

Ex 1 : encore des oxydes d'azote

- (R) n'est pas élémentaire car **sa molécularité m=4 est trop grande**. La probabilité qu'il y ait une collision entre 4 molécules au même instant est trop faible.
- IR : N_2O_2 et H_2O_2

On ne peut pas appliquer l'AEQS à N_2O_2 car il est rapidement formé et rapidement détruit (pré-équilibre rapide). L'AEQS est applicable aux IR difficilement formé et rapidement détruit.

- On applique l'AECD $v=v_2 = k_2[H_2][N_2O_2]$

L'équilibre (1) étant rapide $v_1=v_{-1}$ alors $[N_2O_2] = \frac{k_{-1}}{k_1}[NO]^2$

Alors $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [H_2][NO]^2$

- $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ soit $A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \times \exp\left(-\frac{E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}}{RT}\right)$ grâce à la loi d'Arrhénius.

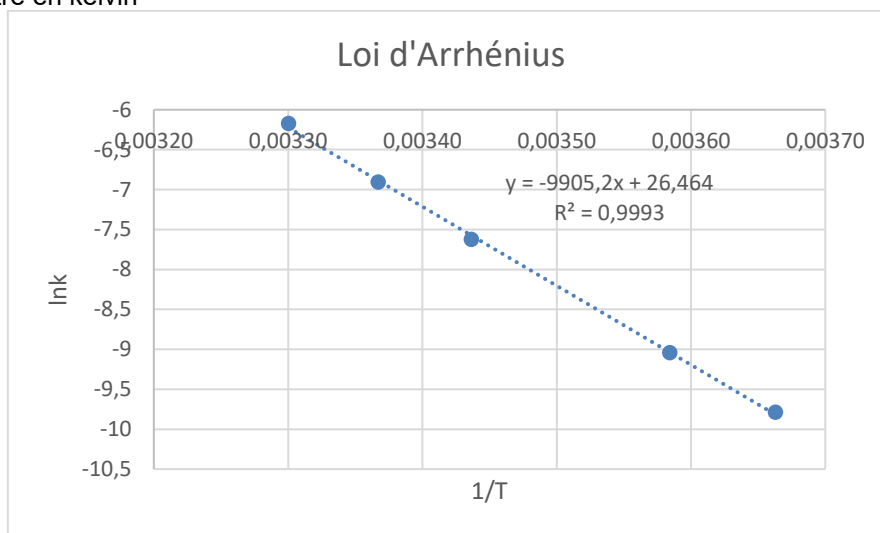
Alors par identification $E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}$

Ex 2 : Arrhénius

- L'unité de k indique la réaction est d'ordre 2
- D'après la loi d'Arrhénius : $k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Soit $\ln k = \ln A + \frac{1}{T} \times -\frac{E_a}{R}$, on trace donc $\ln k = f(1/T)$, $\ln A$ sera l'oo et $-E_a/R$ la pente

☹☹☹ T doit être en kelvin



D'où $E_a = -\text{pente} \times R = + 9.905 \cdot 10^3 \times 8.31 = \boxed{82.3 \text{ kJ/mol} = E_a}$

Et $A = \exp(\text{oo}) = \boxed{3.11 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A}$

Ex 3 : Réaction avec dégagement gazeux

☹☹☹ attention le volume varie !!! $v = \frac{1}{V} \frac{dn(O_2)}{dt} \neq \frac{d[O_2]}{dt}$

a) On est à T et P fixées et les gaz sont supposés parfaits alors $PV_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} RT$ et $V(O_2) = n(O_2)RT/P$

Faisons un tableau d'avancement **en mol** !!!

	$2 H_2O_2(aq) \rightarrow 2 H_2O(l) + O_2(g)$			$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
EI	n_0	0	0	n_0
EC	$n_0 - 2\xi$	2ξ	ξ	$n_0 - \xi$
EF	0	n_0	$n_0/2 = n(O_2)_\infty$	$n_0/2$

Alors $n(H_2O_2) = n_0 - 2\xi = n_0 - 2n(O_2) = 2(n(O_2)_\infty - n(O_2))$

Si on suppose un ordre 1 $v = k[H_2O_2] = 2k \frac{(n(O_2)_\infty - n(O_2))}{V} = \frac{1}{V} \frac{dn(O_2)}{dt}$

A l'aide de la loi des GP on arrive à l'équa diff suivante $2k(V(O_2)_\infty - V(O_2)) = \frac{dV(O_2)}{dt}$

En intégrant, on trouve $\ln(V(O_2)_\infty - V(O_2)) = \ln(V(O_2)_\infty) - 2kt$ (1)

On propose donc de tracer $\ln(V(O_2)_\infty - V(O_2)) = f(t)$

On a bien une droite : **l'ordre 1 est confirmé**

- $2k = 0.0296 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k = 0.0148 \text{ min}^{-1}$

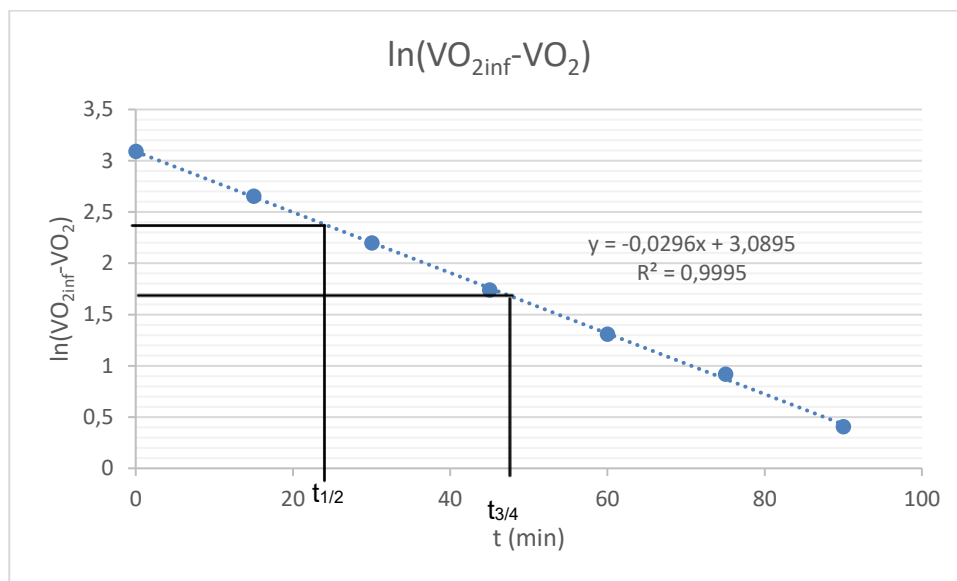
• Pour $t=1/2$, $\xi=n_0/4$ alors $V(O_2)_{t=1/2} = n_0 RT/(4P) = V(O_2)_\infty/2$

$\Rightarrow$ d'après (1) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = \boxed{23.4 \text{ min}}$ (en effet $\ln(V(O_2)_{\text{inf}} - V(O_2)_{t=1/2}) = \ln(V(O_2)_{\text{inf}}/2) = \ln(11) \approx 2.4$)

• Pour $t=1/2$, $\xi=3n_0/8$ alors $V(O_2)_{t=3/4} = 3n_0 RT/(8P) = V(O_2)_\infty 3/4$

⇒ d'après (1) $t_{3/4} = \frac{\ln 4}{2k} = 46.8 \text{ min}$ (en effet $\ln(\text{VO}_{2\text{inf}} - \text{VO}_{2,t_{3/4}}) = \ln(\text{VO}_{2\text{inf}}/4) = \ln(5.5) \approx 1.7$)

- On trouve $t_{3/4} = 2 \times t_{1/2}$



Ex 4 : Etude de la dissociation du chlorure de sulfuryle

1. $P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{t_{1/2}} = P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_0/2$

$P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_0$	2	1.5	1	0.75	0.5
$P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{t_{1/2}}$	1	0.75	0.50	0.375	0.25
$t_{1/2} \text{ (min)}$	35	35	35	35	35

Donc $t_{1/2}$ ne dépend pas de $P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_0$ cad de $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0$, on suppose donc un ordre 1.

On effet, si on suppose que V est constant $v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$

Alors $\ln([\text{SO}_2\text{Cl}_2]) = \ln([\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0) - kt$, et pour $t_{1/2}$ $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_{t_{1/2}} = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0/2$

Alors $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$ qui est indépendant de $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0$ et donc de $P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_0$

2. alors $k = \ln 2 / t_{1/2} = 1.98 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

3. On cherche la loi de vitesse suivie par SO_2Cl_2 cad $v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_3$

Appliquons l'AEQS à chaque IR :

- $\bullet \text{SO}_2\text{Cl} : v_1 + v_3 - v_2 - v_4 = 0$
- $\bullet \text{Cl}^\bullet : v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = 0$

Soit $v_1 = v_4$ cad $k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = k_4[\text{SO}_2\text{Cl}][\text{Cl}^\bullet]$ et $v_2 = v_3$ cad $k_2[\text{SO}_2\text{Cl}] = k_3[\text{Cl}^\bullet][\text{SO}_2\text{Cl}_2]$

Alors $k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] \times k_2[\text{SO}_2\text{Cl}] = k_4[\text{SO}_2\text{Cl}][\text{Cl}^\bullet] \times k_3[\text{Cl}^\bullet][\text{SO}_2\text{Cl}_2]$

Enfin $[\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}}$

Alors $v = k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2] = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} \right) [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$, on a bien une **cinétique d'ordre 1**.

4. si v_1 très faible alors $v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$

$k = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}$ soit $A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \sqrt{\frac{A_1 A_2 A_3}{A_4}} \times \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}(E_{a1} + E_{a2} + E_{a3} - E_{a4})}{RT}\right)$ grâce à la loi d'Arrhénius.

Alors par identification $E_a = \frac{1}{2}(E_{a1} + E_{a2} + E_{a3} - E_{a4})$

Ex 5 : Détermination d'ordres initiaux

A $[\text{NO}_2]_0$ constant, quand on multiplie par 4 la concentration (exp 2/ exp 1), la vitesse est multipliée par 16, on suppose donc un ordre 2 p/r à CO

A $[\text{CO}]_0$ constant, quand on multiplie par 2 la concentration (exp 3/ exp 1), la vitesse reste inchangée, on suppose donc un ordre 0 p/r à NO_2 .

La loi de vitesse serait alors $v = k[\text{CO}_2]^2$

Alors $k = \frac{v_{0,\text{exp}2} - v_{0,\text{exp}1}}{[\text{CO}]_{0,\text{exp}2}^2 - [\text{CO}]_{0,\text{exp}1}^2} = 0.5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} = k$

Rmq : ces expériences nous permettent seulement de déterminer les ordres initiaux. Cela ne garantit pas l'existence d'un ordre courant

Ex 6 :

A/

	$4 \text{ PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{ H}_2(\text{g})$			$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$	P
EI	n_0	0	0	n_0	$P_0 = n_0 RT/V$
E à t	$n_0 - 4\xi$	ξ	6ξ	$n_0 + 2\xi$	$P = (n_0 + 2\xi)RT/V$
EF	0	$n_0/4$	$6/4 \times n_0$	$1.5 n_0$	$P_\infty = 1.5 n_0 RT/V$

Or on a $v = -\frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = k[\text{PH}_3]$ soit en intégrant $\ln\left(\frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0}\right) = -kt$

Et $[\text{PH}_3] = \frac{(n_0 - 4\xi)}{V}$ et $P_0 = \frac{n_0}{V} RT$ et $P = \frac{(n_0 + 2\xi)}{V} RT \Rightarrow \text{Et } \xi = \frac{PV}{2RT} - \frac{n_0}{2}$

Alors $[\text{PH}_3] = \frac{(n_0 - 4 \frac{P - P_0}{2RT} V)}{V} = \frac{(n_0 - 4(\frac{PV}{2RT} - \frac{n_0}{2}))}{V} = \frac{(3n_0 - \frac{2PV}{RT})}{V} = \frac{(3P_0 - 2P)}{RT}$ et $[\text{PH}_3]_0 = \frac{P_0}{RT}$

On trouve $\ln\left(\frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0}\right) = \ln\left(\frac{(3P_0 - 2P)}{P_0}\right) = -kt$

On propose de tracer $\ln\left(\frac{(3P_0 - 2P)}{P_0}\right) = f(t)$, fonction linéaire qui aura -k comme pente

Ou $\ln((3P_0 - 2P)) = f(t)$, fonction affine qui aura -k comme pente et $\ln(P_0)$ comme oo.

B/

	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad \quad \text{Na}^+$					σ
EI	C_0	C_0	0	0	C_0	$\sigma_0 = C_0(\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$
E à t	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	x	C_0	$\sigma = (C_0 - x)\lambda_{\text{HO}^-} + x\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + C_0\lambda_{\text{Na}^+}$ $\sigma = C_0(\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) + x(\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-})$
EF	0	0	C_0	C_0	C_0	$\sigma_\infty = C_0(\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$

Or on a $v = -\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k[\text{HO}^-]^2$ soit en intégrant $\frac{1}{[\text{HO}^-]} = \frac{1}{C_0} + kt$

Or $[\text{HO}^-] = C_0 - x$ et $\sigma = C_0(\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) + x(\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) = \sigma_0 + x \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{C_0} \Rightarrow x = C_0 \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$

Alors $[\text{HO}^-] = C_0 - x = C_0 \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}$

Alors $\frac{1}{C_0} \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} = \frac{1}{C_0} + kt$, soit $\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} = 1 + C_0 kt$

On propose de tracer $\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} = f(t)$, fonction affine de pente $k \times C_0$ et d'oo 1.

(ou $\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} = f(t)$, fonction linéaire de pente kC_0)