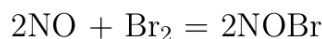


1.1. Détermination d'une loi de vitesse (méthode différentielle)

Le tableau ci-dessous donne la vitesse initiale mesurée, à 273°C, pour la réaction d'équation bilan :



dans cinq expériences avec différentes concentrations initiales des réactifs (notées c_n pour NO et c_b pour Br_2). On suppose que les ordres courants (à tout instant) sont égaux aux ordres initiaux.

Expérience n°	1	2	3	4	5
$c_n(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
$c_b(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,10	0,20	0,30	0,10	0,10
$v(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	12	24	36	48	108

- Déterminer, avec le minimum de calculs, les ordres partiels par rapport à NO et Br_2 .
- Déterminer la constante de vitesse.

1. La loi de vitesse implique que

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

$$\text{Or } v = k \cdot [\text{NO}]^p \cdot [\text{Br}_2]^q$$

Donc $\ln v = \ln k + p \ln(c_n) + q \ln(c_b)$

\uparrow \uparrow
 y x_1 x_2

linéaire & affine

① Éap n° 1, 2 et 3 : $q = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln c_{b,2} - \ln c_{b,1}} \left(= \frac{\ln v_3 - \ln v_2}{\ln c_{b,3} - \ln c_{b,2}} \right)$

$$= \frac{\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_{b,2}}{c_{b,1}}\right)} = 1$$

② Éap n° 1, 4 et 5 : De même façon, on a :

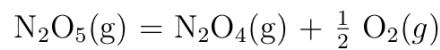
$$p = \frac{\ln\left(\frac{v_4}{v_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_{n,4}}{c_{n,1}}\right)} = 2$$

2. $k = \frac{v_1}{c_{n,1}^2 \cdot c_{b,1}} \left| \frac{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^2} \right|$

\uparrow Unité

1.2. Détermination d'une loi de vitesse (méthode intégrale)

On souhaite vérifier que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote, d'équation :



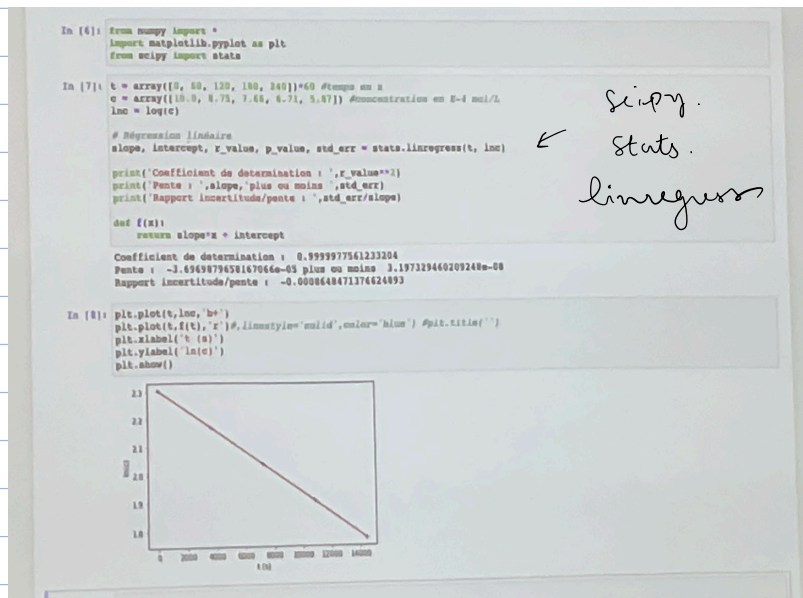
est une réaction d'ordre 1. On a obtenu, à 298 K, les résultats suivants :

t (min)	0	60	120	180	240
$[\text{N}_2\text{O}_5](\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	10,0	8,75	7,66	6,71	5,87

1. Pour une réaction d'ordre 1, quelle fonction f de $[\text{N}_2\text{O}_5]$ varie de façon affine avec le temps ?
2. Tracer la courbe représentant $f([\text{N}_2\text{O}_5])$ en fonction du temps avec une calculatrice ou un logiciel. En déduire si la réaction est bien d'ordre 1, et déterminer sa constante de vitesse.

1. Comme $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$, $f = \ln$

2.



$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5] = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0 - kt \Rightarrow k = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

1.3. Substitution nucléophile

On étudie la réaction suivante : $\text{RBr} + \text{HO}^- = \text{ROH} + \text{Br}^-$

On propose deux mécanismes réactionnels pour expliquer cette transformation :

- SN1 : ce modèle prédit une loi cinétique de la forme $v = k[\text{RBr}]$.
- SN2 : ce modèle prédit une loi cinétique de la forme $v = k[\text{RBr}][\text{HO}^-]$.

On cherche à tester expérimentalement si l'un de ces deux modèles est susceptible d'expliquer la transformation chimique. On réalise deux expériences :

Expérience 1 : $[\text{RBr}]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_{0,1} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (min)	0	10	20	30	40
$[\text{RBr}] (\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	10,0	5,0	2,5	1,2	0,6

Expérience 2 : $[\text{RBr}]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_{0,2} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (min)	0	10	20	30	40
$[\text{RBr}] (\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	10,0	7,1	5,0	3,5	2,5

1. De quel réactif l'expérience 1 permet-elle de déterminer l'ordre ? Justifier, déterminer cet ordre et la constante de vitesse apparente, $k_{\text{app},1}$ de la réaction.
2. Déterminer la constante de vitesse apparente $k_{\text{app},2}$ pour l'expérience 2.
3. Déterminer complètement la loi de vitesse de la réaction. La transformation chimique peut-elle s'expliquer par SN1 ou par SN2 ?

1. Supposons que $v = k[\text{RBr}]^p[\text{HO}^-]^q$

Dans exp° 1 $[\text{HO}^-]_{0,1} \gg [\text{RBr}]_0$, donc on considère que $[\text{HO}^-]_1$ reste constante durant l'expérience.

Donc, $v = k_{\text{app}} \cdot [\text{RBr}]^p$ avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{HO}^-]_{0,1}^q$

D'après l'énoncé, $p=1$, réaction d'ordre 1.

Avec l'aide d'une calculatrice (ou Python), on trouve

$$k_{\text{app}} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

2^e méthode : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Donc, $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{10,60} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

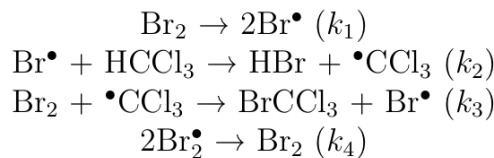
2. Même raisonnement, $k_{\text{app},2} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 5,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

3. $k_{\text{app},1} = k \cdot [\text{HO}^-]_{0,1}^q \Rightarrow \frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}} = \left(\frac{[\text{HO}^-]_{0,1}}{[\text{HO}^-]_{0,2}} \right)^q$
 $\Rightarrow q=1$, SN2 .

1.5. Mécanisme en chaîne

La bromation du chloroforme (HCCl_3) a pour équation : $\text{Br}_2 + \text{HCCl}_3 = \text{HBr} + \text{BrCCl}_3$

La réaction fait intervenir des espèces radicalaires selon le mécanisme suivant (les constantes de vitesse sont notées entre parenthèses) :



1. Un mécanisme réactionnel est qualifié de mécanisme en chaîne (ou en séquence fermée) lorsqu'un intermédiaire réactionnel est régénéré dans une étape du mécanisme et peut réagir à nouveau dans une étape qui précède. Montrer que le mécanisme présenté est un mécanisme en chaîne.
2. Déterminer la loi de vitesse de la réaction. On suppose que l'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires aux espèces intermédiaires.

1. Br^\bullet est consommé et régénéré

Les intermédiaires réactionnelles sont : Br^\bullet , $\bullet\text{CCl}_3$
Propriétés : $\left\{ \begin{array}{l} \cdot \text{ durée de vie très courte} \\ \cdot \text{ concentration très faible} \end{array} \right. \rightarrow \text{A.E.Q.S.}$

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 [\text{Br}_2] \\ v_2 &= k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{HCCl}_3] \\ v_3 &= k_3 [\text{Br}_2] [\bullet\text{CCl}_3] \quad (\text{X} \text{ est } \frac{1}{2} \text{ et } \frac{1}{2} \text{ sont } \frac{1}{2}) \\ v_4 &= k_4 [\text{Br}^\bullet]^2\end{aligned}$$

On cherche à déterminer $v = - \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{HCCl}_3]}{dt}$

Or, $\frac{d[\text{HCCl}_3]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{HCCl}_3]$, donc on peut déterminer $[\text{Br}^\bullet]$

- A.E.Q.S. implique que $\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 \\ \frac{d[\bullet\text{CCl}_3]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \end{array} \right.$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} v_1 = v_4 \\ v_2 = v_3 \end{array} \right.$$

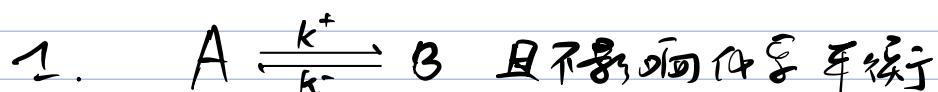
Donc, $k_1 [\text{Br}_2] = k_4 [\text{Br}^\bullet]^2 \Rightarrow [\text{Br}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{Br}_2]}$

Donc, $v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{HCCl}_3]$

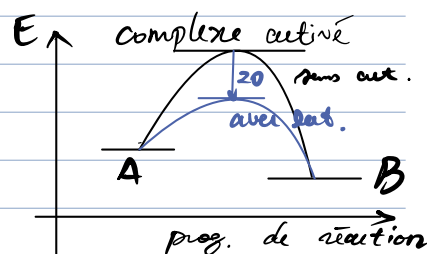
1.4. Action d'un catalyseur

On considère une réaction en phase gazeuse $A \rightleftharpoons B$ de constantes de vitesse k_+ et k_- et énergies d'activation $E_a^+ = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $E_a^- = 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement dans les sens direct et inverse (à la température $T = 298 \text{ K}$). L'action d'un catalyseur solide abaisse de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ l'énergie du complexe activé.

1. Faire un schéma du profil énergétique de la réaction, avec ou sans le catalyseur.
2. Par quels facteurs les constantes de vitesse k_+ et k_- sont-elles multipliées en présence du catalyseur ?
3. Conclure sur l'influence du catalyseur sur l'état d'équilibre final.



$$\begin{cases} k_+ = A_+ \exp\left(-\frac{E_a^+}{RT}\right) \\ k_- = A_- \exp\left(-\frac{E_a^-}{RT}\right) \end{cases}$$



- Profil énergétique : variation de l'énergie (potentielle) du système durant la progression de la réaction.

$$\frac{k_{+,c}}{k_{-,c}} \stackrel{?}{=} \frac{k_{+,s}}{k_{-,s}}$$