

Correction TD C5.2 - Cinétique microscopique - TBI

* Exercice 1:

- ① Ne vérifie pas la loi Van't Hoff
- ② " - "
- ③ Trop de molécules impliquées
- ④ Ne vérifie pas Van't Hoff
- ⑤ " - "

* Exercice 2 :

① $v = k[\text{HIO}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{I}^-]$: molécularité = 3

↳ k en $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

② $v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$: molécularité = 2

↳ k en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

③ $v = k[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$: molécularité = 1

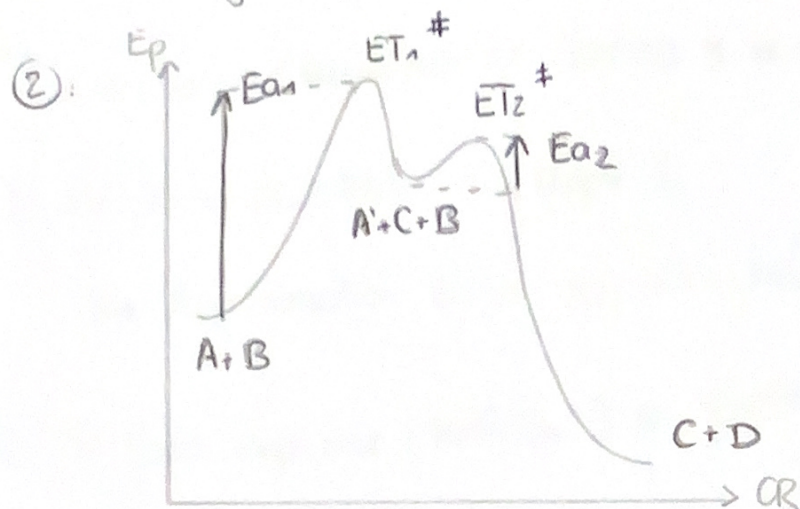
↳ k en s^{-1}

④ $v = k[\text{ROO}^\bullet]^2$: molécularité = 2

↳ k en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

* Exercice 3:

① A' est formé puis consommé : IR



③ ECD: celle avec E_a la moins grande : Etape 2

* Exercice 4:

Approximation ECD: $v = v_b = k_b \cdot [NO_3][NO]$

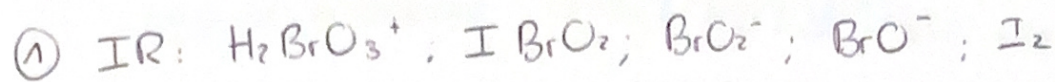
Approximation équilibre rapide: $v_a = v_{-a}$

$$k_a [NO][O_2] = k_{-a} [NO_3]$$

$$\Leftrightarrow [NO_3] = \frac{k_a}{k_{-a}} [NO][O_2]$$

Ainsi $v = k_b \cdot \frac{k_a}{k_{-a}} [NO]^2 [O_2]$

* Exercice 5:



Pour obtenir l'équation on somme tt et on simplifie

② ECD: la plus lente: ici étape 2

↳ Approximation ECD: $v = v_2 = k_2 [\text{H}_2\text{BrO}_3^+] \cdot [\text{I}^-]$

③ Il faut exprimer $[\text{H}_2\text{BrO}_3^+]$ en fonction des réactifs

Approximation équilibre rapide: $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 [\text{BrO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_{-1} [\text{H}_2\text{BrO}_3^+]$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_2\text{BrO}_3^+] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{BrO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Ainsi $v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{BrO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{I}^-]$

* Exercice 6:

① Approxima^t ECD: $v = v_2 = k_2 [SH^+]$

• Approxima^t eq rapide: $v_a = v_d$: $K = \frac{[SH^+]}{[S][H_3O^+]}$

↳ $[SH^+] = K[S][H_3O^+]$

Ainsi $v = k_2 \cdot K[S][H_3O^+]$

② H_3O^+ n'apparaît pas dans le bilan, et il est régénéré et change v : catalyseur.

* Exercice 7:

① $v = v_2 = k_2 [(HA, \pi)]$

Equilibres rapides: $K_1 = \frac{[(HA, \pi)]}{[HA][\pi]}$

$K_2 = \frac{[HA]}{[HA']}$

⇒ $v = k_2 \cdot K_1 [HA][\pi]$

• Conservation matière: $[HA]_0 = [HA] + [HA'] + [(HA, \pi)]$
 $= [HA] \left(1 + \frac{1}{K_2} + K_1 [\pi] \right)$

⇒ $[HA] = \frac{[HA]_0}{1 + 1/K_2 + K_1 [\pi]}$

⇒ $v = \frac{k_2 \cdot K_1 [HA]_0 [\pi]}{1 + 1/K_2 + K_1 [\pi]}$

$\lambda = k_2 K_1 [HA]_0$

$\alpha = K_1$

$\beta = 1 + 1/K_2$

② HA est régénéré à la fin mais il change v : catalyseur

③ Conservation matière : $[(HA, n)]_{max} = [HA]_0$

④ Si $[HA] \gg [HA'] \Rightarrow K_2 \gg 1$

$$L \Rightarrow v \approx \frac{k_2 K_1 [HA]_0 [P]}{1 + K_1 [P]}$$

⑤ Si $[P] \gg 1$: $1 + K_1 [P] \approx K_1 [P]$

$$\Rightarrow v \approx \frac{k_2 K_1 [HA]_0 [P]}{K_1 [P]} \approx \underline{k_2 [HA]_0 = \text{cte}}$$

* Exercice 8

① OH^- est régénéré pendant la réaction et il intervient dans v : catalyseur

② Approxima^s ECD : $v = v_2 = k_2 [\text{RCN}] [\text{HO}_2^-]$

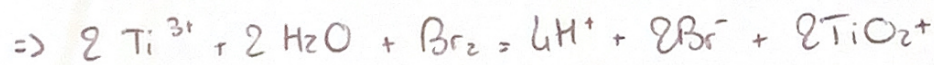
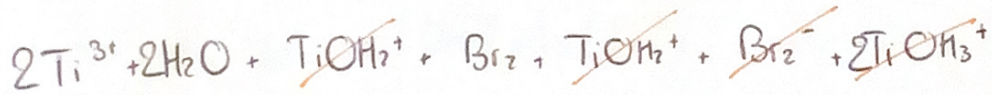
Approxima^s equlibre rapide : $v_1 = v_{-1} : K = \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-]}$

$$\Leftrightarrow [\text{HO}_2^-] = K [\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow v = k_2 \cdot K [\text{RCN}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-]$$

* Exercice 9 :

① On somme les étapes : (en faisant $(-1) \times 2$ et $(4) \times 2$ pour avoir bon nombre)



② Approxima^s ECD : $v = v_1 = k_1 [\text{TiOH}^{2+}] [\text{Br}_2]$

Approxima^s eq rapide : $K = \frac{[\text{TiOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Ti}^{3+}]} \Leftrightarrow [\text{TiOH}^{2+}] = \frac{K[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{H}^+]}$

$$\Rightarrow v = k_1 K \frac{[\text{Ti}^{3+}][\text{Br}_2]}{[\text{H}^+]}$$

③ Si pH augmente $[\text{H}^+]$ diminue donc v augmente

* Exercice 10

$$\textcircled{1} v_{\text{app}} = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = v_3 = k_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{Cl}_2]$$

② AEGS à $\text{CH}_3^\bullet$ et $\text{Cl}^\bullet$

$$\begin{cases} \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 \\ \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 0 = -v_2 + v_{-2} + v_3 - 2v_4 + 2v_1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} v_3 = v_2 - v_{-2} \\ 2v_1 - 2v_4 = 0 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow v_1 = v_4$$

$$\Rightarrow v_1 = v_4 \Leftrightarrow k_1 [\text{Cl}_2] = k_4 [\text{Cl}^\bullet]^2 \Leftrightarrow [\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\Rightarrow v_3 = v_2 - v_{-2} \Leftrightarrow k_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{Cl}_2] = -k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{HCl}] + k_2 [\text{Cl}^\bullet] [\text{CH}_4]$$

$$\Leftrightarrow [\text{CH}_3^\bullet] (k_3 [\text{Cl}_2] + k_2 [\text{HCl}]) = + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CH}_4]$$

$$\Leftrightarrow [\text{CH}_3^\bullet] = \frac{k_2 \sqrt{k_1/k_4} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CH}_4]}{k_2 [\text{HCl}] + k_3 [\text{Cl}_2]}$$

③ Ainsi

$$v = \frac{k_3 k_2 \sqrt{k_1/k_4} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CH}_4]}{k_2 [\text{HCl}] + k_3 [\text{Cl}_2]}$$

pas d'ordre constant

• Si $[\text{HCl}] \ll [\text{Cl}_2]$: $v \approx \frac{k_3 k_2 \sqrt{k_1/k_4} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CH}_4]}{k_3}$: ordre initial.