

CH3 - Substitution nucléophile



$v = k [RBr] [HO^-]$  ou  $v = k [RBr]$  ou autre ?

On peut tester  $v = k [RBr]^2 [HO^-]^{\beta}$  avec  $\alpha$  et  $\beta$  à déterminer.

1) temps de  $1/2$  de réaction :  $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$

Déterminons  $[A](t)$  pour une réaction de loi cinétique du type :  $v = k [A]$ .

Par définition,  $v = \frac{1}{V_A} \frac{d[A]}{dt}$  d'où :

$$\frac{1}{V_A} \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k V_A dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A](t)} d(\ln[A]) = \int_0^t -k V_A dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k V_A t$$

pour  $t = t_{1/2}$ ,  $[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{k V_A}$  indépendant de  $[A]_0$

2.1 /  $[HO^-]_{0,1} = 1 \text{ mol.l}^{-1}$   
 $[RBr]_0 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [HO^-] \gg [RBr]$  dégénérescence de l'ordre !  
 $\Rightarrow \forall t, [HO^-](t) \approx [HO^-]_0$   
 $\Rightarrow v \approx k_{app,1} [RBr](t)$  avec  $k_{app,1} = k [HO^-]_{0,1}$

On cherche donc à déterminer l'ordre partiel de RBr.

Tableau de mesure :

2.2/

t (min)	0	10	20	30	40
$10^3 \times [RBr]$	10,0	5,0	2,5	1,2	0,6

Annotations :  $+10$  (entre 0-10, 10-20, 20-30, 30-40) et  $\times 2$  (entre 10-5, 5-2,5, 2,5-1,2, 1,2-0,6)

$t_{1/2}$  est indep de  $[A]^2$  donc ordre 1 !

la réaction est d'ordre 1 donc.  $k_{app,1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

A.N.:  $k_{app,1} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

3 /  $[RBr]_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$   
 $[HO^-]_{0,2} = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  }  $\Rightarrow [HO^-]_0 \gg [RBr]_0$  : dégénérescence de l'ordre.

$$\Rightarrow \forall t, [HO^-](t) \approx [HO^-]_0$$

$$\Rightarrow v = k_{app,2} [RBr]^2 \text{ avec } k_{app,2} = k [HO^-]_{0,2}^{\beta}$$

Mesures:

t (min)	0	10	20	30	40
$10^3 [RBr]$	10,0	7,1	5,0	3,5	2,5

La réaction est toujours d'ordre 1 par rapport à RBr mais  $t_{1/2} = 20 \text{ min}$ .

Alors :  $k_{app,2} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

A.N.  $k_{app,2} = 5,58 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$$\begin{cases} k_{app,1} = k [HO^-]_{0,1} & (1) \\ k_{app,2} = k [HO^-]_{0,2}^{\beta} & (2) \end{cases}$$

$$(2)/(1) \Rightarrow \left( \frac{[HO^-]_{0,2}}{[HO^-]_{0,1}} \right)^{\beta} = \frac{k_{app,2}}{k_{app,1}} \Rightarrow 2^{\beta} = 2 \Rightarrow \boxed{\beta = 1}$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à  $HO^-$  d'où:

$$\boxed{v = k [HO^-] [RBr]}$$

k?

$$k_{app,1} = k \times [HO^-]_{0,1} \Rightarrow k = \frac{k_{app,1}}{[HO^-]} \quad \text{A.N. : } k = 1,11 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

car réactif d'ordre 2!

4 /  $v = k [RBr] [HO^-]$  donc le mécanisme réactionnel à retenir est la  $SN2$ .

# Ch 1 - Suivre PA-métrique de la cinétique d'une réaction



t/mn)	0	5	11	18	25
pH	11,7	11,5	11,3	11,05	10,9

1) Hyp:  $v = k [HO^-]^q$  (1)

$[HO^-] = f(t)$ ? Par def.  $v = -\frac{1}{8} \frac{d[HO^-]}{dt}$  (2)

D' où : (1) = (2)

$$\Rightarrow -\frac{1}{8} \frac{d[HO^-]}{dt} = k [HO^-]^q \Rightarrow \frac{d[HO^-]}{[HO^-]^q} = -8k dt$$

$$\Rightarrow \int_{[HO^-]_0}^{[HO^-](t)} \frac{d[HO^-]}{[HO^-]^q} = -8k \int_0^t dt$$

\* Si  $q = 1$ :  $\int_{[HO^-]_0}^{[HO^-](t)} \frac{d[HO^-]}{[HO^-]} = -8k \int_0^t dt$

$$\Leftrightarrow \left[ \ln([HO^-]) \right]_{[HO^-]_0}^{[HO^-](t)} = -8kt$$

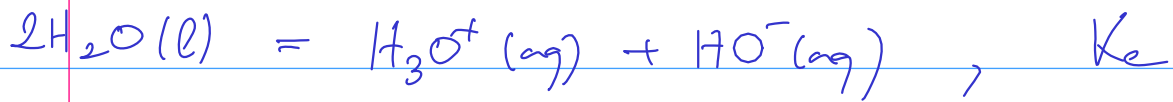
$$\Leftrightarrow \boxed{\ln [HO^-] = \ln [HO^-]_0 - 8kt}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{[HO^-] = [HO^-]_0 e^{-8kt}}$$

\* Si  $q = 2$   $\int_{[HO^-]_0}^{[HO^-](t)} \frac{d[HO^-]}{[HO^-]^2} = -8k \int_0^t dt \Rightarrow \left[ -\frac{1}{[HO^-]} \right]_{[HO^-]_0}^{[HO^-](t)} = -8kt$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[HO^-]} = \frac{1}{[HO^-]_0} + 8kt} \Leftrightarrow \boxed{[HO^-] = \frac{[HO^-]_0}{1 + 8k[HO^-]_0 t}}$$

2/ Mg la mesure du pH permet de mesurer  $[H_3O^+]$ .



En supposant la réaction (\*) suffisamment lente pour qu'à chaque instant, l'équilibre d'auto-protolyse de l'eau soit établi :

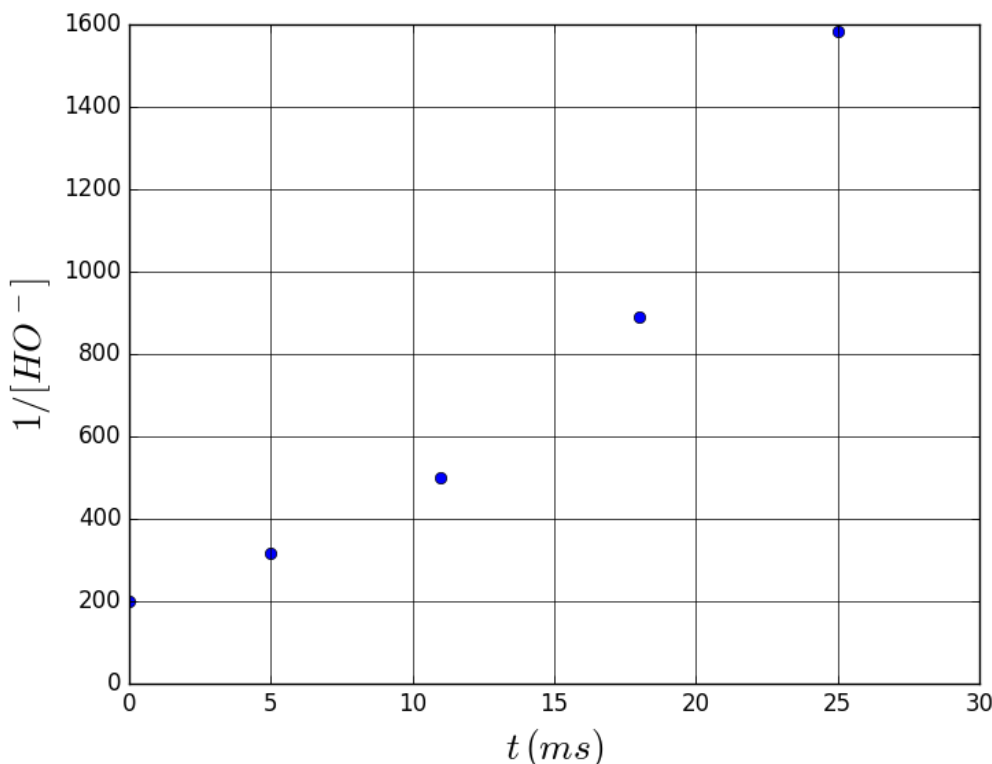
$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{c^0} \Leftrightarrow [HO^-] = \frac{K_e c^0}{[H_3O^+]}$$

or  $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$  d'où :

$$[HO^-] = 10^{-pH} K_e c^0$$

3/  $H_{gr}$  : réaction d'ordre 2 alors (voir question 1)

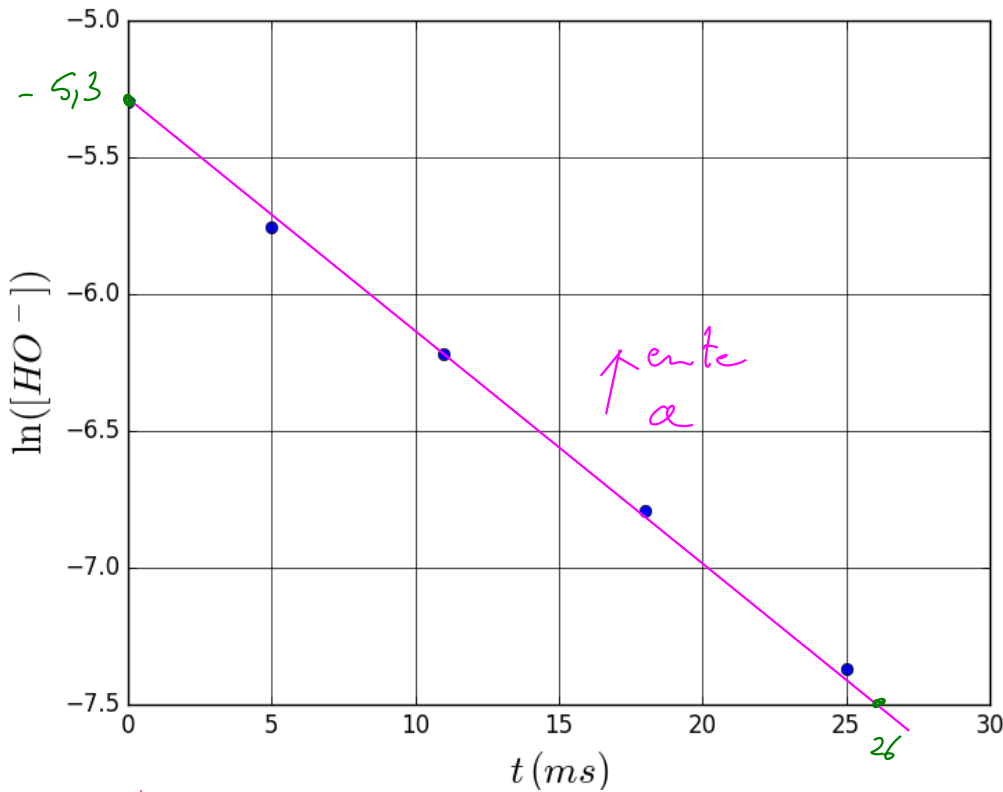
$$\frac{1}{[HO^-]} = \frac{1}{[HO^-]} + kt$$



$\frac{1}{[HO^-]}$  n'est pas une fonction affine de  $t$  donc l'hypothèse de l'ordre 2 est infirmée.

Hyp : réaction d'ordre 1 alors (voir question 1)

$$\ln [HO^-] = \ln [HO^-]_0 - kt$$



$\ln [HO^-]$  est  
une fonction  
affine du  
temp donc  
la réaction  
est bien  
d'ordre 1.

Pente  $a = -kt$  avec  $a = \frac{-7,5 - (-5,3)}{26 \times 10^{-3} - 0} = \frac{-2,2}{26} \times 10^3$

$$a \approx -85 \text{ s}^{-1}$$

On en déduit  $k$  :  $k = -\frac{a}{t}$

A.N. :  $k \approx 1,1 \text{ s}^{-1}$

↑ car réaction d'ordre 1

donc  $v = k [HO^-]$

↑  
mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

mol.l<sup>-1</sup>

# CH4 - Saponification



$n_1 = 10^{-2} \text{ mol}$   
 de  $RCOOR'$   
 $n_2 = 10^{-2} \text{ mol}$   
 de  $HO^-$

$\Sigma, \theta = 27^\circ C$   
 $V = 1L$

$t = \tau = 2h, n_{HO^-}(t) = \frac{n_{HO^-}(t=0)}{4}$   
 $= \frac{n_2}{4}$

1/ On suppose que la loi cinétique s'écrit :

$$v = k[RCOOR'][HO^-]$$

Déterminons  $x = [R'OH] = f(t)$  où  $x$  est l'avancement volumique

Equation différentielle vérifiée par  $x(t)$  :

- par def  $v = \frac{dx}{dt}$

- par hypothèse :  $v = k[RCOOR'][HO^-]$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k[RCOOR'][HO^-]$$

$[RCOOR'] = f(x)$ ?  $[HO^-] = g(x)$ ?  $\rightarrow$  Tableau d'avancement :

$RCOOR' + HO^-$		$= RCOO^- + R'OH$		} $\Rightarrow$	$[RCOOR'] = C_1 - x$ $[HO^-] = C_2 - x$
$C_1 = \frac{n_1}{V}$	$C_2 = \frac{n_2}{V}$	0	0		
$C_1 - x$	$C_2 - x$	$x$	$x$		

L'équation différentielle se réécrit :

$$\frac{dx}{dt} = k(C_1 - x)(C_2 - x) \quad \text{à résoudre.}$$

Id'  $C_1 = C_2 = C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(C - x)^2$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(C-x)^2} = k dt \Rightarrow \int_0^{x(t)} \frac{dx}{(C-x)^2} = \int_0^t k dt \Rightarrow \left[ \frac{1}{(C-x)} \right]_0^{x(t)} = kxt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C-x} - \frac{1}{C} = kt \Rightarrow C-x = \frac{1}{\frac{1}{C} + kt} \Rightarrow x = C - \frac{1}{\frac{1}{C} + kt}$$

$$\Rightarrow x = C \left( 1 - \frac{1}{1 + kCt} \right)$$

2) k ?

à  $t = \tau = 2h$ ,  $c - x(2) = \frac{c}{4} \Rightarrow x(2) = \frac{3c}{4}$

Sol  $c \left(1 - \frac{1}{1+kc\tau}\right) = \frac{3c}{4} \Rightarrow \frac{1}{1+kc\tau} = \frac{1}{4} \Rightarrow kc\tau = 3$

$\Rightarrow k = \frac{3}{c\tau}$

A.N.:  $k = \frac{3}{10^2 \times 2 \times 3600} = 4,16 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

$t_{1/2}$  ?

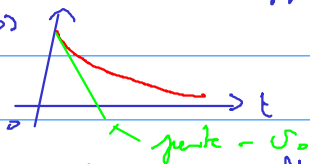
Réaction d'ordre 2 :  $t_{1/2} = \frac{1}{kE_0} = \frac{1}{kc} \Rightarrow t_{1/2} = 40 \text{ min}$

### CH5 - Décomposition du DMSO

DMSO = produits de décomposition

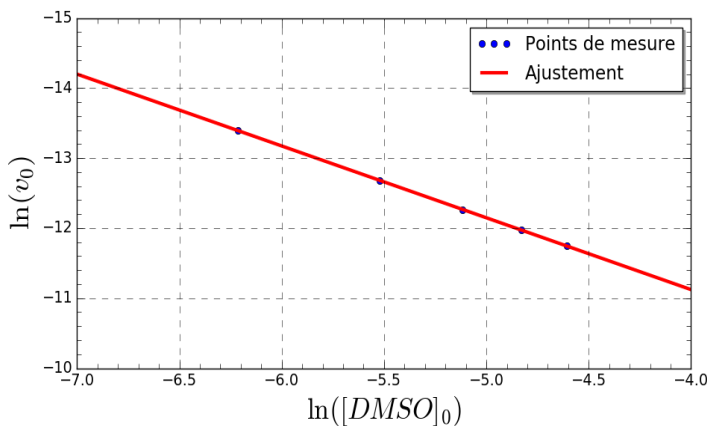
Loi cinétique :  $v_0 = k[DMSO]^\alpha$  On cherche  $\alpha$  et  $k$ .

1/ Mesure de  $v_0$  : opposé de la pente à l'origine de la courbe  $[DMSO] = f(t)$



2/ La méthode différentielle permet de déterminer  $\alpha$  et  $k$  sans faire d'hypothèse sur l'ordre de la réaction.

3/



Regression linéaire :

$\ln v_0 = a \ln c_0 + b$   
avec  $\begin{cases} a = 1,030 \pm 0,011 \\ b = -7,07 \pm 0,06 \end{cases}$

On en déduit  $\alpha \pm 1$  La réaction est d'ordre 1

$\Rightarrow b = \ln k \Rightarrow k = e^b \Rightarrow k = 30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

# CH5 - Mesure de l'énergie d'activation



1/ Loi d'Arrhenius:

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

↑  
cte de vitesse

← énergie d'activation

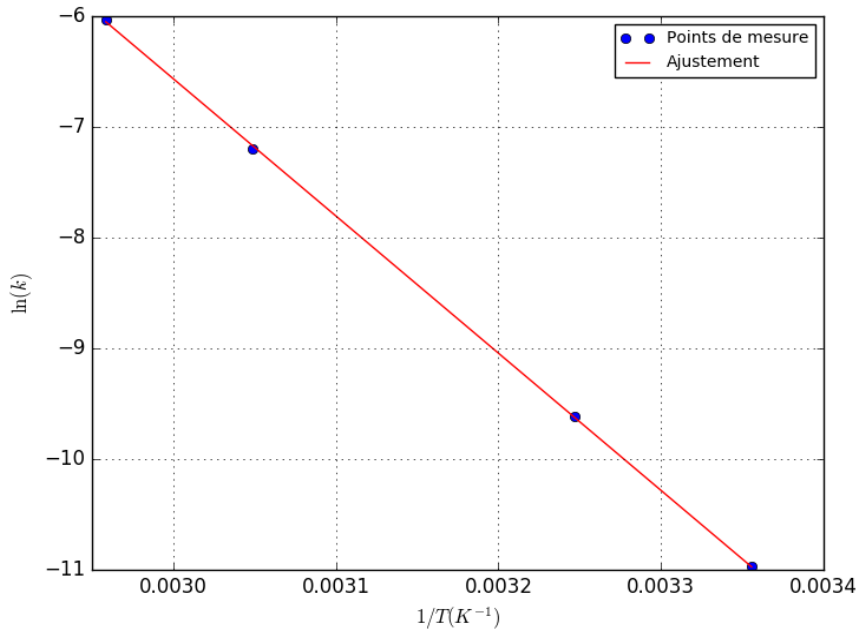
← température en Kelvin

2/ Déterminat° de  $E_a$  supposé cste.

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

$\ln k$  est une fct° affine de  $\frac{1}{T}$

On trace  $\ln k$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ : la pente est égale à  $-\frac{E_a}{R}$ : on en déduit  $E_a$



La régression linéaire donne:

$$a = (-13,4 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ s}^2$$

$$b = 30,6 \pm 1,0 \text{ s}^2$$

D'où:  $E_a = -a \times R$

A.N.:  $E_a = (103 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$

(ordre de grandeur ok ~ 100  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

et  $b = \ln A \Rightarrow A = e^b = 1,05 \times 10^{13}$

3/  $\Theta = 30^\circ\text{C} \Leftrightarrow T = 303 \text{ K}$

$k(30^\circ\text{C}) = 3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$