

Exercice 1



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = + \frac{d[C]}{dt}$$

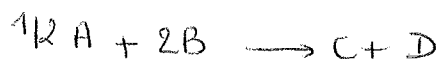
Réaction non élémentaire car on a 5 réactifs participant à la réaction, c'est trop ! (max 3)



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{3} \frac{d[D]}{dt}$$

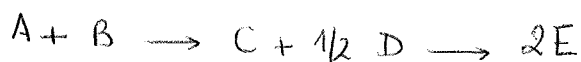
Réaction élémentaire :
 - 1 seule étape
 - 2 réactifs
 - coefficients stoechiométriques entiers

$$\Rightarrow v = k[A][B]$$



$$v = -2 \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

Non élémentaire car on a un coefficient stoechiométrique non entier ($\frac{1}{2}$).



pour la 1^{re} réaction :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 2 \frac{d[D]}{dt}$$

Réaction non élémentaire (coeff $\frac{1}{2}$ devant D)

pour la 2^e réaction :

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = -2 \frac{d[D]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[E]}{dt}$$

Réaction non élémentaire ($\frac{1}{2}$ devant D).

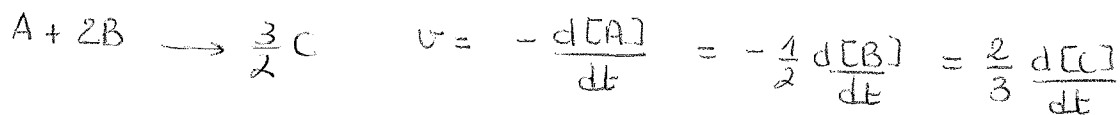


$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = + \frac{d[B]}{dt}$$

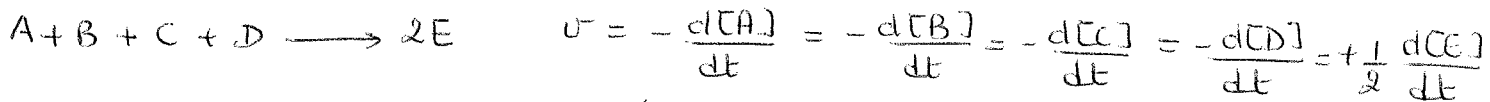
Réaction élémentaire

$$\Rightarrow v = k[A]^3$$





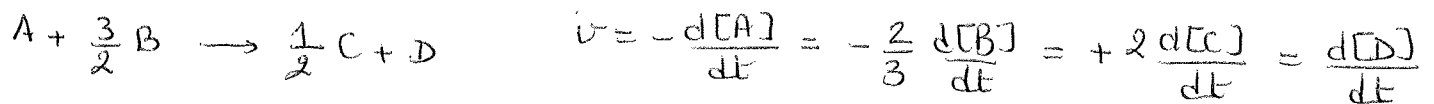
Non élémentaire (coeff non entier devant c).



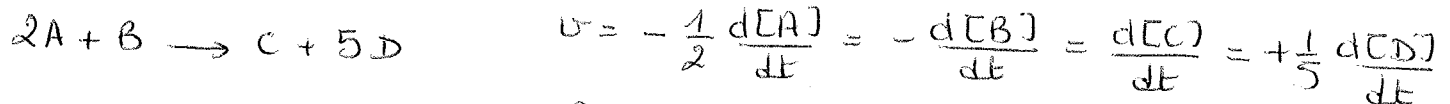
Non Élémentaire car plus de 3 réactifs font la réaction



Non élémentaire car > 3 réactifs pour cette réaction.



Non élémentaire car coeff. stoechiométriques non entiers.



Réaction élémentaire $\Rightarrow v = k[A]^2[B]$.

Exercice 2:

- 1) Faux. Une réaction élémentaire se fait en 1 seule étape.
Là, l'écriture porte à confusion (1 étape c'est moins de 3 étapes)
mais retenez qu'une réaction élémentaire se fait en 1 étape.
- 2) Faux. Tous les nombres stoechiométriques (réactifs ET produits) sont des entiers.
- 3) Faux. Ce n'est pas une réaction élémentaire, on ne peut pas écrire la loi de vitesse en fonction des coefficients stoechiométriques.
- 4) Vrai car c'est une réaction élémentaire. Ordre partiel = coeff. stoech.

- 5) Faux $v = + \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$
- 6) ordre global = somme des ordres partiels. Faux
- 7) Faux mol. $L^{-1} s^{-1}$
- 8) Vrai
- 9) Vrai car la loi d'Arrhénius $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ montre que T intervient dans l'expression de k.
- 10) Faux cf cours
- 11) Faux. On utilise l'AEQS lors de mécanismes réactionnels (succession de réactions élémentaires)
- 12) Faux. On applique cette méthode quand on a un réactif en EXCES par rapport à l'autre.
- 13) Faux. cf cours
- 14) Vrai
- 15) Faux. On obtient la constante de vitesse à partir de la pente.
- 16) Faux. Pente négative
- 17) Faux Faux et Archi Faux !!!
- 18) Faux. cf cours
- 19) Faux. cf cours
- 20) Vrai.

Exercice 3:

- 1) α = ordre partiel par rapport à Fe^{3+} ; β = ordre partiel par rapport à Sn^{2+}
 k = constante de vitesse de cette réaction.
- 2) Fe^{3+} est en excès par rapport à Sn^{2+}

On a donc au cours de la réaction $[Fe^{3+}]_f \approx [Fe^{3+}]_o$.

→ ou a une dégénérescence de l'ordre :

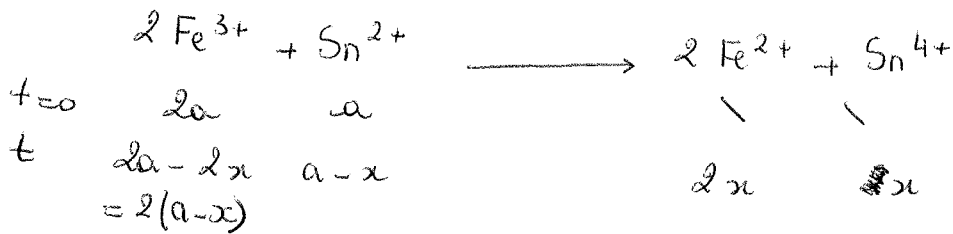
$$\sigma = k [\text{Fe}^{3+}]^{\alpha} [\text{Sn}^{2+}]^{\beta} \approx \underbrace{k [\text{Fe}^{3+}]_0^{\alpha}}_{\text{cte} = k_{\text{app}}} [\text{Sn}^{2+}]^{\beta}$$

$$v = k_{\text{off}} [\text{Sn}^{2+}]^{\beta}$$

On s'est ramené à une réaction à 1 réactif!

Comme l'enzyme dit que $t_{1/2}$ est indépendant de $[Sn^{2+}]_0$, on sait qu'on a un ordre 1 par rapport à $Sn^{2+} \Rightarrow \beta = 1$.

3) $\frac{t_{3/4} - t_{1/2}}{t_{1/2}} = 4 \Rightarrow t_{3/4} - t_{1/2} = 4 t_{1/2}$
 $\Rightarrow t_{3/4} = 5 t_{1/2} \quad (1)$



On a
$$\sigma = k [\text{Fe}^{3+}]_t^\alpha [\text{Sn}^{2+}]_t^\beta$$
$$= k (2(a-x))^\alpha (a-x)^\beta$$

ici il n'y a plus d'excès de Fe^{3+} initialement.

$$= 2\alpha k (a-x)^{\alpha+1} = + \frac{1}{2} \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{d[Sn^{4+}]}{dt} = + \frac{dx}{dt}$$

d'où $\frac{dx}{dt} = 2^x k (a-x)^{x+1}$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^{a+1}} = k 2^x dt$$

$$\text{integration} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{(a-x)^\alpha} - \frac{1}{(a-b)^\alpha} \right] = k 2^\alpha (t-t_0)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{(a-x)^\alpha} - \frac{1}{a^\alpha} \right] = k 2^\alpha t \quad (2)$$

A RETENIR : $\int_{x_0}^x \frac{dx}{(a-x)^{\alpha+1}} = \left[\frac{1}{\alpha} \frac{1}{(a-x)^{\alpha}} \right]_{x_0}^x$

à $t = 0$ ou $x_0 = 0$ (la réaction
n'a pas commencé)



* à $t = t_{1/2}$ ou $x = \frac{a}{2}$ car on doit avoir $[Fe^{3+}] = \frac{1}{2} [Fe^{3+}]_0 = \frac{a}{2}$
 $[Sn^{2+}] = \frac{1}{2} [Sn^{2+}]_0 = \frac{a}{2}$

donc en remplaçant x par $\frac{a}{2}$ dans (2) ou a :

$$\frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^\alpha} - \frac{1}{a^\alpha} \right] = k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k 2^\alpha} \left[\frac{2^\alpha}{a^\alpha} - \frac{1}{a^\alpha} \right]$$

* à $t = t_{3/4}$ ou doit avoir $\begin{cases} [Fe^{3+}] = \frac{1}{4} [Fe^{3+}]_0 = \frac{1}{2} a \\ [Sn^{2+}] = \frac{1}{4} [Sn^{2+}]_0 = \frac{1}{4} a \end{cases}$

↑
 temps au bout duquel
 on a consommé les 3/4 des
 réactifs qui sont ici
 en proportions
 stoechiométriques.

$\Rightarrow$ il faut donc $x = \frac{3}{4} a$.

d'où $\frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{\left(\frac{3}{4}a\right)^\alpha} - \frac{1}{a^\alpha} \right] = k t_{3/4}$

$$\Rightarrow t_{3/4} = \frac{1}{\alpha k 2^\alpha} \left[\frac{4^\alpha}{3^\alpha a^\alpha} - \frac{1}{a^\alpha} \right]$$

* on sait que $t_{3/4} = 5 t_{1/2}$ donc :

$$\frac{1}{\alpha k 2^\alpha} \left[\frac{4^\alpha}{3^\alpha a^\alpha} - \frac{1}{a^\alpha} \right] = \frac{1}{\alpha k 2^\alpha} \left[\frac{2^\alpha}{a^\alpha} - \frac{1}{a^\alpha} \right] \times 5$$

$$\Rightarrow \frac{4^\alpha}{3^\alpha} = \frac{5 \times 2^\alpha}{2^\alpha} \Rightarrow 4^\alpha = 5 \times 2^\alpha \Rightarrow \frac{4^\alpha}{2^\alpha} = \left(\frac{4}{2}\right)^\alpha = 2^\alpha = 5$$

Pour calculer α , il faut le "descendre" de la puissance $\rightarrow$ prendre le ln !!!
 $\Rightarrow \ln(2^\alpha) = \ln 5$ Comme α doit être un entier

$$\Rightarrow \alpha \ln 2 = \ln 5$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{\ln 5}{\ln 2} \approx 2,3$$

on prend comme valeur
 le chiffre entier le plus proche
 donc ici $\boxed{\alpha = 2}$.

Exercice 4 :

1) Non car on a plus de 3 réactifs participant à la réaction.

2) $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$

on a un mécanisme réactionnel donc une suite de réactions élémentaires
L'expression des vitesses est donc très simple (ordre partiel = coeff stœchio)

* $v_1 = k_1 [\text{NO}]^2$

$v_{-1} = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2]$

de plus on a une réaction qui se fait dans les 2 sens, c'ad REVERSIBLE : on a donc

$\boxed{v_1 = v_{-1}} \quad (\text{A RETENIR})$

$\Rightarrow k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] \quad (*)$

* $v_2 = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$

* $v_3 = k_3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$

on voit donc que $v_3 = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v$

On a donc $v = k_3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$. Il faut transformer cette expression pour obtenir v en fonction de $k_1, k_{-1}, k_2, [\text{NO}]$ et $[\text{H}_2]$.

* Astuce : H_2O_2 est formé lentement et consommé rapidement $\Rightarrow$ on peut lui appliquer l'AEQS :
(2) (3)
 $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \approx 0$

comme H_2O_2 est formé par (2) et consommé par (3) on a

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = v_2 - v_3 = k_2 [N_2O_2] [H_2] - k_3 [H_2O_2] [H_2] = 0$$

A RETENIR.
(cf l'exercice)
(*)

$\Rightarrow$ on peut exprimer $[H_2O_2]$:

$$[H_2O_2] = \frac{k_2}{k_3} [N_2O_2]$$

d'où $v = k_3 [H_2O_2] [H_2] = k_3 \times \frac{k_2}{k_3} [N_2O_2] [H_2]$

Or avec la relation (x) on a $k_1 [NO]^2 = k_{-1} [N_2O_2]$

$$\Rightarrow [N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2$$

En remplaçant dans l'expression de v on a :

$$v = k_2 [N_2O_2] [H_2] = \boxed{k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2 [H_2] = v}$$

3) ordre global = 2 + 1 = 3.

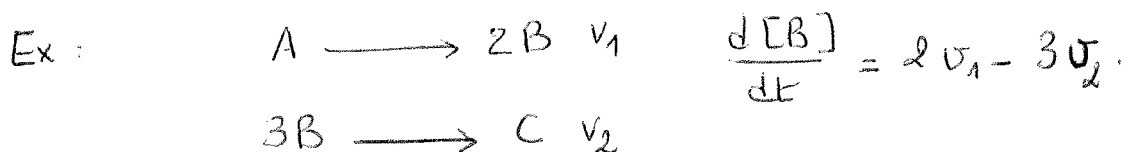
(*) **A RETENIR** Quand une substance apparaît dans plusieurs réactions

$$\frac{dG_i}{dt} = \sum_i \nu_i v_i$$

G_i = [] de la substance i

ν_i = coefficient stœchiométrique de la substance i

v_i = vitesse de la réaction faisant apparaître la substance i



Exercice 5

1) dans le cas d'un ordre 1 :



$$\begin{array}{ccc} t=0 & a & a \\ t & a-x & a-x \end{array}$$



dans le cas d'un ordre 2 :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k dt$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k dt$$

dérivée de $\frac{1}{(a-x)}$ (d'après formule exo 3.)

$$\Rightarrow \text{en intégrant : } \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt. \text{ ORDRE 2}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A] = k[B]$$

car on a un ordre 1

$$\text{donc } -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad a=dt$$

$$\Rightarrow -\frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)} = k dt$$

$$\Rightarrow -\frac{dx}{(a-x)} = -k dt$$

dérivée d'1 ln

$$\text{intégration} \Rightarrow \left[\ln(a-x) \right]_{x=0}^x = -k [t]_0^t$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{a-x}{a}\right) = -kt. \text{ ORDRE 1}$$

$$2) \text{ à } t_{1/2} \text{ on a } [A] = [B] = \frac{[A]_0}{2} = \frac{a}{2} \Rightarrow a-x = \frac{a}{2} \text{ d'où } x = \frac{a}{2}$$

$$\text{à } t_{3/4} \text{ on a } [A] = [B] = \frac{1}{4}[A]_0 = \frac{a}{4} \text{ d'où } x = \frac{3}{4}a$$

ORDRE 1

$$t_{1/2} = \ln\left(\frac{a/2}{a}\right) \times \frac{1}{-k} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

← cohérent avec le cours

ORDRE 2

$$t_{1/2} = \left(\frac{1}{a/2} - \frac{1}{a}\right) \times \frac{1}{k} = \boxed{\frac{1}{ak} = t_{1/2}}$$

ORDRE 1 : $t_{3/4} = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{a}{4a}\right) = \boxed{\frac{\ln 4}{k} = t_{3/4}}$

ORDRE 2 $\frac{1}{\frac{1}{4}a} - \frac{1}{a} = k t_{3/4} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{1}{k} \left(\frac{4}{a} - \frac{1}{a}\right)$
 $\Rightarrow \boxed{t_{3/4} = \frac{3}{ak}}$

2) ORDRE 1 $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{\ln 4}{k \times \ln 2} = \frac{\ln 4}{\ln 2} = \frac{\ln 2^2}{\ln 2} = \frac{2 \ln 2}{\ln 2} = \boxed{2}$
 ORDRE $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{3}{\cancel{ak} \times \frac{1}{\cancel{ak}}} = \boxed{3}$

3) $T = 25^\circ\text{C}$ ou on a $t_{1/2} = 35 \text{ min}$ et $t_{3/4} = 70 \text{ min}$
 $\Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{70}{35} = \underline{\underline{2}}$

d'après la question précédente on sait que cela correspond à un ordre 1.

on a de plus $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{35 \times 60} = \boxed{3,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = k}$
 $\uparrow$
 $t_{1/2} \text{ en } \underline{\underline{s}}$

4) $T = 35^\circ\text{C}$ $v_{(35^\circ\text{C})} = 2 v_{(25^\circ\text{C})}$
 $\Rightarrow$ comme les concentrations des réactifs ne change pas c'est que seule k varie
 $\Rightarrow k_{(35^\circ\text{C})} = 2 k_{(25^\circ\text{C})} \Rightarrow$ d'après la loi d'Arrhenius :

$\Rightarrow A e^{-\frac{E_a}{RT_{35}}} = 2 A e^{-\frac{E_a}{RT_{25}}}$
 $\ln \left(\ln(e^{-\frac{E_a}{RT_{35}}}) = \ln(2 e^{-\frac{E_a}{RT_{25}}}) \right)$
 $\Rightarrow -\frac{E_a}{RT_{35}} = \ln 2 - \frac{E_a}{RT_{25}}$

$$\Rightarrow E_a \left(\frac{1}{RT_{25}} - \frac{1}{RT_{35}} \right) = \ln 2$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{\ln 2}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_{35}} \right)} = \boxed{\frac{R \times \ln 2}{\left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_{35}} \right)}} = E_a$$

← valeur à savoir !!

← en Kelvin

$$\Rightarrow E_a = \frac{8,31 \times \ln 2}{\frac{1}{298} - \frac{1}{308}} = \boxed{5,3 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = E_a}$$