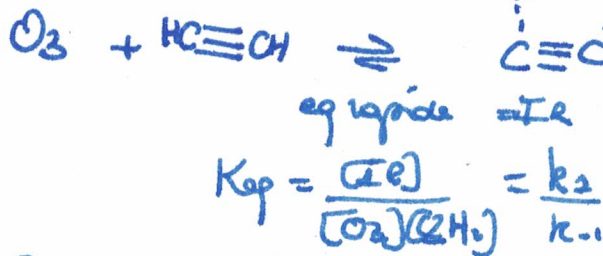
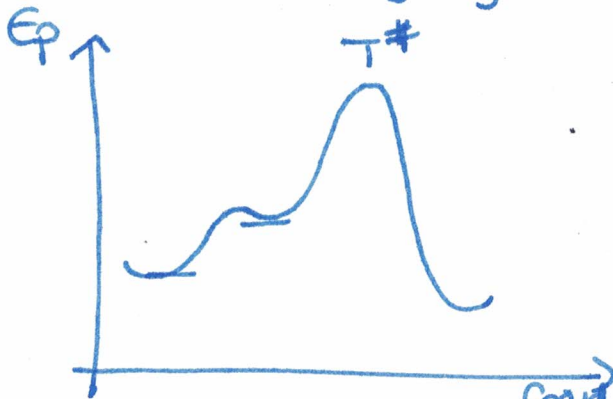
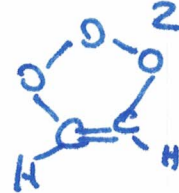


TD MECHANISMS REACTIONS : cinétique et orga.

5. Réaction avec l'ozone



$$M.I. = \frac{(2 \times 2 + 2 - 2)}{2} = 2$$

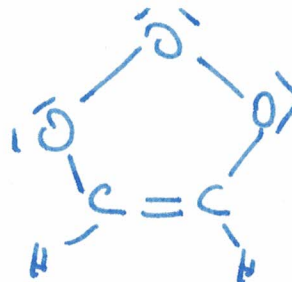
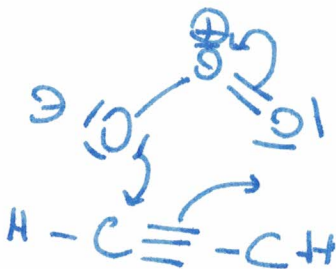


$$v = \frac{d(C_2H_2O_3)}{dt} = v_2 = k_2 [IE]$$

$$\text{et } K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[IE]}{[O_3][C_2H_2]}$$

Caractérisation $\Rightarrow [IE] = K_{eq} [O_3][C_2H_2]$

avancement $\Rightarrow v = + \frac{d[C_2H_2O_3]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [O_3][C_2H_2]$



6. Nitration du benzène.

1. R(1) équilibre $K_{eq1} = \frac{[H_2NO_3^+][NO_3^-]}{[HNO_3]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$\text{ou } v_2 = k_1 [HNO_3]^2$$

$$v_{-1} = k_{-1} [H_2NO_3^+][NO_3^-]$$

Car $v_1 = v_{-1}$ à l'équilibre à chaque instant

Cette 1^{re} étape est une 1^{re} Acide basique

6.2 $NO_2^+ + IR \xrightleftharpoons{A.E.O.S} \frac{d[NO_2^+]}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} - v_3$

$$\text{et } v = - \frac{d[ArH]}{dt} = -(-v_3) = v_3$$

$$\begin{aligned} v_2 &= k_1 [HNO_3]^2 \\ v_{-2} &= k_{-1} [NO_2^+][ArH_2] \\ v_3 &= k_3 [NO_2^+][Ar] \\ v_4 &= k_4 [ArNO_2]^\ddagger \end{aligned}$$

2

d'après l'AORS $V_2 - V_{-2} - V_3 = 0$.

$$V_2 = V_{-2} + V_3$$

$$\Rightarrow k_2 [\text{HNO}_3^+] = [\text{NO}_2^+] (k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}])$$

$$\Rightarrow [\text{NO}_2^+] = \frac{k_2 [\text{HNO}_3^+]}{k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}]}$$

$$\Rightarrow V_R = V_3 = \frac{k_3 k_2 [\text{HNO}_3^+] [\text{ArH}]}{k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}]}$$

mais HNO_3^+ n'est pas un composé
on en a un 2^e auquel on ne peut
appliquer l'AORS et défini par

$$K_{eq1} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{[\text{HNO}_3^+] [\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]^2}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_2\text{NO}_3^+] = \frac{k_2 [\text{HNO}_2]^2}{k_{-1} [\text{NO}_3^-]}$$

$$\Rightarrow V_R = V_3 = \frac{k_3 k_2 k_1 [\text{HNO}_2]^2 [\text{ArH}]}{k_{-1} [\text{NO}_3^-] (k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}])}$$

et bon !

6.3. Si ArH est très réactif alors $k_3 \gg k_i \text{ } i \neq 3$

$$\Rightarrow k_3 [\text{ArH}] + k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] \approx k_3 [\text{ArH}]$$

$$\Rightarrow V_R = \frac{k_2 k_1 [\text{HNO}_2]^2}{k_{-1} [\text{NO}_3^-]}$$

de la forme $k' \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{NO}_3^-]}$ avec $k' = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$

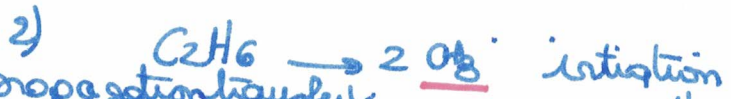
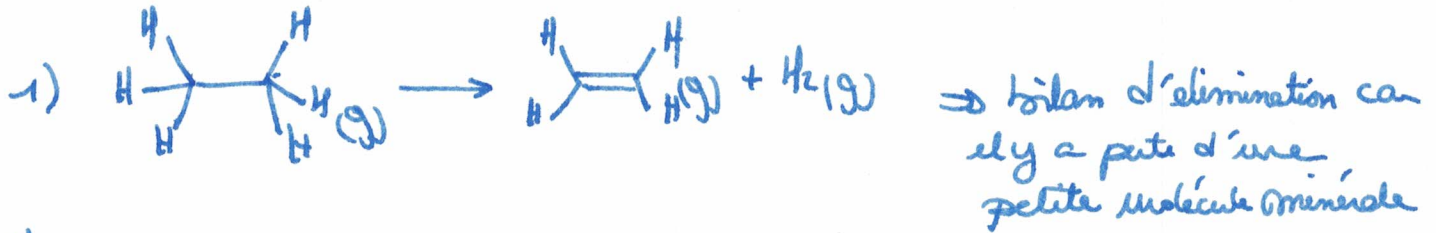
Si ArH peu réactif alors $k_3 \ll k_i \text{ } i \neq 3$.

$$k_3 [\text{ArH}] + k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] \approx k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\Rightarrow \left| \begin{array}{l} V_R = \frac{k_3 k_2 k_1 [\text{HNO}_2]^2 [\text{ArH}]}{k_{-1} k_{-2} [\text{NO}_3^-] [\text{H}_2\text{O}]} \\ k' = \frac{k_3 k_2 k_1}{k_{-1} k_{-2}} \end{array} \right|$$

3

7 Réaction de pyrolyse de l'éthane



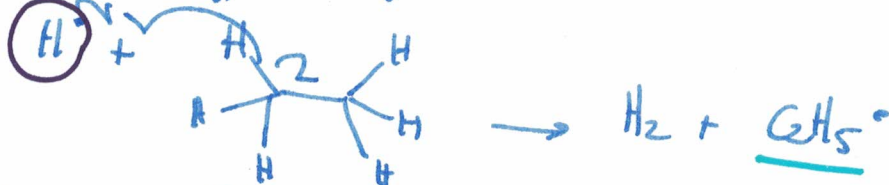
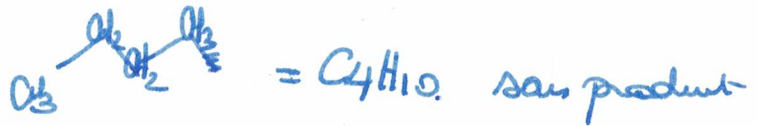
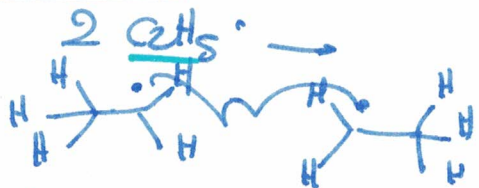
propagation transfert



propagation



Mécanisme en chaîne car il y a une boucle de propagation entre les 2 IR $H^\cdot$ et $C_2H_5^\cdot$

termination C_2H_6 Eq bilan = Σ étapes de propagation (2) + (3)

$$V = + \frac{d}{dt} (C_2H_4) = V_3 = k_3 [C_2H_5^\cdot]$$

$\Rightarrow$ il nous faut trouver l'expression de $C_2H_5^\cdot$ à l'aide des AQS

AQS $\frac{d[OH^\cdot]}{dt} = 2V_1 - V_2 = 0 \Leftrightarrow 2V_1 = V_2$

$$\frac{d[C_2H_5^\cdot]}{dt} = 0 = V_2 - V_3 + V_4 - 2V_5 \Leftrightarrow V_2 = 2V_5$$

$$\frac{d[H^\cdot]}{dt} = 0 = V_3 - V_4 \Leftrightarrow V_3 = V_4$$

$$\Rightarrow 2V_1 = V_2 = 2V_5 \Leftrightarrow V_1 = V_5 \text{ avec}$$

$$\Rightarrow k_1 [C_2H_6] = k_5 [C_2H_5^\cdot]^2$$

$$\Leftrightarrow [C_2H_5^\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot [C_2H_6]^{1/2}$$

$$\Rightarrow V_R = V_3 = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [C_2H_6]^{1/2}$$

$$\left| \begin{array}{l} V_1 = k_1 [C_2H_6] \\ V_2 = k_2 [OH^\cdot] [C_2H_6] \\ V_3 = k_3 [C_2H_5^\cdot] \\ V_4 = k_4 [H^\cdot] [C_2H_6] \\ V_5 = k_5 [C_2H_5^\cdot]^2 \end{array} \right.$$

$$4/ \quad v' = -\frac{d}{dt} [C_2H_6] = - (v_1 - v_2 - v_4) = v_1 + v_2 + v_4$$

or d'où le ACRS $2v_1 = v_2$
 $v_3 = v_4$

$$v' = 3v_1 + v_3 = 3k_1[C_2H_6] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [C_2H_6]^{1/2}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_v$

pour que v' soit égale à v il suffit que $\boxed{v_1 \ll v_3}$
 c'est que l'étape d'initiation soit très faible devant celle de propagation

⑧ Réaction du β carotène

8.1 l'ACRS s'applique aux π formés difficilement et consommés facilement de sorte que leur durée de vie dans le milieu soit très faible.

On devrait pouvoir appliquer l'ACRS aux espèces radicalaires peu stables : $A^\cdot$, $O_2H^\cdot$, $AO_2^\cdot$

8.3 $v_{\frac{d}{dt}} [AO_2H] = v_3$ avec

$$\begin{cases} v_1 = k_1 [AH][O_2] \leftarrow \text{sans IR} \\ v_2 = k_2 [A^\cdot][O_2] \\ v_3 = k_3 [AH][AO_2^\cdot] \\ v_4 = k_4 [AO_2^\cdot]^2 \end{cases}$$

on remarque qu'il s'agit d'un mécanisme en chaîne entre $A^\cdot$ et $AO_2^\cdot$ les étapes 2 et 3.

dont les étapes de propagation sont

ACRS $\frac{d}{dt} [A^\cdot] = 0 = v_1 - v_2 + v_3 \quad (A)$

$\Rightarrow (A+B)=0 \Rightarrow v_1 - 2v_4 = 0$

$\frac{d}{dt} [AO_2^\cdot] = v_2 - v_3 - 2v_4 \quad (B)$

$v_1 = 2v_4 \Rightarrow k_1 [AH][O_2] = 2k_4 [AO_2^\cdot]^2$

$\Rightarrow [AO_2^\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [AH]^{1/2} [O_2]^{1/2}$

$$V_R = \sqrt{3} = \frac{k_3 [AH] [AO_2]}{k_4 [AH]^{3/2} [O_2]^{1/2}}$$

8.3. Que la réaction admet un ordre de $\frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2$
ordre global = 2 ordre partiel de $\frac{3}{2}$ pour AH .
 " $\quad$ " " $\quad$ " $\frac{1}{2}$ pour O_2 .

ordre global = 2 ordre partiel de $\frac{3}{2}$ pour AH.

$$u = \frac{1}{2} \log 2$$

$$\boxed{k_{exp} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}} \quad \text{or} \quad \frac{dk_{exp}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\text{or } \frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$2.4 \quad A_{\text{amp}} e^{-\frac{E_{\text{exp}}}{kT}} = \frac{A_2 A_1}{2 A_4} e^{-\frac{E_{a2}}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{kT}} \cdot e^{+\frac{E_{a4}}{2kT}}$$

$A_{exp} = \frac{A_3 A_n}{2A_u}$ en instant si le facteur de fréquence.

$$\frac{d h_{kexp}}{dt} = \frac{E_{kexp}}{r^2} = \frac{d h_{k3}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d h_{k2}}{dt} - \frac{1}{2} \frac{d h_{k1}}{dt} - \frac{1}{2} \frac{d h_{k4}}{dt}$$

$$\frac{E_{\text{oxyp}}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(G_{\text{a3}} + \frac{1}{2} G_{\text{a2}} - \frac{1}{2} G_{\text{a4}} \right)$$

$$E_{exp} = E_{a3} + \frac{E_{a2}}{2} - \frac{E_{a4}}{2}$$

4M: $E_{0 \text{ exp}} = 3 \cdot 10^4 + \left(\frac{2 \cdot 10^5}{2} - \frac{2 \cdot 10^4}{2} \right) = 12 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$A_{\text{exp}} = \frac{A_3 A_2}{2 A_4} = \frac{3 \times 10^4 \times 2 \times 10^5}{2 \times 20} = \frac{7 \times 10^5 \times 8 \times 10^3}{2 \times 20}$$

$$A_{exp} = \frac{7}{5} \cdot 10^{18}$$

8.5 On rajoute $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s})$ $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{As}_2\text{O}_5 + \text{O}_2\text{H}_2$

→ KASUS de AD_2 devient: $\frac{d[A_{O_2}]}{dt} = 0 = \underline{V_2 - V_3 - 2V_4 + V_5}$

$$6/ \quad \frac{d[A]}{dt} = 0 = V_1 - V_2 + V_3.$$

$$\Rightarrow \boxed{V_1 = 2V_2 + V_5}$$

$$\text{avec } V_5 = k_5 [AO_2H][O_2]$$

$$V_1 = k_1 [AH][O_2]$$

$$V_4 = k_4 [AO_2]$$

$$V_5$$

$$2V_4 = V_1 + V_5$$

$$2k_4 [AO_2]^2 = k_1 [AH][O_2] + k_5 [AO_2H][O_2] = [O_2] (k_1 [AH] + k_5 [AO_2H])$$

$$\Rightarrow [AO_2] = \sqrt{\frac{[O_2] (k_1 [AH] + k_5 [AO_2H])}{2k_4}}$$

$$\Rightarrow V_R = \frac{d[AO_2H]}{dt} = V_3 - V_5 = \frac{k_3 [AH][O_2]}{(2k_4)^{1/2}} \frac{1}{k_1 [AH] + k_5 [AO_2H]}^{1/2}$$

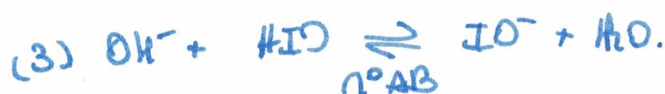
La R^e n'admet pas d'ordre constant.

$$\text{à } t \rightarrow 0 \quad [AO_2H] \approx 0. \Rightarrow V_R = \frac{k_3 \sqrt{k_1}}{2k_4^{1/2}} [AH]^{3/2} [O_2]^{1/2}$$

$$\boxed{k_{app} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}}$$

$\Rightarrow$ la R^e a un ordre expérimental mal.
car $d=2$

9 Réaction acido-catalysée



Qd $[H_3O^+] \uparrow$, $[IO^-] \downarrow$ $v \uparrow \Rightarrow H_3O^+$ catalyse la R^e.

$$K_{eq1} = \frac{[HIO_3][H_2O]}{[IO_3^-]}$$

$$V = V_2 = k_2 [I^-][HOI] = k_2 K_{eq} \frac{[I^-][IO_3^-]}{[H_3O^+]}$$

et $[HIO_3] = K_{eq} \frac{[IO_3^-]}{[H_3O^+]}$