**Ex 0 :**

a) Vrai : 3 bosses : 3 étapes
b) Faux : les minima (exceptés les réactifs et les produits) sont des intermédiaires réactionnels, ici on a un maximum (donc un ET)
c) Vrai : cf. b)
d) Vrai : les maxima sont des états de transitions ou complexe activés
e) Vrai : elle possède la plus grande Ea
f) Faux : l'AEQS n'est applicable aux IR qui sont difficilement formés et rapidement détruits :
   - Pas d'AEQS à A qui n'est pas un IR !!!
   - Pas d'AEQS à B qui est rapidement formé et rapidement détruit

Rmq : l'AEQS est applicable à D

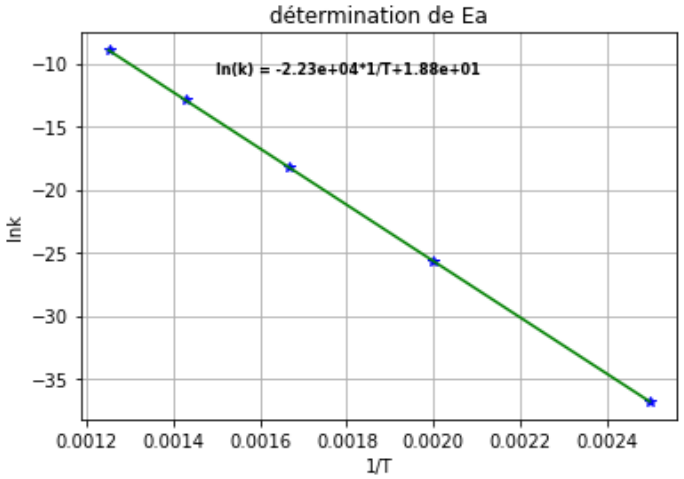
g) Vrai : Ea1 et Ea-1 sont assez faibles, on peut donc considérer ses 2 étapes comme rapides : l'équilibre 1 sera donc vite atteint
h) Vrai Ea-2 est très grande, on peut donc considérer que l'étape 2 n'est pas réversible
i) Faux : puisque R→P se décompose en 3 étapes élémentaires

**Ex 1 : inspiré de Pt 2024**

| **Q1.** | 4 $PH_{3(g)}$ | = | $P_4$ | + | 6 $H_{2(g)}$ | $n_{totgaz}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| EI | $n_0$ | | 0 | | 0 | $n_0$ |
| EF | $n_0$ - 4ξ | | ξ | | 6 ξ | $n_0$ + 2ξ |

$n(PH_3) = n_0 - 4\xi = 3n_0 - 2\times(n_0 - 2\xi) = 3n_0 - 2\times n_{totgaz}$
grâce à la loi des GP ⇒ $\boldsymbol{P_{PH_3} = 3P_0 - 2P}$
<u>autre dém</u> : on isole ξ dans $n_{totgaz}$ que l'on réinjecte dans $n(PH_3)$
$\xi = (n_{totgaz} - n_0)/2$ et $n(PH_3) = n_0 - 4\xi = n_0 - 4(n_{totgaz} - n_0)/2 = 3n_0 - 2\times n_{totgaz}$

**Q2.** $C_{PH_3} = \frac{n_{PH_3}}{V} = \frac{P_{PH_3}}{RT} = \frac{\mathbf{3P_0 - 2P}}{RT}$
**Q3.** Si on admet un ordre 1 p/r à $PH_3$, alors :
$v = -\frac{1}{4}\frac{dC_{PH_3}}{dt} = kC_{PH_3}$ et en intégrant entre t=0 et t : $lnC_{PH_3} = lnC_0 - 4kt$
Or d'après la figure 2 : $lnC_{PH_3} = f(t)$ est une droite, l'ordre 1 est confirmé
**Q4.** k=-pente/4 = - -5.05 $10^{-4}$/4 =**1.26 $10^{-4}$ $s^{-1}$=k** 💣💣💣aux unités
**Q5.** On cherche $\tau_{90\%}$, cad le temps où il ne reste plus que <u>10% du réactif</u> cad <u>0.1×$C_0$</u> : $\ln(0.1 \times C_0) = lnC_0 - 4k\tau_{90\%}$
$\Rightarrow \boldsymbol{\tau_{90\%} = -\frac{\ln(0.1)}{4k} = 4.56\ 10^3 s}$
Q6. On fait une régression linéaire en ajoutant le point (T=800K ; k=1.26 $10^{-4}s^{-1}$)
D'après la loi d'Arrhénius : $k = A \times exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$, on trace donc $lnk = f\left(\frac{1}{T}\right)$
Car $lnk = lnA + \frac{1}{T} \times -\frac{Ea}{R} \Rightarrow$ la pente de la droite vaudra $-\frac{Ea}{R}$




Donc Ea = - -2.23 $10^4$×8.314 = 1.85 $10^5$ J/mol = 185 kJ/mol

**Ex 2 :**
1/ Ah les maths…
$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$, on sépare les variables puis on intègre entre t=0 et t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha kt$$

On sépare le cas p=1 et les autres :

- **<u>Si p=1</u>** alors $\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha kt$

Et $t_{1/2}$ est défini par $\ln[A]_0/2 = \ln[A]_0 - \alpha kt_{1/2} \Rightarrow$ **$t_{1/2} = \ln 2/\alpha k$=constante**

- Si p≠1, alors $\left[-\frac{1}{p-1}\frac{1}{[A]^{p-1}}\right]_{[A]_0}^{[A]} = -\frac{1}{p-1}\left(\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0{}^{p-1}}\right) = -\alpha kt$

Et $t_{1/2}$ est défini par $-\frac{1}{p-1}\left(\frac{2^{p-1}}{[A]_0{}^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0{}^{p-1}}\right) = -\alpha kt_{1/2}$
Soit $\left(\frac{2^{p-1}-1}{[A]_0{}^{p-1}}\right) = (p-1)\alpha kt_{1/2}$
Alors $t_{1/2} \times [A]_0{}^{p-1} = \frac{(p-1)}{2^{p-1}-1}\alpha k = constante$

Ce que vous avez appris en SUP :

| ordre | 0 | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| $t_{1/2}$ | $\frac{C_0}{2\alpha k}$ | $\frac{ln2}{\alpha k}$ | $\frac{\alpha k}{C_0}$ |

- Conclusion $\forall p\ \boldsymbol{t_{1/2} \times [A]_0^{p-1} = constante}$

2/ a- $2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$

b- exp 1 : on est dans le cas d'une dégénérescence de l'ordre p/r à $Fe^{3+}$ :

$v=k[Fe^{3+}]^q[Sn^{2+}]^p \approx k[Fe^{3+}]_0^q[Sn^{2+}]^p$

$\Rightarrow$ **$v= kapp\times[Sn^{2+}]^p$ avec $kapp= k[Fe^{3+}]_0^q$**

Or $t_{1/2}$, ne varie pas lorsque $[Sn^{2+}]_0$ varie, d'après la question 1/ **p=1**.

c- exp 2 : on est dans le cas de proportions stœchiométriques : $\frac{[Sn^{2+}]}{1} = \frac{[Fe^{3+}]}{2}$

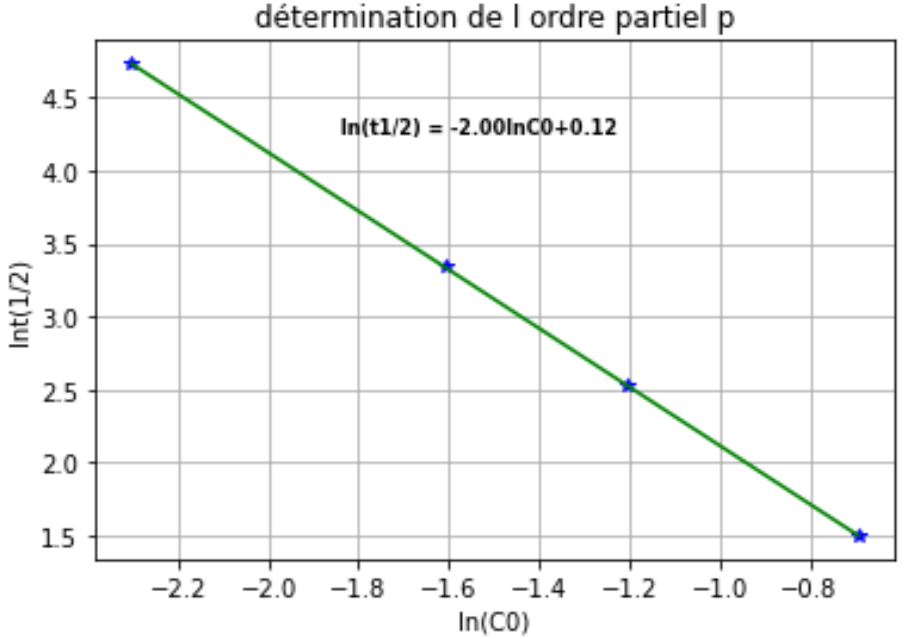
$v=k[Fe^{3+}]^q[Sn^{2+}]^p = k\times 2^q\times[Sn^{2+}]^{p+q} = v$

$\Rightarrow$ **$v= kapp'\times[Sn^{2+}]^{p+q}$ avec $kapp'= k\times 2^q$**

On utilise la question 1 : $t_{1/2} \times [A]_0^{p+q-1} = constante$

Donc $ln(t_{1/2}) = (1-(p+q))\ln[A]_0 + \ln(constante)$

On trace donc $ln(t_{1/2}) = f(\ln[A]_0)$




Alors 1-(p+q)= - 2 $\Rightarrow$ p+q= 3

**Alors p= 1 et q=2 $\Rightarrow$ $v= k[Fe^{3+}]^2[Sn^{2+}]^1$**

**TD S-5corr**

**Ex 3**

1) Une réaction est dite bimoléculaire qd sa molécularité $m = 2$ ($m$ = $\Sigma$ coeff stoechio des REACTIFS), Cad qd le processus fait intervenir le choc entre 2 molécules du pt de vue microscopique

2) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

3) (I) $Hg \rightarrow Hg^*$
(2) $Hg^* + H_2 \rightarrow Hg + \underline{2H^\cdot}$ $v_2 = k_2 I_0$.
(3) $\underline{H^\cdot} + O_2 \rightarrow \underline{HO_2^\cdot}$
(4) $\underline{HO_2^\cdot} + H_2 \rightarrow \underline{2HO^\cdot} + \underline{H^\cdot}$
(5) $\underline{HO^\cdot} + H_2 \rightarrow H_2O + \underline{H^\cdot}$
(6) $\underline{H^\cdot} + \text{Paroi} \rightarrow \text{Hadonbé}$ $v_6 = k_6 [H^\cdot]$

$v = v_{ap}(H_2O) = v_5 = k_5 [HO^\cdot][H^\cdot]$

On applique l'AEQS à tous les IR :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{à } H^\cdot & \dfrac{d[H^\cdot]}{dt} = 0 = 2v_2 + v_4 + v_5 - v_3 - v_6 \\ \text{à } HO_2^\cdot & 0 = v_3 - v_4 \\ \text{à } HO^\cdot & 0 = 2v_4 - v_5 \end{array}\right\}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} v_5 = 2v_4 = 2v_3 \\ 2v_2 + v_5 - v_6 = 0 \text{ ou encore } 2v_2 + 2v_3 - v_6 = 0 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} v_5 = 2v_4 = 2v_3 \\ 2k_2 I_0 + 2k_3 [H^\cdot][O_2] - k_6 [H^\cdot] = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{[H^\cdot] = \frac{2k_2 I_0}{k_6 - 2k_3 [O_2]}}$$

d'où $v = v_5 = 2v_3 = 2k_3 [H^\cdot][O_2]$

soit $\boxed{v = \dfrac{4 k_3 k_2 I_0 [O_2]}{k_6 - 2k_3 [O_2]}}$

4) La loi de vitesse ne peut s'écrire $v = k_2 \prod [A_i]^{n_i}$
Donc cette réact° n'admet pas d'ordre.

5) Si $P_{O_2}$ faible cad $[O_2]$ faible. soit $2k_3 [O_2] \ll k_6$
alors $\boxed{v \simeq \dfrac{4 k_3 k_2}{k_6} I_0 [O_2]}$

Donc ordre global = 1 ; ordre partiel p/r à $O_2 = 1$ p/r à $H_2 = 0$.

6) En considérant que $k_i = A_i \exp(-E_{ai}/RT)$ d'après la loi d'Arrhénius.
Alors $k = A \exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right) = \dfrac{4 k_3 k_2 I_0}{k_6}$

$$= \frac{4 A_3 A_2 I_0}{A_6} \exp\left(-\frac{(E_{a_3} + E_{a_2} - E_{a_6})}{RT}\right)$$

Par identification $A = \dfrac{4 A_3 A_2 I_0}{A_6}$

et $\boxed{E_a = E_{a_3} + E_{a_2} - E_{a_6}}$

TD cinétique.

**Ex IV** : e3a PC 2004.

1a - Pour s'affranchir de l'absorbance du solvant pur, on l'introduit dans la cuve et on fait le "zero" en faisant "le blanc".
On donne alors à $A_S(\lambda)$ la valeur de 0. (ou $A_S = 0$)
Ainsi $A_\lambda$ (mesurée) $= (\varepsilon_a(\lambda) C_a + \varepsilon_b(\lambda) C_b) \times L$
$= A_{\text{soluté}} - A_{\text{solvant}}$.

1b -

| | $HgDZ_2b$ | $\rightleftharpoons$ | $HgDZ_2a$ |
|---|---|---|---|
| | | 1 | (R-1) |
| $E_I$ | $C_b(0)$ | | $C_a(0)$ |
| $E_F$ | $C_b(0) - \xi$ | | $C_a(0) + \xi$ |
| $C_F$ | $\xi$ | | $C_a(0) + C_b(0) = C_T$ |

!!! l'eq est imposé

irradiation

D'où $A_\lambda(t) = L\left[(C_b(0) - \xi)\varepsilon_b(\lambda) + (C_a(0) + \xi)\varepsilon_a(\lambda)\right]$
$A_{\lambda\infty} = [C_b(0) + C_a(0)]\,\varepsilon_b(\lambda) L$

Soit $A_\lambda(t) - A_{\lambda\infty} = L\left[\varepsilon_b(\lambda)(C_b(0) - \xi) + \varepsilon_a(\lambda)\left((C_a(0) + \xi) - (C_b(0) + C_a(0))\right)\right]$
$= L\left[(C_b(0) - \xi)\left[\varepsilon_b(\lambda) - \varepsilon_a(\lambda)\right]\right]$

$$A_\lambda(t) - A_{\lambda\infty} = L\left[\varepsilon_b(\lambda) - \varepsilon_a(\lambda)\right] C_b(t)$$

Rmq : on étudie la réaction inverse car qd on irradie on génère l'isomère b qui est instable et se décompose en isomère a

1c - On ne doit pas se placer aux pts isobestiques : pts d'intersect des courbes : $\lambda = 395$ et 530 nm. Car l'absorbance était la même pour les 2 espèces elle reste constante au cours du tps.

Pour augmenter la sensibilité et la précision des mesures on se place au maximum d'absorption d'une des espèces :
- 600 nm pour l'espèce b.
ou
- 484 nm pour l'espèce a.

1d - En présence d'irradiation $K_1 = \dfrac{[HgDZ_2b]}{[HgDZ_2a]} = \dfrac{1}{K_{-1}}$
$= \dfrac{C_b(0)}{C_a(0)} = \dfrac{C_T - C_a(0)}{C_a(0)}$

. or $\begin{cases} C_a(0) = A_{484nm,0} \,/\, \varepsilon_a(480)\ell \\ C_T = A_{484nm,\infty} \,/\, \varepsilon_a(480)\ell \end{cases}$

d'où $K_1 = \dfrac{C_T}{C_a(0)} - 1 = \dfrac{A_{484nm,\infty}}{A_{484nm,0}} - 1 = 2{,}68 = K_1$

2a - On suppose que la réact n'est que de la forme -1
et $v = -\dfrac{d[HgDZ_2b]}{dt} = k_{-1}[HgDZ_2b]$
$\Rightarrow$ equa diff à var séparable dont la solut° est

$$C_b(t) = C_b(0)\exp(-k_{-1}t)$$

a) d'après 1b) $C_b(t) = (A_\lambda(t) - A_{\lambda\infty}) / L(\varepsilon_b(\lambda) - \varepsilon_a(\lambda))$
$C_b(0) = (A_\lambda(0) - A_{\lambda\infty}) / L(\varepsilon_b(\lambda) - \varepsilon_a(\lambda))$
on a donc $(A_\lambda(t) - A_{\lambda\infty}) = (A_b(0) - A_{\lambda\infty})\exp(-k_{-1}t)$

2b - On fait la reg linéaire suivante :
$\ln(-A_\lambda(t) + A_{\lambda\infty}) = f(t) = \ln(-A_\lambda(0) + A_{\lambda\infty}) - k_{-1}t$
on trouve $\ln(A_{\lambda\infty} - A_\lambda(t)) = -2{,}9\,10^{-2}t - 0{,}40$

avec $R^2 = 0{,}9997$ $\Rightarrow$ l'ordre 1 est bien confirmé

et $k_{-1} = -\text{pente} = 0{,}029\ s^{-1} = k_{-1}$.