Exercice 1

loi de vitesse : $v = k.[(CH_3)_3Br]^p$

Q1. Il y a dégénérescence de l'ordre car le second réactif est en très large excès par rapport à $(CH_3)_3Br$: l'eau est en effet le solvant (notation (aq)).

Q2 : si $p = 1 \Rightarrow v = \underbrace{-\frac{d[(CH_3)_3Br]}{dt}}_{\text{vitesse de disparition}} = k.[(CH_3)_3Br] \underset{\text{voir cours}}{\Longrightarrow} \boxed{[(CH_3)_3Br] = [(CH_3)_3Br]_0 . e^{-k.t}}$

Q3 : si $p = 2 \Rightarrow -\frac{d[(CH_3)_3Br]}{dt} = k.[(CH_3)_3Br]^2 \underset{\text{cours}}{\Longrightarrow} \boxed{\frac{1}{[(CH_3)_3Br]}(t) = \frac{1}{[(CH_3)_3Br]_0} + k.t}$

Q4 : (voir courbe Regressi) $\Rightarrow$ méthode intégrale :

- vérification de l'ordre 2 : on trace $\frac{1}{[(CH_3)_3Br]} = f(t) \rightarrow$ ce n'est pas une droite $\hookrightarrow p \neq 2$.
- vérification de l'ordre 1 : on trace $\ln([(CH_3)_3Br]) = f(t) \rightarrow$ c'est une droite ! $\hookrightarrow \boxed{p = 1}$

on modélise la droite obtenue :

$$\ln([(CH_3)_3Br]) = \underbrace{-5{,}53 \times 10^{-2}}_{-k} \times t - 2{,}30.$$

$\hookrightarrow k = 5{,}53 \times 10^{-2}\ h^{-1}$ (⚠ unité).

$\hookrightarrow \boxed{k = 1{,}54 \times 10^{-5}\ s^{-1}}$

Q5 : A $t = t_{1/2}$, on a $[(CH_3)_3Br](t_{1/2}) \underset{\uparrow\ Q2}{=} [(CH_3)_3Br]_0 . e^{-k.t_{1/2}} \underset{\uparrow\ \text{déf } t_{1/2}}{=} \frac{[(CH_3)_3Br]_0}{2}$

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

$\hookrightarrow k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{56 \times 60} = \underline{2{,}06 \times 10^{-4}\ s^{-1}}$

Q6 : Loi d'Arrhenius : $\boxed{k(T) = A . e^{-\frac{E_A}{RT}}}$

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = e^{\left(-\frac{E_A}{RT_1} - \frac{-E_A}{RT_2}\right)}$$

on applique ln()

$$\ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right) = -\frac{E_A}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_A = \frac{-R . \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \Rightarrow \text{AN} : \underline{E_A = 83\ kJ.mol^{-1}}$$

$T_1 = 25 + 273\ K$

$T_2 = 50 + 273\ K$

Exercice 2 :

Q1 : $\boxed{v = k.[Fe^{3+}]^p.[I^-]^q}$

Q2 : $v_0 = k.[Fe^{3+}]_0^p.[I^-]_0^q$

on applique ln() ↳ $\ln(v_0) = \underbrace{\ln(k) + q.\ln([I^-]_0)}_{A} + p.\ln([Fe^{3+}]_0)$

A (= c^{ste} car $[I^-]_0 = c^{ste}$ pour toutes les expériences)

↳ $\boxed{\ln(v_0) = A + p.\ln([Fe^{3+}]_0)}$

Q3 : On trace :

$\ln(v_0) = f([Fe^{3+}]_0)$ ⇒ la pente de la droite obtenue donne p

↳ $p = 0{,}998$ ⇒ $\boxed{p = 1}$ ordre 1.

(équation du modèle affine : $\ln(v_0) = 0{,}998.\ln([Fe^{3+}]_0) + 4{,}66$)

Q4. Puisque $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$, on peut supposer $[Fe^{3+}]_0 \simeq c^{ste}$

↳ on a une dégénérescence de l'ordre par rapport à Fe^{3+}.

Q5 $v = k'.[I^-]^2$ et $v_D(I^-) = -\frac{d[I^-](t)}{dt} = 2.v$ ← faire tableau d'avancement si besoin.

↳ $\boxed{-\frac{1}{2}.\frac{d[I^-]}{dt} = k'[I^-]^2}$

↳ $-\frac{1}{2}\frac{d[I^-]}{[I^-]^2} = k'.dt$

on intègre entre 0 et t ↳ $\frac{1}{[I^-]} - \frac{1}{[I^-]_0} = 2k'.t$ → $\boxed{\frac{1}{[I^-]} = \frac{1}{[I^-]_0} + 2k'.t}$

Q6 à $t = t_{1/2}$: $\frac{1}{[I^-]_0} = 2.k'.t_{1/2}$ → $\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{2.[I^-]_0.k'}}$

Q7 Le tracé de $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[I^-]_0}\right)$ donne bien une droite ⇒ l'ordre partiel $q = 2$ est confirmé

La pente de la droite vaut $\frac{1}{2k'}$ → $\boxed{k' = \frac{1}{0{,}0108 \times 2} = 46{,}3 \ mol^{-1}.L.s^{-1}}$

On sait que $k' = k.[Fe^{3+}]_0^1$

↳ $k = \frac{k'}{[Fe^{3+}]_0} = \frac{46{,}3}{0{,}1} = 463 \ mol^{-2}.L^2.s^{-1}$

(k' en $mol^{-1}.L.s^{-1}$)