{dx}{dt}$

- par hypothèse :  $v = k[RCOOR'][HO^-]$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k[RCOOR'][HO^-]$$

$[RCOOR'] = f(x)$ ?  $[HO^-] = g(x)$ ?  $\rightarrow$  Tableau d'avancement :

|                       |                       |                   |     |                 |  |
|-----------------------|-----------------------|-------------------|-----|-----------------|--|
| $RCOOR' + HO^-$       |                       | $= RCOO^- + R'OH$ |     | } $\Rightarrow$ | $[RCOOR'] = C_1 - x$<br>$[HO^-] = C_2 - x$ |
| $C_1 = \frac{n_1}{V}$ | $C_2 = \frac{n_2}{V}$ | 0                 | 0   |                 |  |
| $C_1 - x$             | $C_2 - x$             | $x$               | $x$ |                 |  |

L'équation différentielle se réécrit :

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k(C_1 - x)(C_2 - x)} \quad \text{à résoudre.}$$

Ici  $C_1 = C_2 = C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(C - x)^2$   
 $\Rightarrow \frac{dx}{(C - x)^2} = k dt \Rightarrow \int_0^{x(t)} \frac{dx}{(C - x)^2} = \int_0^t k dt \Rightarrow \left[ \frac{1}{C - x} \right]_0^{x(t)} = kxt$

$$\Rightarrow \frac{1}{C - x} - \frac{1}{C} = kt \Rightarrow C - x = \frac{1}{\frac{1}{C} + kt} \Rightarrow x = C - \frac{1}{\frac{1}{C} + kt}$$

$$\Rightarrow \boxed{x = C \left( 1 - \frac{1}{1 + kCt} \right)}$$

e) k ?

à t = τ = 2h, c - x(2) =  $\frac{c}{4}$  ⇒  $x(2) = \frac{3c}{4}$

Sont  $c(1 - \frac{1}{1+kcz}) = \frac{3c}{4}$  ⇒  $\frac{1}{1+kcz} = \frac{1}{4}$  ⇒ kcz = 3  
 ⇒  $k = \frac{3}{cz}$

A.N.:  $k = \frac{3}{10^2 \times 2 \times 3600} = 4,16 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

t<sub>1/2</sub> ?

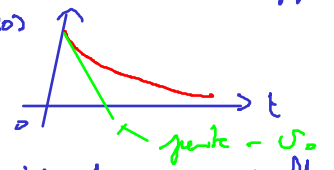
Réaction d'ordre 2:  $t_{1/2} = \frac{1}{kE_0} = \frac{1}{kc} \Rightarrow t_{1/2} = 40 \text{ min}$

CH4 - Décomposition du DNSO

DNSO = produits de décomposition

Loi cinétique:  $v_0 = k[\text{DNSO}]^2$  On cherche a et k.

1/ Mesure de v<sub>0</sub>: opposé de la pente à l'origine de la courbe [DNSO] = f(t)

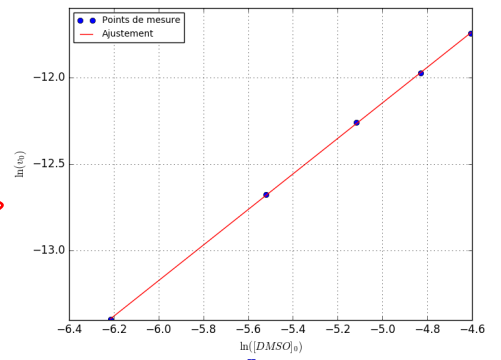


2/ La méthode différentielle permet de déterminer a et k sans faire d'hypothèse sur l'ordre de la réaction.

3/ Tableau:

| [DNSO]                 | ln([DNSO]) | v <sub>0</sub>          | ln(v <sub>0</sub> ) | graph |
|------------------------|------------|-------------------------|---------------------|-------|
| 2,0 × 10 <sup>-3</sup> | ⋮          | 2,52 × 10 <sup>-6</sup> | ⋮                   | →     |
| ⋮                      | ⋮          | ⋮                       | ⋮                   |       |
| ⋮                      | ⋮          | ⋮                       | ⋮                   |       |
| ⋮                      | ⋮          | ⋮                       | ⋮                   |       |

calculés par Régressi.

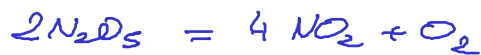


La régression linéaire est correcte: donc la réaction admet un ordre

Régression linéaire:  
 ln v<sub>0</sub> = a ln c<sub>0</sub> + b  
 avec  $\left\{ \begin{array}{l} a = 1,030 \pm 0,011 \\ b = -7,01 \pm 0,06 \end{array} \right.$

On en déduit  $a \approx 1$  La réaction est d'ordre 1  
 ⇒  $b = \ln k \Rightarrow k = e^b \Rightarrow k = 30 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$

# CH5 - Mesure de l'énergie d'activation



1/ Loi d'Arrhénius:

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

↑  
cte de vitesse

← énergie d'activation

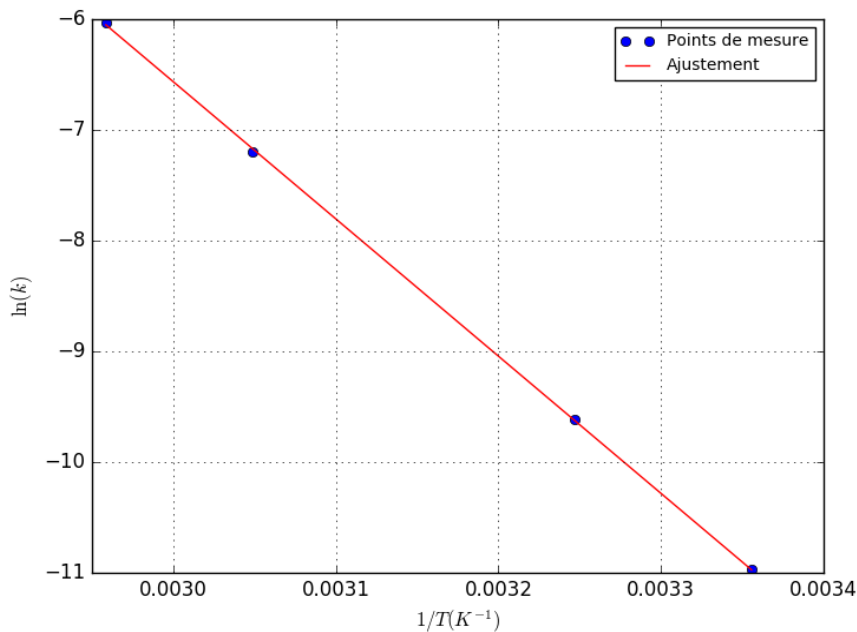
← température en Kelvin

2/ Détermination de  $E_a$  supposé cste.

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

$\ln k$  est une fct° affine de  $\frac{1}{T}$

On trace  $\ln k$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ : la pente est égale à  $-\frac{E_a}{R}$ : on en déduit  $E_a$



La régression linéaire donne:

$$\begin{cases} a = (-13,4 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ s} \\ b = 30,6 \pm 1,0 \text{ s} \end{cases}$$

D'où:  $E_a = -a \times R$

A.N.:  $E_a = (103 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$   
(ordre de grandeur ok ~ 100 kJ mol<sup>-1</sup>)  
et  $b = \ln A \Rightarrow A = e^b = 1,05 \times 10^{13}$

3/  $\theta = 30^\circ \text{C} \Leftrightarrow T = 303 \text{ K}$

$k(30^\circ \text{C}) = 3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$