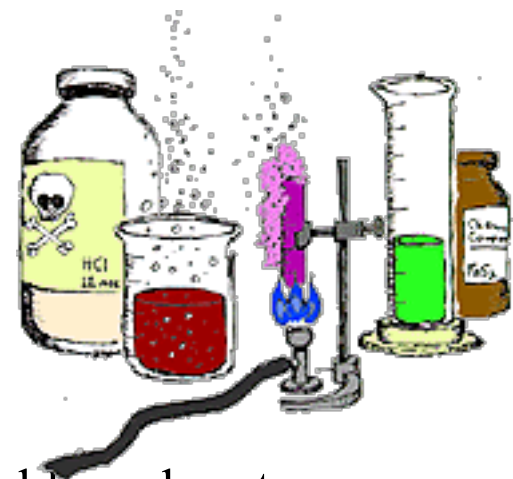


Cinétique Chimique

Introduction



Une **réaction chimique** est la modification de l'assemblage des atomes constituant les molécules de **réactifs** pour conduire à de nouvelles molécules **produits**.

Etudier une réaction consiste à envisager deux problèmes dont elle dépend:

- La thermodynamique
- La cinétique

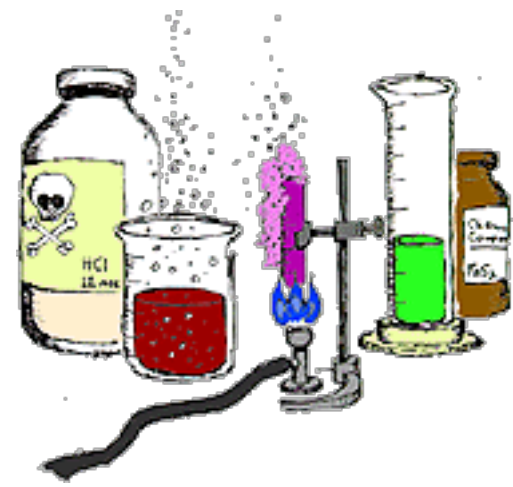
La thermodynamique étudie l'énergie de l'état initial

La cinétique met en évidence les intermédiaires

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse

Deux motivations principales pour étudier la cinétique:

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse: température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur
- Relier la vitesse au mécanisme: une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.
- Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. on peut aussi s'intéresser au rôle de la vibration a la rotation cette description relève de la dynamique chimique.



Il existe des réaction chimique :

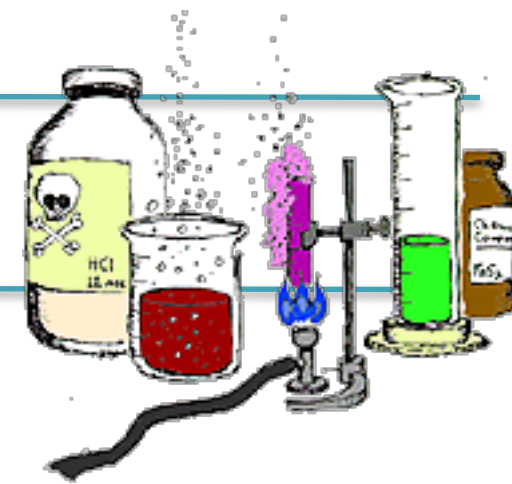
- **Rapide:** comme la précipitation du chlorure d'argent:



- **Lente :** comme l'oxydation de l'eau par le MnO_4^-



Facteurs influençant la cinétique:



1. Les concentrations des réactifs:

Dismutation des ions thiosulfates S_2O_3 en milieu acide

Si on augmente la concentration du thiosulfate la vitesse d'apparition du précipité augmente (le soufre augmente):



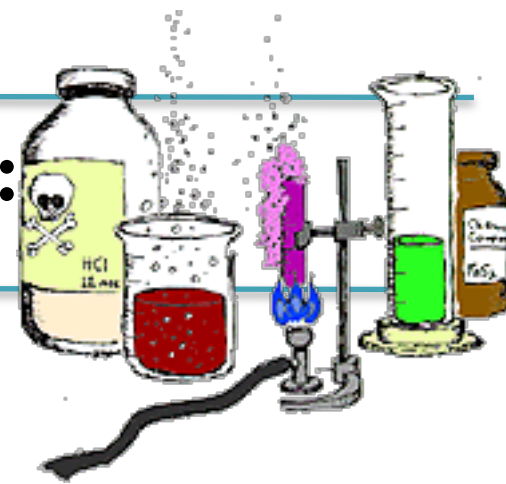
$S_2O_3^{2-}$ diluée +
HCl (rien)



Concentré

Précipité blanc
jaunâtre du
soufre

Facteurs influençant la cinétique:



2. La température du milieu:

L'oxydation de l'eau par le permanganate, la vitesse de la réaction augmente par l'augmentation de la température (choc, rencontre des réactifs, agitation).

Température faible réaction lente (réfrigérateur)

$\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Lente

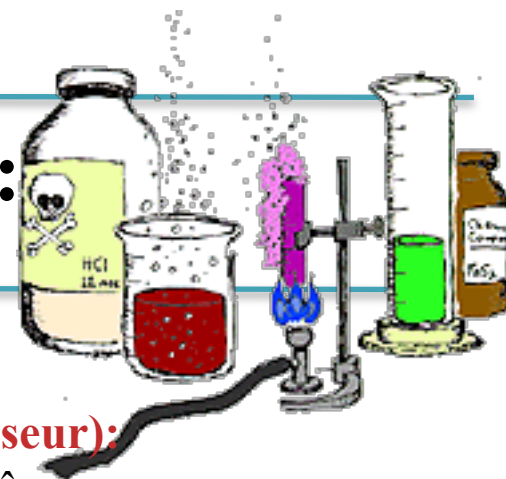


MnO_2



Chauffage

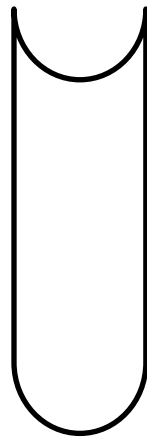
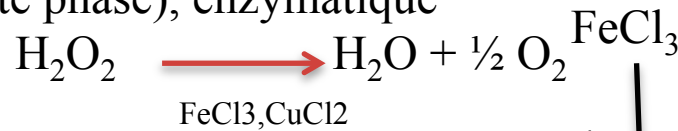
Facteurs influençant la cinétique:



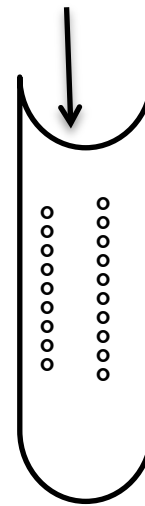
2. Présence de substances autres que le réactif (Le catalyseur):

dismutation de l'eau oxygénée est instable réagit sur elle même
réaction lente

Réaction homogène(même phase exemple H_2O_2 +sang),
hétérogène(différente phase), enzymatique

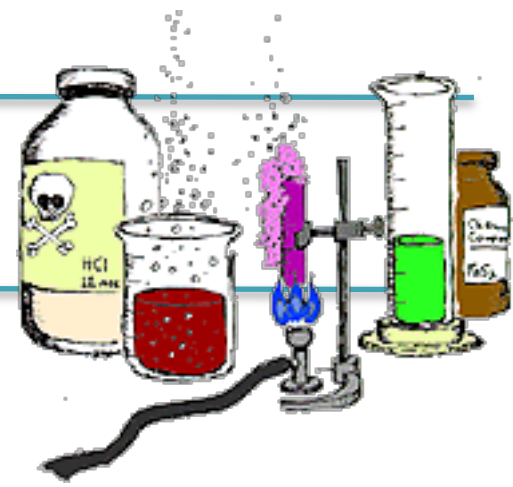


Solution aqueuse
Incolore de H_2O_2



H_2O_2
Bulles d'oxygène

Vitesse de réaction:



Variation d'une grandeur par unité de temps

Elle est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif soit par rapport à l'apparition d'un produit

Elle s'exprime en unité de concentration par unité de temps $\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$
elle est toujours positive

Variation de concentration du réactif est négative (le réactif disparaît)

Variation de concentration du produit est positive (le produit apparaît)

Vitesse rapide : Produit se forment rapidement

Exemple: précipitation, explosion, ...



Vitesse lente: Longue période



Première tâche est d'établir une définition quantitative précise de la vitesse de la réaction

Une vitesse est définie comme le changement d'une propriété divisé par le temps qu'il faut pour obtenir ce changement

Exemple :

Vitesse d'une voiture:

La vitesse de son changement de position est définie comme la distance parcourue divisée par le temps nécessaire

Nous obtenons « la vitesse moyenne »

Si on divise la longueur d'un voyage par le temps total de ce voyage

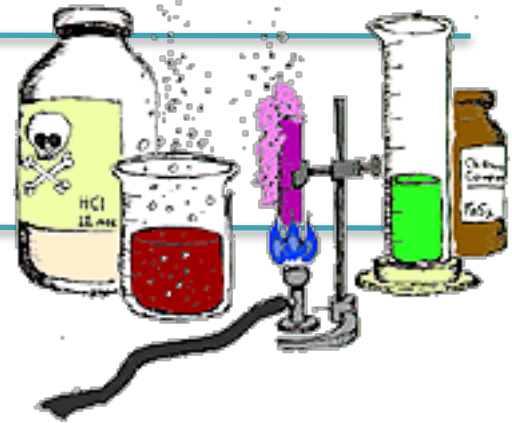
On obtient la vitesse instantanée (lit le compteur de vitesse)

On chimie on exprime la vitesse en fonction de la consommation **des réactifs ou formation des produits**

Vitesse de réaction : variation de le concentration divisée par l'intervalle de temps

$$V = - dR/dT(\text{réactifs})$$
$$V = + dP/dT (\text{Produits})$$

Exemple 1



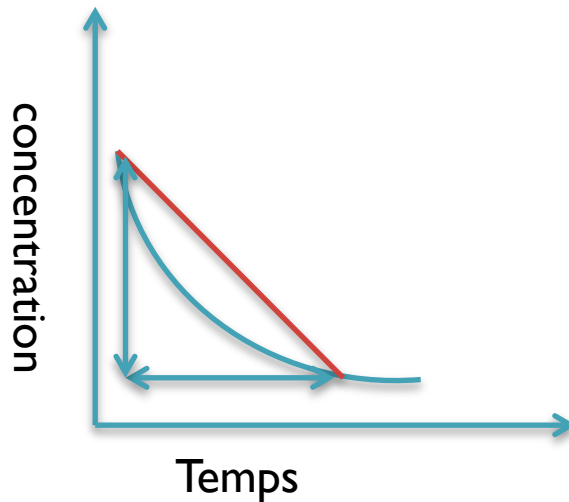
Supposez qu'on étudie la réaction



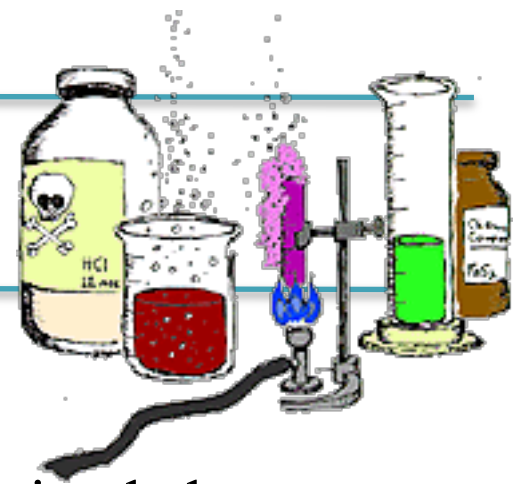
nous trouvons que dans un intervalle de 100 s, la concentration de HI diminue de 4 mmol L^{-1} à $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Quelle est la vitesse moyenne de réaction?

$$V(\text{HI}) = - (3,5 - 4) / 100 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



La vitesse instantanée



- La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court
- La vitesse moyenne diminue lorsque la réaction progresse
- Pour déterminer la vitesse de réaction à un instant donné au cours de la réaction, on détermine:
« la pente de la tangente en fonction du temps »

Cette pente est la vitesse instantanée de la réaction

1. Définitions et détermination des vitesses.

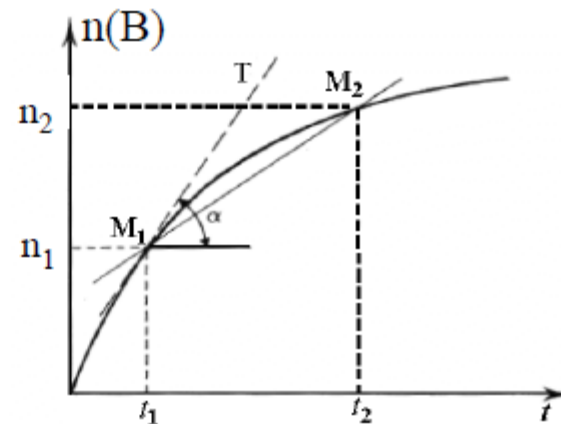
1.1. Vitesse moyenne.



On suit l'évolution, à $T = \text{cte}$ dans un système fermé de volume V , de la formation du produit B au cours du temps : $n(B) = f(t)$

- vitesse moyenne de la réaction entre t_1 et t_2 :

$$v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \text{pente de la droite } M_1M_2$$



1.2. Vitesse instantanée.

$$v_i = \frac{dn_B}{dt} = \lim_{t_2 - t_1 \rightarrow 0} \left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \right)$$

1.3. Vitesse spécifique instantanée (par unité de volume).

$$v_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$$

Volume \nearrow

• Pour la réaction : $a A + b B \longrightarrow c C + d D$

les vitesses v_A , v_B , v_C et v_D sont différentes, car a , b , c et d peuvent être différents.

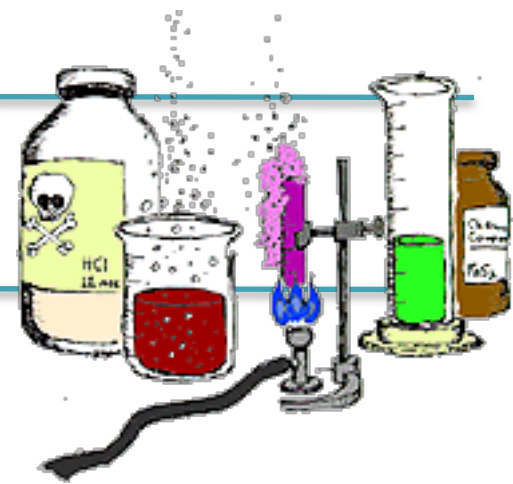
$$v_A = -\frac{d[A]}{dt}; v_B = -\frac{d[B]}{dt}; v_C = +\frac{d[C]}{dt}; v_D = +\frac{d[D]}{dt};$$

Soit v la vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

$$\text{D'où : } v(t) = \ominus \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \ominus \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \oplus \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \oplus \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Exemple 2



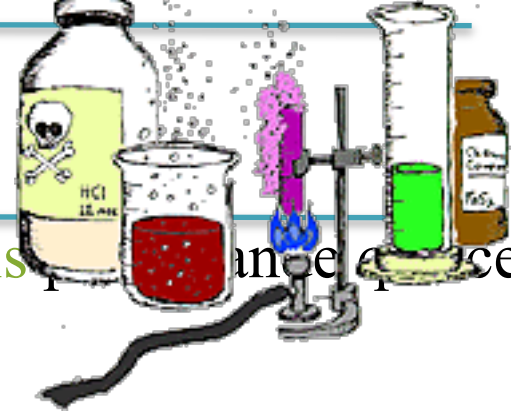
Supposons que la vitesse de la réaction



Soit indiqué sous la forme $-\Delta \text{N}_2\text{O}_5 / \Delta t$

Exprimer la vitesse de cette réaction en termes de la concentration de chacun des produits.

Correction Exemple 2



La vitesse de la disparition de N_2O_5 est deux fois plus grande que celle de la production de O_2

Parce que deux molécules de N_2O_5 sont consommées pour chaque molécule de O_2 produite

On a des lors,

$$\text{Vitesse} = -\Delta \text{N}_2\text{O}_5/\Delta t = 2 \Delta \text{O}_2/\Delta t$$

La vitesse de la disparition de N_2O_5 est la moitié de la vitesse de la production du NO_2 parce que deux molécules de NO_2 sont formées pour chaque molécule de N_2O_5 qui se décompose

$$\text{Vitesse} = -\Delta \text{N}_2\text{O}_5/\Delta t = (1/2) \Delta \text{NO}_2/\Delta t$$

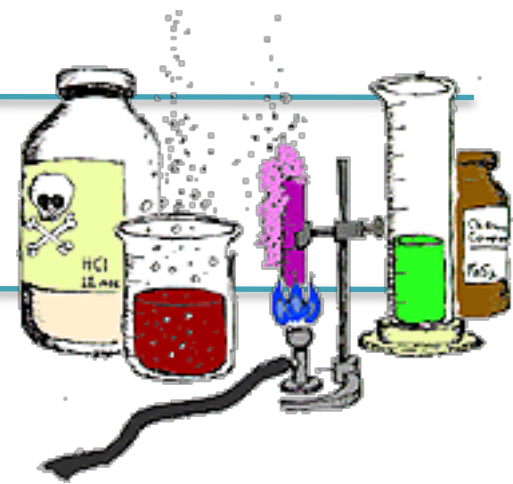
Exemple 3

Calculer à l'aide des données du tableau la vitesse de la production du NO_2 au cours des 10 premières minutes de la réaction



t min	N_2O_5 M	NO_2 M	O_2 M
0	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0	0
10	$0,92 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$	$0,16 \cdot 10^{-2}$
20	$0,68 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$0,28 \cdot 10^{-2}$
30	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$
40	$0,37 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$0,44 \cdot 10^{-2}$
50	$0,27 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$0,48 \cdot 10^{-2}$
60	$0,20 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$0,52 \cdot 10^{-2}$
70	$0,14 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$0,55 \cdot 10^{-2}$
80	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$0,57 \cdot 10^{-2}$
90	$0,08 \cdot 10^{-2}$	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$0,58 \cdot 10^{-2}$
100	$0,06 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$0,59 \cdot 10^{-2}$

Correction Exemple 3

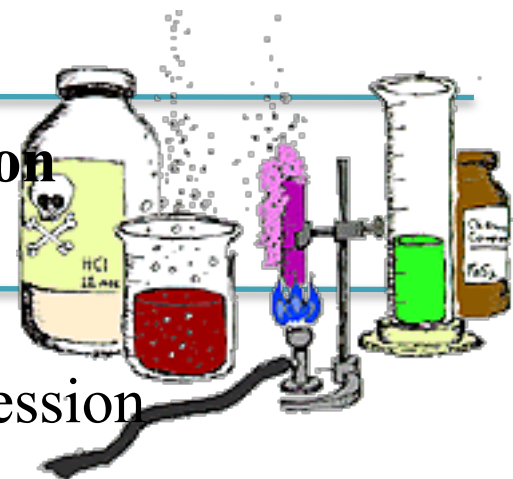


Etant donné que NO_2 est un produit, la vitesse de production de NO_2 est donnée par $\Delta \text{N}_2\text{O}_5 / \Delta t$ au cours des 10 premières minutes de la réaction:

$$\text{Vitesse} = \Delta \text{NO}_2 / \Delta t = (0,64 \cdot 10^{-2} - 0) / (10 - 0) = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

On remarque que la production de NO_2 est **deux plus grande** que la consommation de N_2O_5 durant le même temps.

Détermination expérimentale des vitesses de réaction

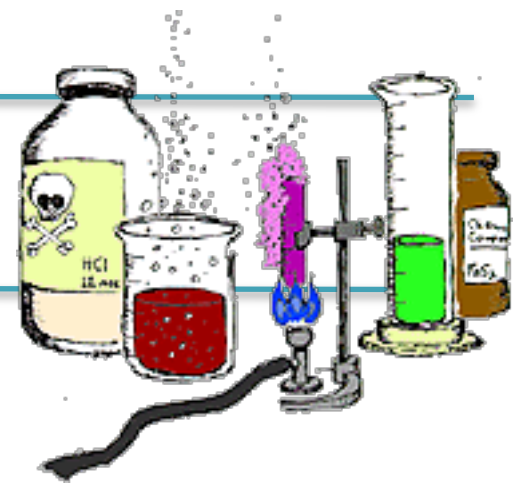


- Composés gazeux: détermination de la pression partielle
- Electrolyte : mesure de la conductivité électrique
- Substance chirale: mesure du pouvoir rotatoire
- Utilisation des méthodes spectroscopiques (IR, UV, visible)

L'intensité du spectre détermine la concentration des substances présentes

- Dosage chimique d'un réactif ou d'un produit : on prélève à des temps plus ou moins rapprochés un échantillon et on effectue un dosage acido-basique ou oxydoréduction,.....etc

Applications bio-médicales



- Désintégration radioactives
- Dégradation d'un médicament
- Elimination d'un médicament:
 1. Par les urines
 2. Au cours d'une injection intraveineuses répétées à intervalles de temps égaux

3. Influence de la concentration sur la vitesse d'une réaction : ordre d'une réaction.

Expression de la vitesse en fonction des concentrations des réactifs :



$$v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

α : ordre partiel par rapport à A

β : ordre partiel par rapport à B

$\alpha + \beta$: ordre total ou global de la réaction

k {
- constante de vitesse
- dépend de la température
- l'unité de k dépend de l'ordre global α et β

4. Relation concentration/temps : Equation Cinétique.

4.1. Système comportant un seul réactif.



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha \quad : \text{Equation Cinétique}$$

La vitesse possède un ordre α par rapport à A.

a) Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$

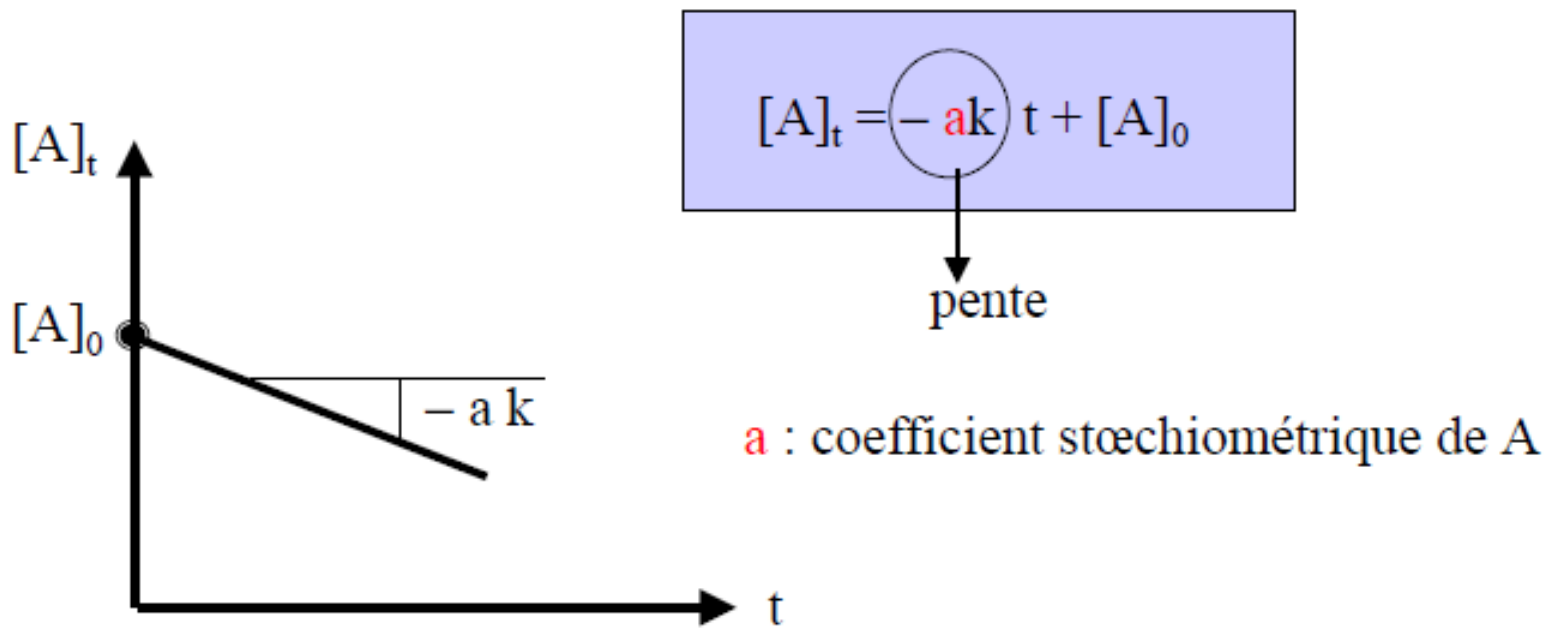
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k$$

$$d[A] = -a k dt \implies \text{on intègre : } \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -a k \int_{t=0}^t dt$$

$$\text{Après intégration : } [A]_t - [A]_0 = -a k t$$

$$\implies [A]_t = [A]_0 - a k t$$

$[A]_t$ varie linéairement en fonction de t :



Ordre 0 : $v = k = \text{constante} !!$

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

$$T_{1/2} = 2/a k A_0$$

Aux réactions d'ordre zéro, la vitesse de réaction est indépendante de la concentration d'un réactif, Ceci est vrai pour de nombreuses réactions catalysées par les enzymes, pourvu que la concentration du réactif soit très supérieure à la concentration de l'enzyme qui détermine la vitesse. Par exemple, l'oxydation biologique de l'éthanol en acétaldéhyde par l'enzyme alcool déshydrogénase du foie est d'ordre zéro par rapport à l'éthanol.

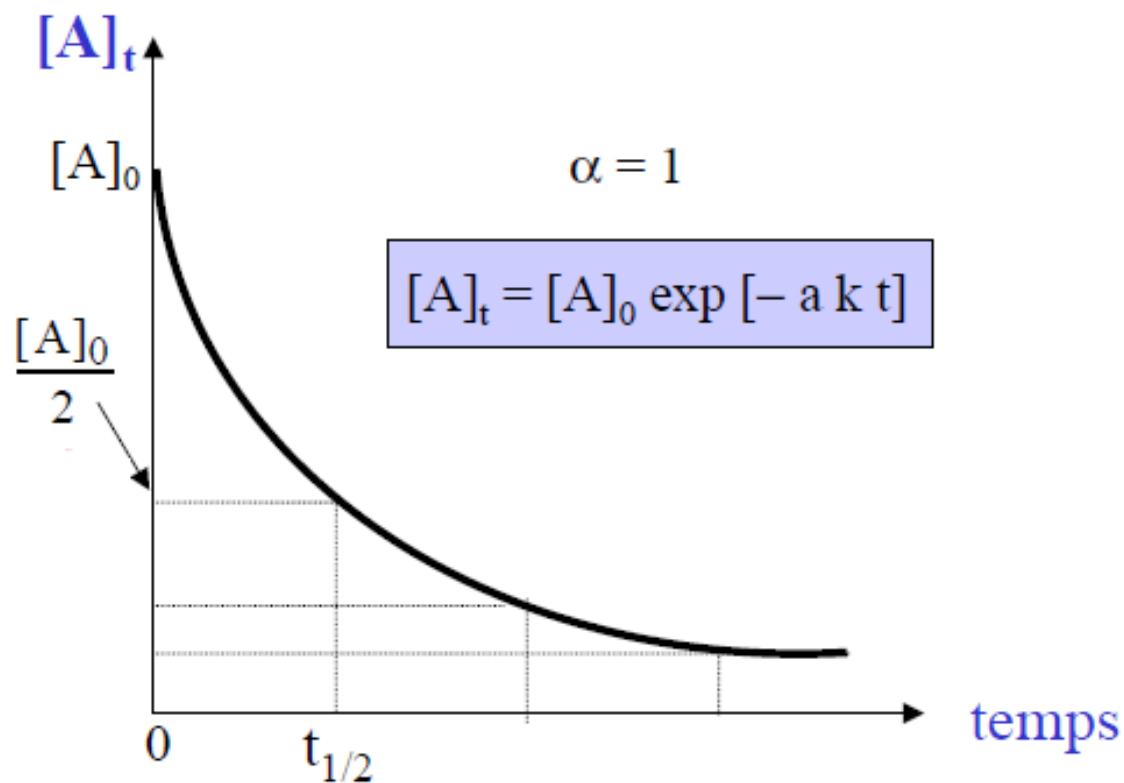
Les réactions d'ordre zéro sont rares. Il ne peut pas s'agir d'une réaction élémentaire, on est donc dans le cas d'une dégénérescence d'ordre. Il s'agit toujours de réactions hétérogènes dont la vitesse est limitée par la surface de contact entre phases.

La décomposition du pentoxyde de diazote solide N_2O_5 en NO_2 et O_2 est limitée par la sublimation du solide, celle-ci ne dépend pas de la concentration. La réaction est donc d'ordre 0 ; alors que si on opère directement en phase gazeuse elle est d'ordre 1.

La décomposition de PH_3 gaz (phosphine) au contact d'un filament de tungstène chauffé se fait à vitesse constante. Cette vitesse dépend de la surface active du filament de tungstène. La réaction subit une catalyse hétérogène qui fixe la vitesse, donc impose un ordre égal à zéro.

b) Réaction d'ordre 1 : $\alpha = 1$

Equation Cinétique





$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^1$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -a k \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration :

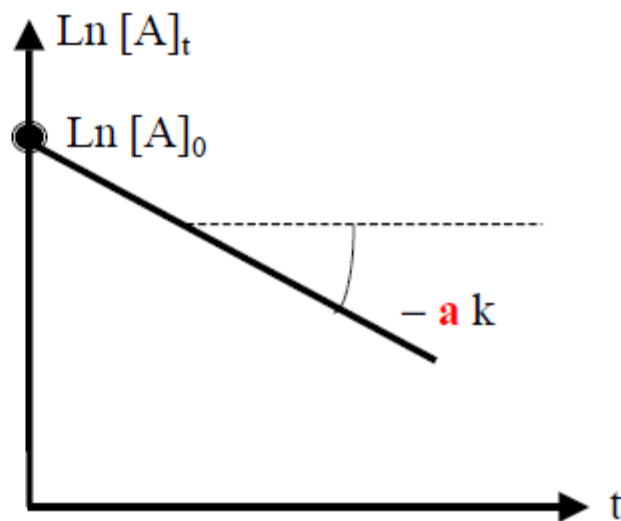
$$\text{Ln } [A]_t - \text{Ln } [A]_0 = -a k t$$

D'où :

$$\text{Ln } \frac{[A]_t}{[A]_0} = -a k t$$

$$\text{Ln}[A]_t = \text{Ln}[A]_0 - a k t$$

k en s^{-1}



- Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

$t_{1/2}$: temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif.

$$\text{à } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\text{Equation cinétique} \Rightarrow \text{Ln} \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = \text{Ln} \frac{1}{2} = - a k t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \text{Ln} 2 = a k t_{1/2} \quad \Rightarrow \quad \boxed{t_{1/2} \approx \frac{0,7}{a k}}$$

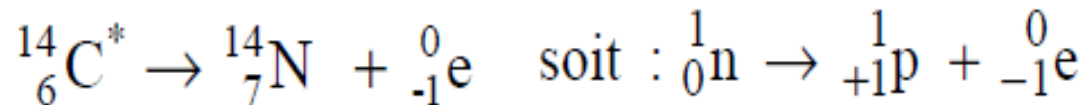
$t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$: (quand $\alpha = 1$)

Ordre 1 : Unité de k : (temps)⁻¹

- Exemple d'une réaction d'ordre 1 :

Datation par le carbone 14.

La désintégration radioactive du carbone 14 s'écrit :



Elle obéit à une loi cinétique du premier ordre. L'activité A (vitesse de désintégration) s'écrit :

$$A = -\frac{1}{1} \frac{dN}{dt} = \lambda N_t \quad \Rightarrow \quad N_t = N_0 \exp(-\lambda t)$$

λ est la constante de vitesse dite «constante radioactive», N_0 est le nombre de désintégrations observées à un instant initial t_0 et N_t celui à un instant t postérieur.

c) Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$

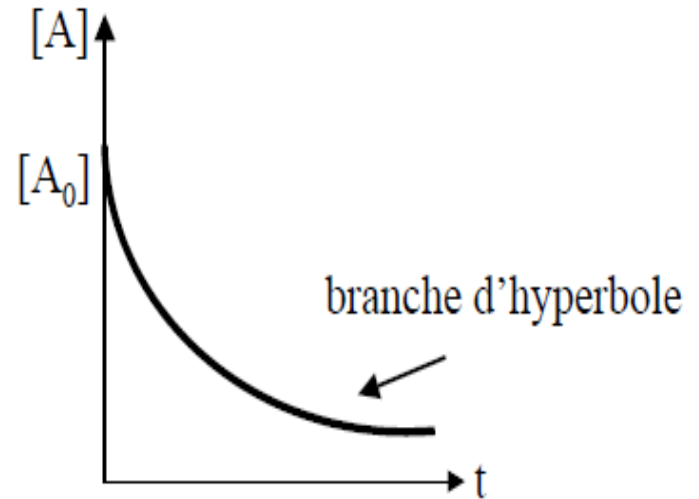


$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

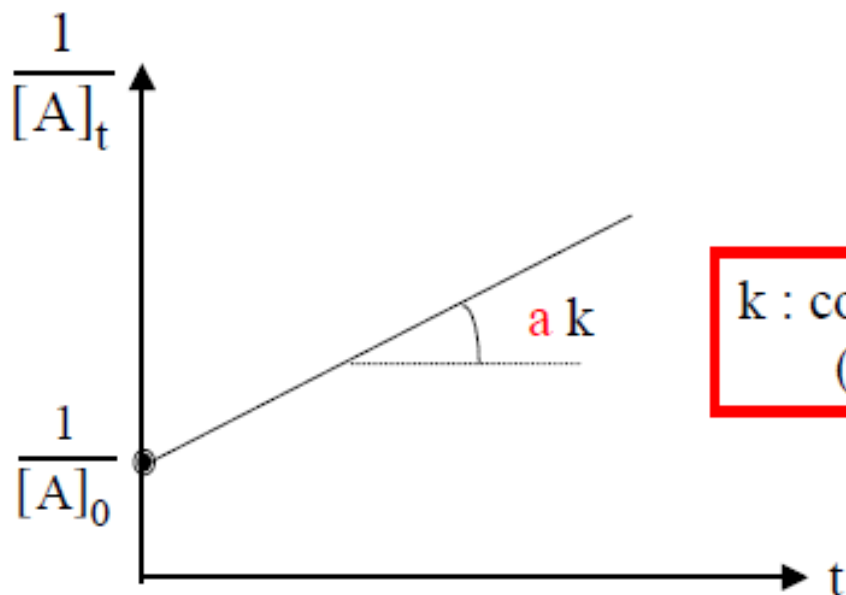
$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = a k dt$$

Intégration : $\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = a k \int_{t=0}^t dt$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a k t$$



$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$$



k : concentration⁻¹. temps⁻¹
(mol⁻¹.L.s⁻¹)

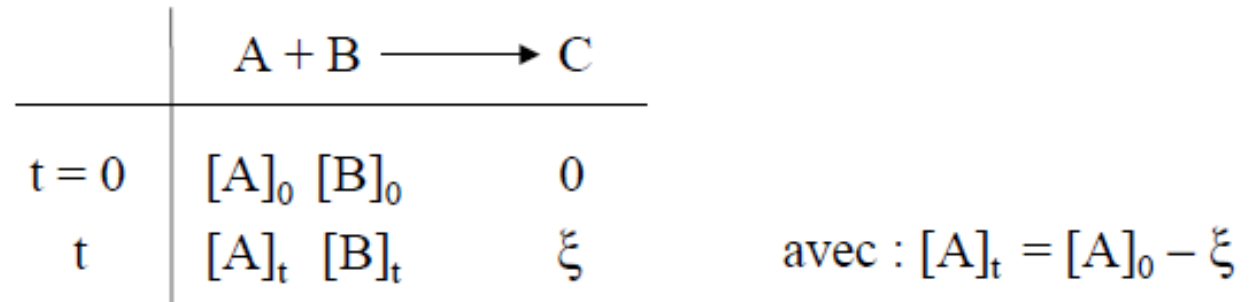
$$\text{à } t = t_{1/2} : [A]_t = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = a k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$$

$\Rightarrow t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$ ($\alpha = 2$)

4.2. Système comportant deux réactifs.

Cas : $[A]_t = [B]_t$; ($\alpha = 1$; $\beta = 1$)



Puisque 1 mole de A réagit avec une mole de B

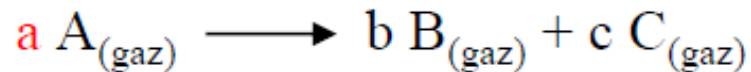
et $[A]_0 = [B]_0 \quad \Rightarrow \quad [A]_t = [B]_t$

$$\Rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_t^1[B]_t^1 = k[A]^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

Loi de vitesse en fonction des pressions partielles.

La vitesse peut aussi être exprimée en fonction des pressions partielles.



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dP_A}{dt} = k(P_A)^\alpha$$

a) Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$

$$-\frac{1}{a} \frac{dP_A}{dt} = kP_A^0 = k$$

$$(P_A)_t = (P_A)_0 - a k t$$

k en pression. temps⁻¹

b) Réaction d'ordre 1 : $\alpha = 1$

$$\frac{dP_A}{P_A} = -a k dt$$

$$\text{Ln} \frac{(P_A)_t}{(P_A)_0} = -a k t$$

k en temps⁻¹

c) Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$

$$\frac{1}{(P_A)_t} - \frac{1}{(P_A)_0} = a k t$$

k : pression⁻¹. temps⁻¹
(bar⁻¹.s⁻¹)

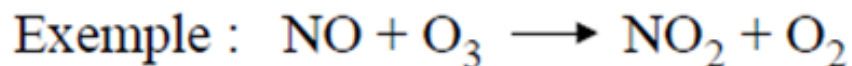
Cinétique des réactions élémentaires.

Réaction élémentaire \Rightarrow elle se fait en un acte, ou en un choc unique.

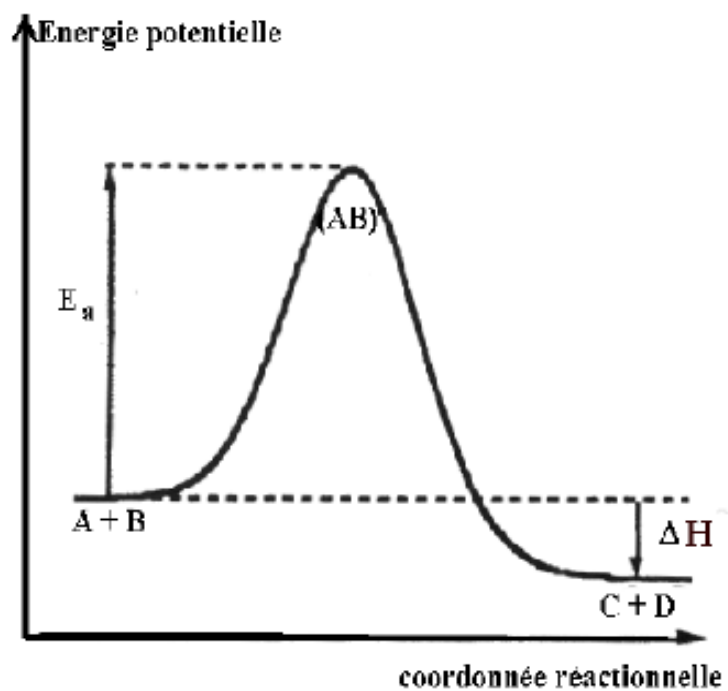
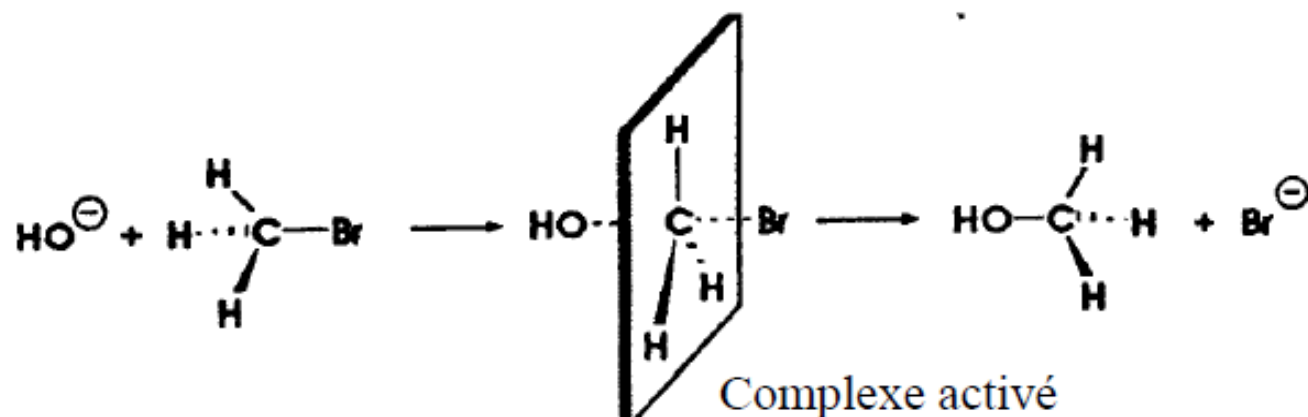
Réaction en une seule étape, faisant seulement intervenir les réactifs.

Dans une réaction élémentaire :

Ordres partiels = Coefficients stœchiométriques



Théorie de l'état de transition ou du complexe activé.



Loi d'Arrhénius.

Influence de la température sur la vitesse des réactions :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

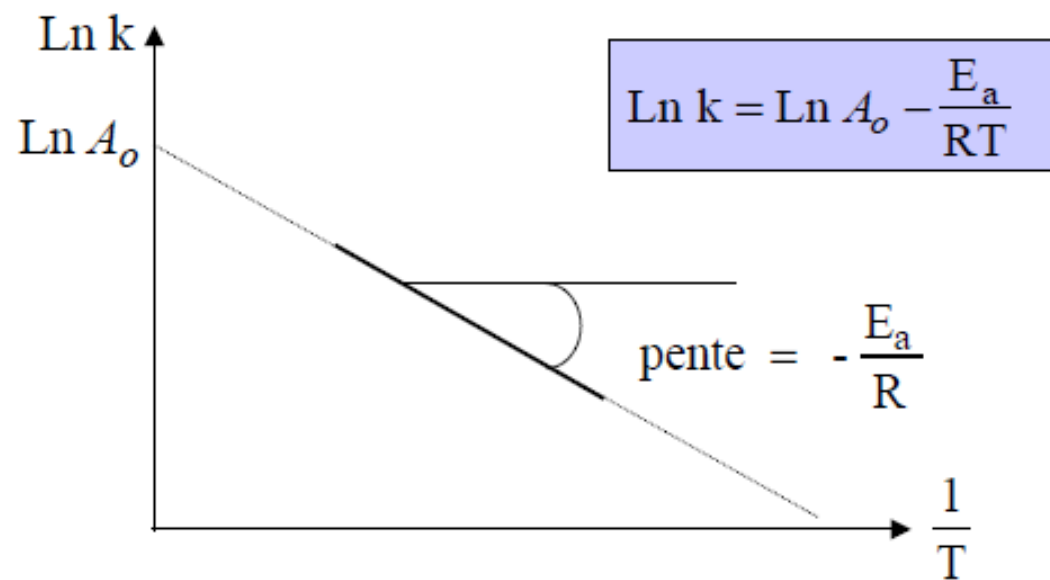
$$k = A_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \text{Ln } k = \text{Ln } A_o - \frac{E_a}{RT}$$

A_o : facteur préexponentiel

- A_o est indépendant de la température.
- A_o a les mêmes unités que k .

E_a : Energie d'activation. Elle a les mêmes unités que RT ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

k augmente avec T



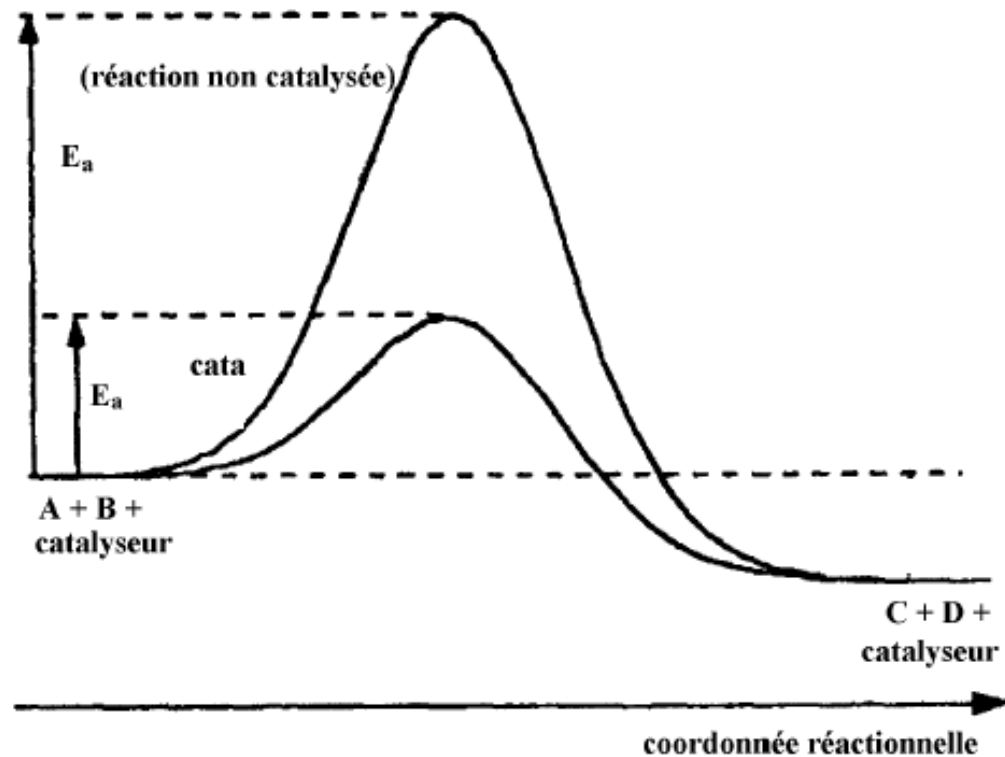
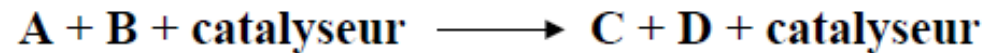
$$\text{à } T_1: \text{Ln } k_1 = \text{Ln } A_o - \frac{E_a}{RT_1} \quad (1)$$

$$\text{à } T_2: \text{Ln } k_2 = \text{Ln } A_o - \frac{E_a}{RT_2} \quad (2)$$

$$(2) - (1) \Rightarrow \text{Ln } \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Catalyse.

Un catalyseur est un corps qui accélère la vitesse d'une réaction, mais qui n'est pas consommé au cours de celle-ci.

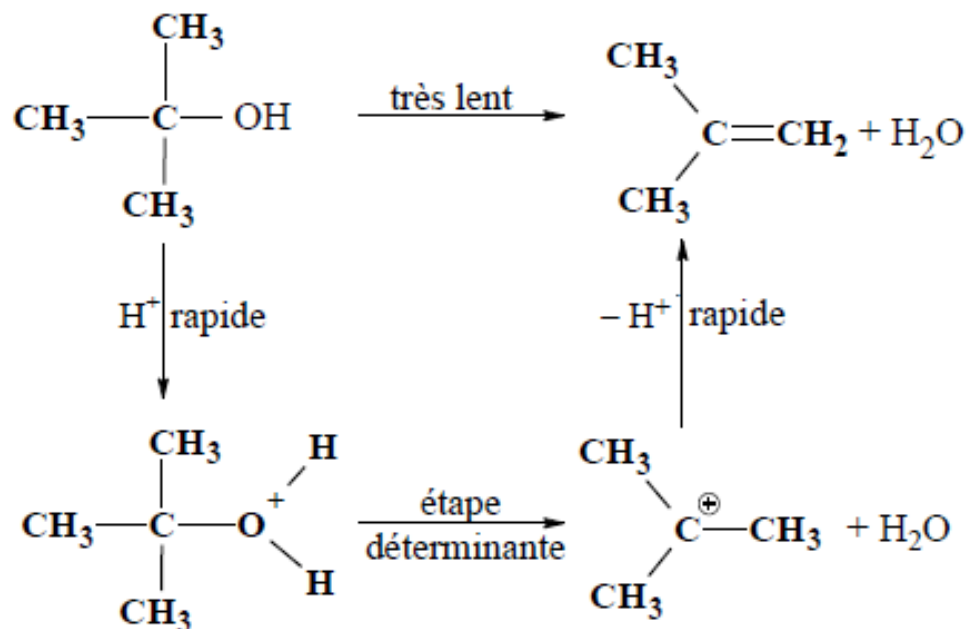


Types de catalyse.

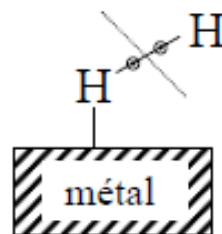
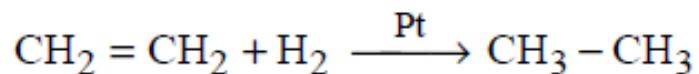
1. Catalyse homogène.

Exemple :

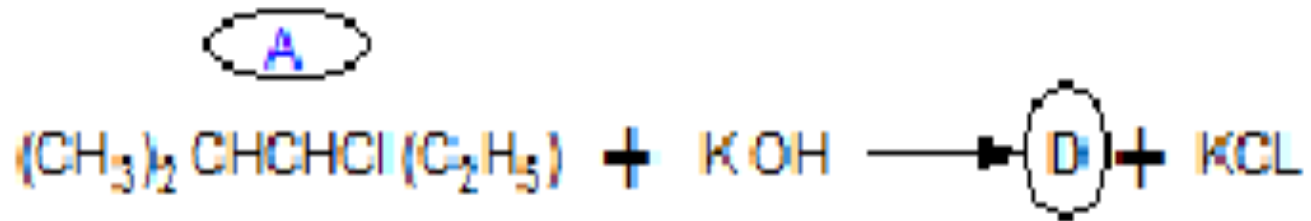
H^+ (catalyse homogène acido/basique)



2. Catalyse hétérogène : *Exemple : hydrogénation catalytique sur platine*



Exo(1): Soit la réaction suivante :



L'étude cinétique conduit aux résultats suivants :

<i>t (s)</i>	<i>0</i>	<i>82</i>	<i>118</i>	<i>160</i>	<i>278</i>	<i>320</i>
<i>[A]</i> <i>MoL⁻¹</i>	<i>10⁻³</i>	<i>0,7.10⁻³</i>	<i>0,6.10⁻³</i>	<i>0,5.10⁻³</i>	<i>0,3.10⁻³</i>	<i>0,25.10⁻³</i>

Questions:

1. Quel est l'ordre de la réaction et l'expression de la vitesse?
2. Quel est le temps de demi-réaction et la vitesse à $t \frac{1}{2}$?
3. Quelle est la concentration de D formé au bout de 480 s?
4. Détaillez le mécanisme de la réaction tout en précisant la stéréochimie du composé D ?

On trace les différentes courbes et on cherche celle qui nous donne le k cst a différents points

T (s)	0	82	118	160	278	320
A mol/l	10^{-3}	$0,710^{-3}$	$0,610^{-3}$	$0,510^{-3}$	$0,310^{-3}$	$0,2510^{-3}$
Ln A	-6,907	-7,264	-7,418	-7,600	-8,111	-8,294
1/A	1000	1428,5	1666,6	2000	3333,3	4000

1) Pour ln A on trouve k cst = - 0,004 donc l'ordre de la réaction: 1

2) $t_{1/2} = \ln 2 / k$ $t_{1/2} = 0,69 / 0,004$ donc $t_{1/2} = 172,5$ s

3) $\ln A = \ln A_0 - kt$ à 480s on trouve $\ln A = \ln 10^{-3} - (0,004 * 480)$

Donc $\ln A = -8,827$ $A = 0,000146$ mol/l

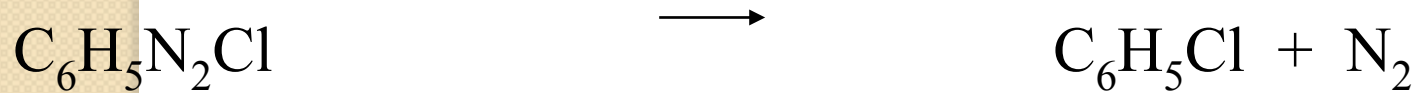
La réaction est de type SN1 le mécanisme se fait en deux étapes

Formation du carbocation on obtient un mélange racémique 50% R et

50% S

Exercice 2

Lorsqu'on étudie à 48 °C la réaction suivante :



On constate que le substrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ se décompose à moitié au bout de 16,4 mn quelque soit la concentration initiale.

1°/ Quel est l'ordre de cette réaction ?

2°/ Etablir l'expression donnant la variation de la concentration en fonction du temps.

3°/ Calculer la constante de vitesse k .

Correction Ex2:

1) On constate que le substrat $C_6H_5N_2Cl$ se décompose à **moitié au bout de 16,4 mn** = $t_{1/2}$ **quelque soit la concentration initiale**. Le temps de demi réaction ne dépend pas de la concentration initiale c'est donc l'ordre (1) $t_{1/2} = \ln/k$

2) 2

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \quad \frac{d[A]}{[A]} = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -a k \int_{t=0}^t dt$$

3) $k??$

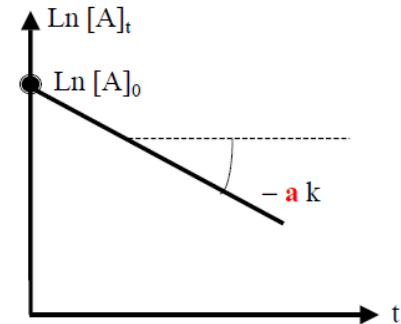
Après intégration : $\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -a k t$

D'où :

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -a k t$$

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - a k t$$

k en s^{-1}



$$t_{1/2} = \ln/k$$

$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$

$$k = 0,042 \text{ min}^{-1}$$

Exercice3: Soit la réaction :



A l'instant $t=0$, le mélange titre 0,05 mol/L en chacun des réactifs. Lorsqu'on étudie la réaction à 303 K, on trouve que la constante de vitesse k dépend de la concentration initiale du réactif et que la moitié du réactif se décompose au bout de 81,34 min.

1°) Quel est l'ordre de la réaction?

2°) Donner l'expression représentant la variation de la concentration en fonction du temps.

3°) Calculer la constante de vitesse et l'énergie d'activation E_a de cette réaction à $T=303$ K.

On donne $R= 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $A=4,03. 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

1) $t_{1/2} = 81,34 \text{ min}$

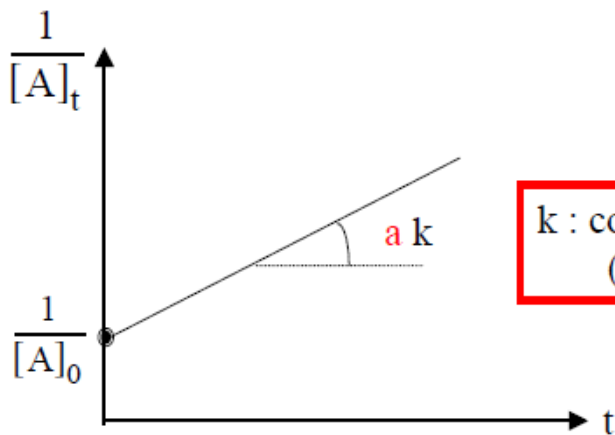
la constante de vitesse k dépend de la concentration initiale du réactif

Donc réaction est d'ordre 2

$t_{1/2} = 1/kA_0$ le temps de demi réaction ne dépend pas de la concentration

2)

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$$



k : concentration⁻¹. temps⁻¹
(mol⁻¹.L.s⁻¹)

à $t = t_{1/2}$: $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = a k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$$

$\Rightarrow t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$ ($\alpha = 2$)

3) $k?? A_0 = 0,05 \text{ mol/l}$

$K = 1/A_0 t_{1/2}$

$1/0,05 * 4880,4$

$k = 0,004 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$

$T = 303 \text{ K.}$

On donne $R = 8,31$

$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $A = 4,03. 10^{10}$

$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Calcul de la constante k :

$K = A_0 e^{-E_a/RT}$

$T = 303 \text{ K.}$

On donne $R = 8,31$

$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $A = 4,03. 10^{10}$

$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

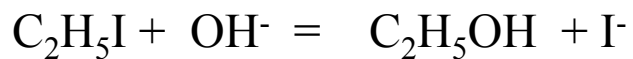
$\ln 0,004 = \ln 4,03 \cdot 10^{10} - E_a/$

$8,31 * 303$

$E_a = 7482,28 \text{ KJmol}^{-1}$

Exercices 4

On considère la réaction de substitution de l'iodo éthane par les ions hydroxyde



La vitesse initiale s'écrit $V_0 = k(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_0^p (\text{OH}^-)_0^q$

expérience	1	2	3
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_0 (10^{-3} \text{ mol/l})$	1	1	2
$(\text{OH}^-)_0 (10^{-3} \text{ mol/l})$	1	5	5
$V_0 (10^{-3} \text{ mol/l min}^{-1})$	0,9	4,5	9

$$\text{Expérience 1: } V_{o1} = k = (C_2H_5I)_{o1}^p (OH^-)_{o1}^q$$

$$\text{Expérience 2: } V_{o2} = k = (C_2H_5I)_{o2}^p (OH^-)_{o2}^q$$

$$\text{Expérience 3: } V_{o3} = k = (C_2H_5I)_{o3}^p (OH^-)_{o3}^q$$

Des expériences 1 et 2 : $(C_2H_5I)_{o1} = (C_2H_5I)_{o2}$

$$V_{o2}/V_{o1} = ((OH^-)_{o2}/(OH^-)_{o1})^q$$

$$(9 \cdot 10^{-7} / 4,5 \cdot 10^{-7}) = (5 \cdot 10^{-3} / 10^{-3})^q$$

$$5 = 5^q \quad q = 1$$

Des expériences 2 et 3 : $(OH^-)_{o3} = (OH^-)_{o2}$

$$V_{o3}/V_{o2} = ((C_2H_5I)_{o3}/(C_2H_5I)_{o2})^p$$

$$(9 \cdot 10^{-7} / 4,5 \cdot 10^{-7}) = (2 \cdot 10^{-3} / 10^{-3})^p$$

$$2 = 2^p \quad p = 1$$

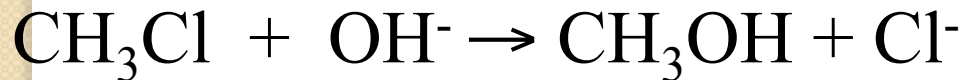
On obtient $v = k(C_2H_5I) \cdot (OH^-)$

Réaction est de l'ordre partiel 1 par rapport à C_2H_5I et d'ordre partiel 1 par rapport à OH^-

L'ordre globale 2

QCM

A propos de la SN :



- ✓ la réaction se fait en une seule étape
- la réaction se fait en deux étapes
- la vitesse de réaction dépend uniquement de $[\text{CH}_3\text{Cl}]$
- ✓ l'ordre global de la réaction est égal à 2
- au cours de la réaction, il n'y a pas de formation d'un état de transition.

QCM

On étudie, à 20 °C, la cinétique de la substitution nucléophile : $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$

Au cours de cette réaction ou l'eau est en excès, on effectue des dosages de CH_3Br sur des prélèvements de la solution. Ces mesures sont faites pour deux concentrations initiales différentes. On obtient les résultats regroupés dans le tableau 1 :

- a. Le temps de demi-réaction est égal à 24 mn
- ✓ b. Le temps de demi-réaction est égal à 32 mn
- ✓ c. $t^{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale
- ✓ L'ordre global de la réaction est 1
- e. L'ordre global de la réaction est 2

Quelque soit la concentration initiale
le temps de demi réaction est
toujours égale à 32

Temps (mn)	$[\text{CH}_3\text{Br}]_0$ (mol.l^{-1})	
0	0,32	0,16
8	0,27	0,135
24	0,19	0,095
32	0,16	0,08
50	0,11	0,05