

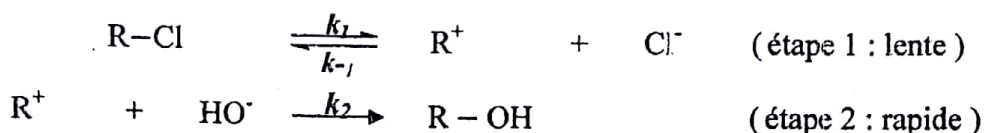
Série de TD n° 01

Exercice n°1

Soit la réaction de substitution nucléophile (SN1) suivante :



dont le mécanisme est :



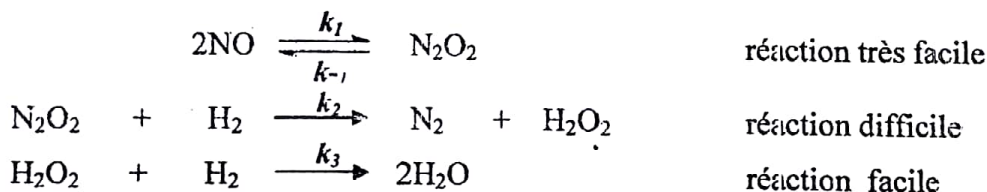
Montrer que la cinétique de cette réaction n'obéit pas à la loi de Van't Hoff et que sa vitesse est d'ordre 1 par rapport à R-Cl

Exercice n°2

On considère la réaction d'équation chimique :



1. Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.
2. On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :



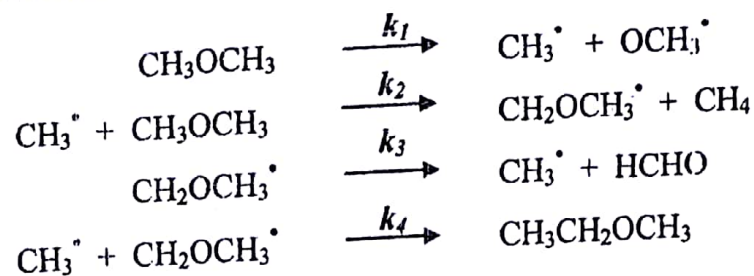
Déduire de ce mécanisme la vitesse de formation de H<sub>2</sub>O en fonction des concentrations de NO et de H<sub>2</sub>

Exercice n°3

La décomposition thermique de l'éther diméthylique est :



et est supposé avoir un mécanisme en chaîne de radicaux libres :



1. Avec l'aide de l'hypothèse de l'état stationnaire et des approximations usuelles pour les coefficients d'initiation et de terminaison qui sont petits montrer que :

$$v = \frac{-d[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{dt} = k_0[\text{CH}_3\text{OCH}_3]^n$$

2. Si les énergies d'activation des étapes individuelles sont :

$$E_1 = 80 \text{ kcal.mol}^{-1}, \quad E_2 = 15 \text{ kcal.mol}^{-1}, \quad E_3 = 38 \text{ kcal.mol}^{-1}, \quad E_4 = 8 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Montrer que l'énergie d'activation globale est :  $E_0 = 62.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$$k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] = [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\bullet] (k_3 + k_4 [\text{CH}_3^\bullet])$$

TD 2 Exo 3

### Autocatalyse

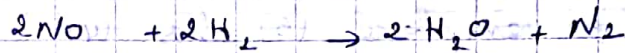
#### Exercice d'application

Soit la réaction suivante :  $A \longrightarrow B + C$ , qui est du premier ordre par rapport à A et B. Les concentrations initiales sont :  $[A]_0 = a = 1 \text{ mol/l}$ ,  $[B]_0 = b = 10^{-2} \text{ mol/l}$  et  $[C]_0 = 0 \text{ mol/l}$ .

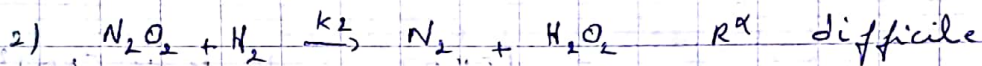
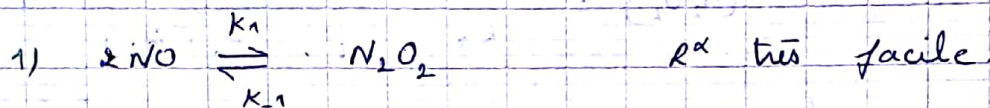
1. De quel type est cette réaction ?
2. Calculer la concentration de B à un instant  $t$ .
3. Quelle est l'allure de la courbe  $[B] = f(t)$  ?
4. Que se passe-t-il si  $[B]_0 = 0$  ?

TD N° 01

EXO 2:  
n'est pas une R<sup>x</sup> élémentaire. Si la R<sup>x</sup> est élémentaire  
il faut  $\nu$  l'ordre = nbre stœchiométrique  
parce que la R<sup>x</sup> élémentaire elle est d'ordre 1 et elle  
est très rare.



$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = f([\text{NO}][\text{H}_2])$$



les intermédiaires sont:  $\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

on applique l'A.E.P.S.

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] \quad (1)$$

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2 k_3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

$$\text{de (2)} \Rightarrow k_1 [\text{NO}]^2 - [\text{N}_2\text{O}_2] (k_{-1} + k_2 [\text{H}_2]) = 0$$

$$k_1 [\text{NO}]^2 = [\text{N}_2\text{O}_2] (k_{-1} + k_2 [\text{H}_2])$$

$$\Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2]} \quad (5)$$



de (3) on a :  $k_3 [H_2O_2] [H_1] = k_2 [N_2O_2] [H_2]$ .

$$\Rightarrow [H_2O_2] = \frac{k_2 [N_2O_2] [H_2]}{k_3 [H_1]}$$

$$\Rightarrow [H_2O_2] = \frac{k_2}{k_3} [N_2O_2] \quad (4)$$

on remplace (5) dans (4)

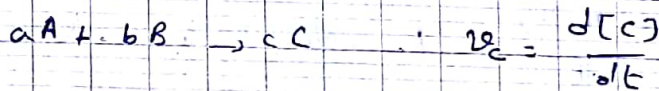
$$\Rightarrow [H_2O_2] = \frac{k_2}{k_3} \frac{k_1 [NO]^2}{k_{-1} + k_2 [H_2]} \quad \text{R}^{\text{e}} \text{ (1) difficile} \Rightarrow k_2 [H_2] \ll k_{-1}$$

(6) dans (1)  $\Rightarrow$

$$v_{H_2O} = \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{2 k_3 k_2 k_1 [NO]^2 [H_2]}{k_3 (k_{-1} + k_2 [H_2])}$$

$$k_2 [H_2] \ll k_{-1}$$

$$v_{H_2O} = \frac{2 k_1 k_1}{k_{-1}} [H_2] [NO]^2$$



$$v = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \Rightarrow v = \frac{v_c}{c}$$



as Radicals have  $\text{CH}_3^\cdot$ ,  $\text{OCH}_3^\cdot$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot$

on application of AEPSC

$$\frac{d[\text{CH}_3^\cdot]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] - k_2 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_3 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] - k_4 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] = 0$$

$$[\text{CH}_3\text{OCH}_3] (k_1 - k_2 [\text{CH}_3^\cdot]) + [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] (k_3 - k_4 [\text{CH}_3^\cdot]) = 0$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_3 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] = k_2 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_4 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot]$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_3 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] = [\text{CH}_3^\cdot] (k_2 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_4 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot])$$

$$[\text{CH}_3^\cdot] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_3 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot]}{k_2 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_4 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot]}$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] - k_2 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_3 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] - k_4 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] - k_3 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] - k_4 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] [\text{CH}_3^\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] - k_4 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] - k_4 [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] [\text{CH}_3^\cdot] = 0$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] = 2k_4 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot]$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_2\text{OCH}_3^\cdot] = \frac{k_1}{2k_4} \frac{[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{[\text{CH}_3^\cdot]} \quad (3)$$

$$(3) \text{ into (1)} \Rightarrow k_2 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] - k_3 \frac{k_1}{2k_4} \frac{[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{[\text{CH}_3^\cdot]} - k_4 \frac{k_1}{2k_4} \frac{[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{[\text{CH}_3^\cdot]} [\text{CH}_3^\cdot] = 0$$

$$k_2 [\text{CH}_3^\cdot] [\text{CH}_3\text{OCH}_3] - \frac{k_3 k_1}{2k_4} \frac{[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{[\text{CH}_3^\cdot]} - \frac{1}{2} k_1 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] = 0$$

$$[\text{CH}_3^\cdot] (k_2 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] - \frac{1}{2} k_1) = \frac{k_3 k_1}{2k_4} \frac{[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{[\text{CH}_3^\cdot]}$$

$$x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

September 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | Sun | Mon | Tue | Wed | Thu | Fri | Sat | Sun | Mon | Tue | Wed | Thu | Fri | Sat | Sun

$$K_2 [CH_3^\bullet] [CH_3COH_3] = K_3 \frac{k_1}{2k_4} \frac{[CH_3COH_3]}{[CH_3^\bullet]} = k_4 [CH_3^\bullet] \left( \frac{k_1}{2k_4} \frac{[CH_3COH_3]}{[CH_3^\bullet]} \right) = 0$$

$$K_2 [CH_3^\bullet] [CH_3COH_3] = \frac{k_1}{2k_4} \frac{[CH_3COH_3]}{[CH_3^\bullet]} (K_3 + k_4 [CH_3^\bullet])$$

$$\Delta = \frac{b^2 - 4ac}{2a}$$

$$K_2 [CH_3^\bullet] [CH_3^\bullet] = \frac{k_1}{2k_4} \frac{[CH_3COH_3]}{[CH_3COH_3]} (K_3 + k_4 [CH_3^\bullet])$$

$$[CH_3^\bullet]^2 = \frac{k_1}{2k_4 K_2} (K_3 + k_4 [CH_3^\bullet])$$

$\Delta = \frac{b^2 - 4ac}{2a}$   
 $\Delta = \frac{b^2 - 4ac}{2a}$   
 $\Delta = \frac{b^2 - 4ac}{2a}$

$$[CH_3^\bullet]^2 = \frac{k_1 K_3}{2k_4 K_2} + \frac{k_1 k_4}{2k_4 K_2} [CH_3^\bullet] = 0$$

$$[CH_3^\bullet]^2 - \frac{k_1}{2k_4} [CH_3^\bullet] - \frac{k_1 K_3}{2k_4 K_2} = 0 \quad \text{eq de 2<sup>ème</sup> degré}$$

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$[CH_3^\bullet]^2 - \frac{k_1}{2k_4} [CH_3^\bullet] - \frac{k_1 K_3}{2k_4 K_2} = 0$$

$$\Delta = \frac{k_1^2}{4k_4^2} + 4 \frac{k_1 K_3}{2k_4 K_2} = \frac{k_1^2}{4k_4^2} + 2 \frac{k_1 K_3}{k_4 K_2} = 0$$

$$\Delta = \frac{k_1^2}{4k_4^2} \left( 1 + 8 \frac{k_1 K_3}{k_4 K_2} \right) = 0$$

$$[CH_3^\bullet] = \frac{k_1}{2k_4} \pm \sqrt{\frac{k_1^2}{4k_4^2} \left( 1 + 8 \frac{k_1 K_3}{k_4 K_2} \right)}$$

$$\frac{1}{2} \frac{L}{2}$$

$$[CH_3^\bullet] = \frac{k_1}{2k_4} + \frac{k_1}{2k_4} \sqrt{1 + \frac{8k_1 K_3}{k_4 K_2}}$$

$$[CH_3^\bullet] = \frac{k_1}{4k_4} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{8k_1 K_3}{k_4 K_2}} \right)$$



$$[CH_3^{\bullet}] = \frac{\sqrt{k_1} \sqrt{k_1}}{4 \sqrt{k_2} \sqrt{k_2}} \left( \frac{\sqrt{4 k_2 k_3}}{k_1 k_4} \right) \quad \sqrt{\frac{2}{k_2}} = \frac{\sqrt{k_2}}{\sqrt{k_2} \sqrt{k_2}}$$

$$= \frac{\sqrt{k_1} \times \sqrt{k_1}}{4 \sqrt{k_2}} \left( \sqrt{\frac{2 k_3}{k_4}} \right) = \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_2}} \frac{\sqrt{k_1} \sqrt{k_3}}{\sqrt{k_4}}$$

$$[CH_3^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2 k_2 k_4}} = \left( \frac{k_1 k_3}{2 k_1 k_4} \right)^{1/2} \quad \text{--- (1)}$$

$$v = - \frac{d[CH_3OCH_3]}{dt} = +k_1 [CH_3OCH_3] + k_2 [CH_3OCH_3] [CH_3^{\bullet}]$$

$$= [CH_3OCH_3] (k_1 + k_2 [CH_3^{\bullet}])$$

$$= [CH_3OCH_3] \left( k_1 + k_2 \left( \frac{k_1 k_3}{2 k_2 k_4} \right)^{1/2} \right)$$

$$= [CH_3OCH_3] \left( k_1 + k_2 \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2 k_2 k_4}} \right) \quad k_2 = \sqrt{k_2} \sqrt{k_2}$$

$$= [CH_3OCH_3] \left( k_1 + \sqrt{\frac{k_2 k_1 k_3}{2 k_4}} \right)$$

$$k_1 \ll \sqrt{\frac{k_2 k_1 k_3}{2 k_4}}$$

$$\Rightarrow v = - \frac{d[CH_3OCH_3]}{dt} = \sqrt{\frac{k_2 k_1 k_3}{2 k_4}} [CH_3OCH_3]$$

par analogie avec :  $-\frac{d[CH_3OCH_3]}{dt} = k_0 [CH_3OCH_3]$

$$k_0 = \sqrt{\frac{k_2 k_1 k_3}{2 k_4}} \Rightarrow k_0 = A_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

$\Rightarrow$  le premier ordre

$$v = \left( \frac{k_2 k_1 k_3}{2 k_4} \right)^{1/2} [CH_3OCH_3]$$

$$E_0 = f(E_1, E_2, E_3, E_4)$$

$$k_0 = \left( \frac{k_1 k_2 k_3}{2 k_4} \right)^{1/2} \quad (*)$$

D'après la loi d'Arrhenius:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$A_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} + A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}}}{2 A_4 e^{-\frac{E_4}{RT}}} \quad (**)$$

$$A_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} = \left( \frac{A_1 A_2 A_3}{2 A_4} \right)^{1/2} e^{-\frac{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4)}{RT}} \quad (***)$$

$$\ln A_0 + \frac{E_0}{RT} = \ln \left( \frac{A_1 A_2 A_3}{2 A_4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \left( \frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4}{RT} \right)$$

par identification:  $A_0 = \left( \frac{A_1 A_2 A_3}{2 A_4} \right)^{1/2}$

$$E_0 = \frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4}{2}$$

$$E_0 = \frac{80 + 15 + 37.8}{2} = 62,5 \text{ kcal. mol}^{-1}$$



## T.D. No 2

### Exo 1



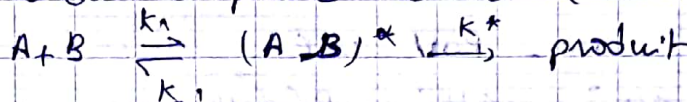
$$\underbrace{\Delta H^\circ, \Delta S^\circ}_{\text{thermo}}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$E_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = 5 \cdot 10^{-2}$$

Théorie du complexe activé (état transition)



$$v = \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = k^* [(A \cdot B)^*]$$

Après le mécanisme statistique  $k^* = \frac{k_B T}{h}$

$$v = \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = \frac{k_B T}{h} [(A \cdot B)^*]$$

$$K_{eq} = \frac{[(A \cdot B)^*]}{[A][B]} \Rightarrow [(A \cdot B)^*] = K_{eq} [A][B]$$

$$\Rightarrow v_{\text{pro}} = - \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = \frac{k_B T}{h} K_{eq} [A][B]$$

$$\text{donc } k = \frac{k_B T}{h} K_{eq} \quad K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_a^\circ}{RT}\right)$$

d'après la loi d'Arrhenius:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

expression en différentielle  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln k = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) + \ln K_{eq}$$

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{k_B/h}{\frac{k_B}{h} T} + \frac{d \ln K_{eq}}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln k}{dt} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_{eq}}{dT}$$



## thermodynamique

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

de gaz

de liquide

$$H = U + PV$$

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V \quad (P = \text{const})$$

$$\Delta U_R^\circ = \Delta H_R^\circ - P(\Delta V)^\circ$$

$$\Delta U_R^\circ = \Delta H_R^\circ$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} \quad (x)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} \Rightarrow \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

$$E_a = RT + \Delta H^\circ$$

$$1) \Delta H_a^\circ = E_a - RT = 50 \times 10^3 - 8,314(300)$$

$$\Delta H_a^\circ = 4,75 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_a^\circ = ?$$

$$\Delta G_a^\circ = \Delta H_a^\circ - T \Delta S_a^\circ$$

$$K = \frac{k_B T}{h} K_{eq}$$

$$K = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\circ}{RT}\right)$$

$$K = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)$$

$$K = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) = \left(\frac{K h}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$$

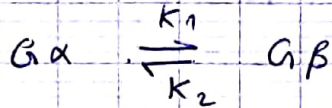
$$\frac{\Delta S_a^\circ}{R} = \ln\left(\frac{K h}{k_B T}\right) + \left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta S_a^\circ = R \ln\left(\frac{K h}{k_B T}\right) + \left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34}$$



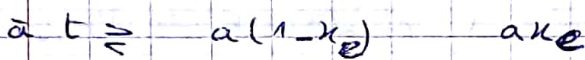
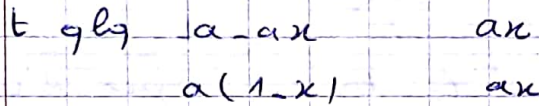
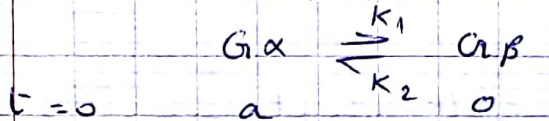
### EX028



1) Démonstration de la forme intégrée de l'eq cinétique

$x$  = fraction de  $G\alpha$  <sup>dissparue</sup> <sub>réagissante</sub>

$$x = \frac{\text{Quantité réagissante}}{\text{Quantité initiale}} = \frac{\text{Quantité réag}}{a}$$



D'après la loi de Van't Hoff

$$v = -\frac{d[G\alpha]}{dt} = \frac{d[G\beta]}{dt} = k_1[G\alpha] - k_2[G\beta]$$

$$-\frac{d[a(1-x)]}{dt} = k_1 a(1-x) - k_2 ax$$

$$-a \frac{d(1-x)}{dt} = a[(k_1(1-x) - k_2 x)]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1-x) - k_2 x \quad (1)$$

$$à l'éq (v=0) \quad \frac{dx_e}{dt} = k_1(1-x_e) - k_2 x_e$$

$$0 = k_1(1-x_e) - k_2 x_e \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (1) - (2) &= \frac{dx}{dt} = k_1(1-x) - k_2 x - k_1(1-x_e) + k_2 x_e \\ &= k_1 - k_1 x - k_2 x - k_1 + k_1 x_e + k_2 x_e \\ &= k_1(x - x_e) + k_2(x - x_e) \end{aligned}$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x - x_e) \quad (3)$$

est ~~la~~ ~~variable~~  
variable.



$$\Rightarrow \int \frac{dx}{(x_e - x)(x + x_e)} = -(k_1 + k_2) \int dt$$

$(-\ln) \text{ et } (-x)$

$$-\ln(x - x_e) \Rightarrow -\ln(x_e - x) = (k_1 + k_2)t + \text{cst} \quad (4)$$

à partir des conditions initiales

$$t = 0 \Rightarrow x = 0$$

$$\Rightarrow -\ln x_e = \text{cst} \quad (5)$$

(5) dans (4)  $\Rightarrow -\ln(x_e - x) = (k_1 + k_2)t - \ln x_e$

$$\ln \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) = \underbrace{(k_1 + k_2)}_K t \quad (6)$$

(6) est analogue de la loi cinétique d'un  $R^a$  irréversible d'ordre 1 et des cst de vitesse  $(K = k_1 + k_2)$ .

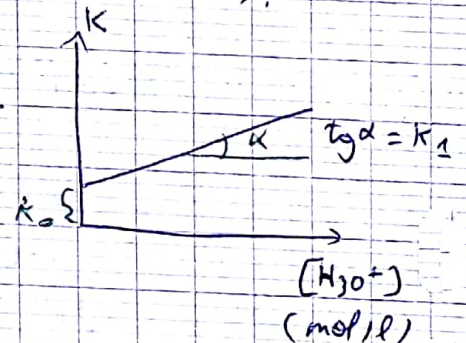
2) Calcul de  $k_0, k_1, k_2$

$$K = k_0 + k_1 [H_3O^+] + k_2 [OH^-] \quad (7)$$

en milieu Acide

(7) devient  $K = k_0 + k_1 [H_3O^+]$

$$\begin{cases} \text{tg } \alpha = k_1 = 0,02583 \text{ (l/mol.min)} \\ 0,0 = k_0 = 9,58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \end{cases}$$



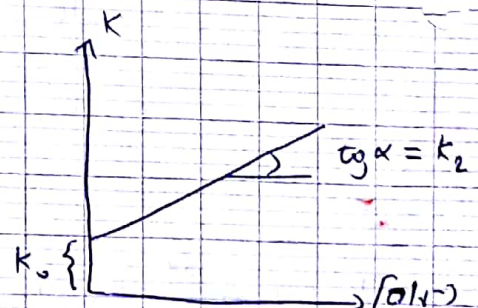
en milieu Basique

(7) devient  $K = k_0 + k_2 [OH^-]$

$$\begin{cases} \text{tg } \beta = k_2 = 9309,05 \text{ l/mol.min} \\ 0,0 = k_0 = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \end{cases}$$

l'expression finale =

$$K = k_0 + k_1 [H_3O^+] + k_2 [OH^-] = 9,58 \cdot 10^{-3} + 0,02583 [H_3O^+] + k_2 [OH^-]$$





$$A \xrightarrow{t} B + C$$

$$a \quad b \quad c$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^1[B]^1$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x)$$

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

la méthode de décomposition

$$\frac{1}{(a-x)(b+x)} = \frac{M}{(a-x)} + \frac{N}{(b+x)} = \frac{M(b+x) + N(a-x)}{(a-x)(b+x)}$$

$$= \frac{Mb + Mx + Na - Nx}{(a-x)(b+x)} = \frac{Mb + Na + x(M-N)}{(a-x)(b+x)}$$

$$\begin{cases} M-N=0 \Rightarrow M=N \\ Mb + Na = 1 \Rightarrow Nb + Na = 1 \quad N(b+a)=1 \end{cases}$$

$$N = \frac{1}{a+b} = M = \frac{1}{a+b}$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{1}{a+b} \left[ \int \frac{dx}{(a-x)} + \int \frac{dx}{(b+x)} \right] = k dt$$

$$\frac{1}{a+b} [-\ln(a-x) + \ln(b+x)] = kt + \text{cst}$$

$$\frac{1}{a+b} \ln \left( \frac{b+x}{a-x} \right) = kt + \text{cst} \quad (*)$$

$$at = 0 \quad x = 0 \Rightarrow \frac{1}{a+b} \ln \frac{b}{a} = \text{cst}$$

$$\Rightarrow \text{cst} = \frac{1}{a+b} \ln \frac{b}{a} \quad (**)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a+b} \ln \left( \frac{b+x}{a-x} \right) = kt + \frac{1}{a+b} \ln \frac{b}{a}$$

$$\frac{1}{a+b} \ln \left[ \frac{b(b+x)}{a(a-x)} \right] = kt$$

$$[B] = b + x \Rightarrow x = [B] - b$$

$$\ln \left( \frac{a(b+x)}{b(a-x)} \right) = (a+b)kt$$

$$b+x = \frac{b}{a} (a-x) e^{(a+b)kt}$$

$$[B] = \frac{b}{a} (a - [B] + b) e^{(a+b)kt}$$

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

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x)$$

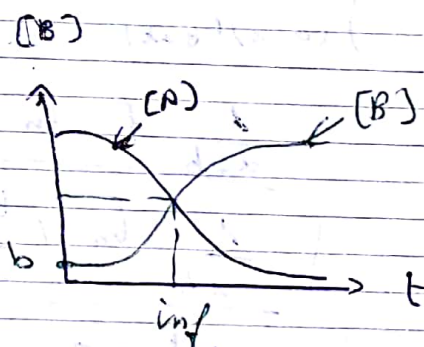
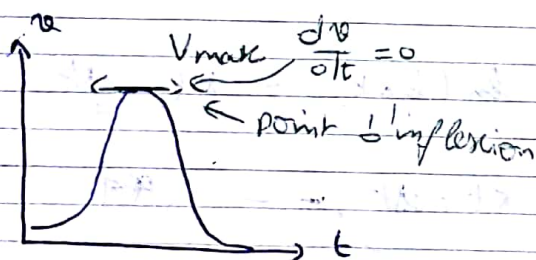
$$\frac{1}{(a-x)(b+x)} dx = k dt$$

$$\frac{1}{(a-x)(b+x)} = \frac{M}{(a-x)} + \frac{N}{(b+x)}$$

$$\frac{dx}{(a-x)} = \ln(a-x)$$

3) l'allure de la courbe

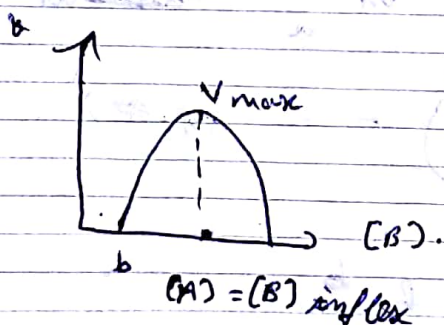
courbe de vitesse



$$[A]_{inf} = a - x$$

$$= a - \left( \frac{a+b}{2} \right)$$

$$[A]_m = \frac{a+b}{2}$$

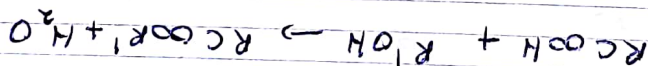




# FEBRUARY

1

Friday  
Week 5 - 032-333 Tax week 44



$$T = 300 K$$

TD No 2

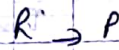
Si  $(B)_0 = 0 \Rightarrow$  la  $R^*$  peut se produire en réalité avec un mécanisme très long non catalysé jusqu'à la formation d'une entité au flanc de  $[B]$  qui rend la  $R^*$  ~~autocatalytique~~ autocatalytique.

February	Fri	Sat	Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat	Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat	Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat	Sun	Mon	Tue	Wed	Thu
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28



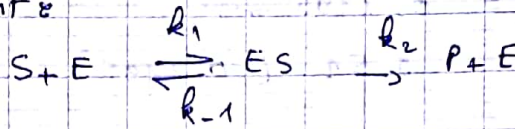
# EX04

Model de Michaelis



(E = Enzyme)

Substrat



$$v = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

$$v = \frac{v_{max}}{K_M} [S] \Rightarrow 1^{er} \text{ ordre}$$

$$K_M \ll [S] \Rightarrow v = \frac{v_{max}}{K_M} [S] \Rightarrow v = v_{max}$$

$$v = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

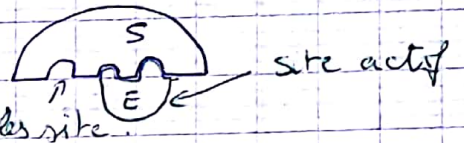
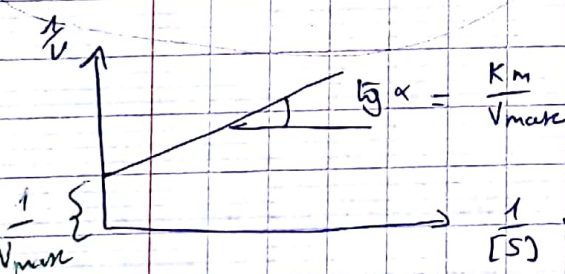
$$v = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

$$v = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

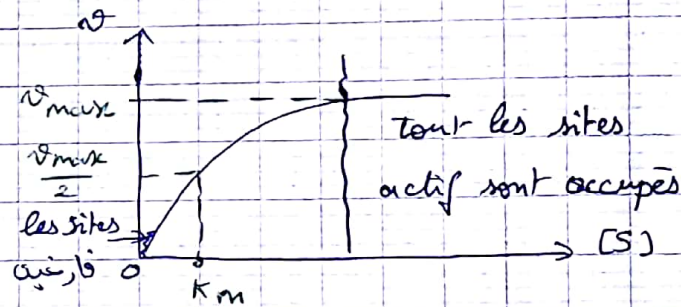
$$y = ax$$

$$y = ax + b \quad \frac{1}{v} = \frac{K_M + [S]}{v_{max} [S]}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}$$



$$v_{max}$$



$$K_M$$

$$v_{max}$$

$$v_{max}$$

$\frac{1}{[S]}$	1,54	30,8	1,63	6,17	7,68
$\frac{1}{v}$	89,29	94,44	99	106,38	109,89

b. représentation graphique de  $\frac{1}{v}$  en fonction de  $\frac{1}{[S]}$  dans une droite  

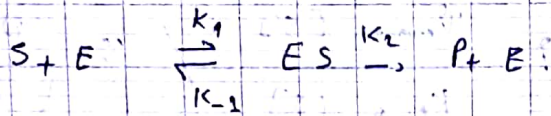
$$\alpha = \frac{K_M}{v_{max}}$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{K_M}{v_{\max}} = 3,69, \quad \angle = 83,63$$

$$v_{\max} = 0,1195 \text{ mol}$$

$$K_M = 3,51 [0,1195]$$



$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [S][E] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES]$$

$$k_1 [E][S] = (k_{-1} + k_2) [ES]$$

$$\Rightarrow K_M = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

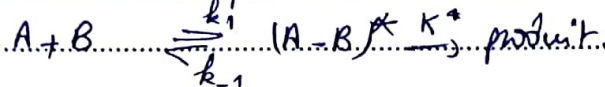
$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$



## \* théorie du complexe activé

il y a deux postulats  
essentiels dans cette théorie :

se traduisent par le schéma suivant :



$$K_{eq} = \frac{[A-B]^*}{[A] \cdot [B]}$$

la vitesse de la R<sup>x</sup>  $\Rightarrow$  vitesse  
de formation des produits.

$$v = k^* [A-B]^*$$

$$k^* = \frac{k_B T}{h}$$

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$$

$$\Rightarrow K_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right)$$

\* Relation entre  $E_a$  et  $\Delta H^*$  :

$$E_a = RT + \Delta U^*$$

$$\Delta U^* = \Delta H^* - P \Delta V = \Delta H^* - \nu R T$$

pour gazeux :

$$\Delta H^* = E_a - nRT$$

pour liquide :

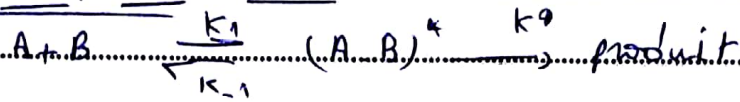
$$\Delta H^* = E_a - RT$$

\* Relation entre  $A$  et  $\Delta S^*$  :

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R} + 1\right)$$



## théorie de complexe Activé



$$K_{eq} = \frac{[(AB)^*]}{[A][B]}$$

$$K_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$v = \frac{d[\text{produit}]}{dt} = K^* [(AB)^*] \quad K^* = K \frac{K_B T}{h}$$

$$[(AB)^*] = K_{eq} [A][B] \quad K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow K_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right)$$

$$v = K \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) [A][B]$$

$$E_a = RT + \Delta H^\circ$$

$$\Delta H^\circ = E_a - RT$$

Bousbia

Nesrine

Devoir d'opération Unitaires

Ch3 Sol.

Ex 48

A: tracé de la courbe d'équilibre

Calcul de température des corps purs.

$P_1^0$  = Pression de corps pur de toluène.

$P_2^0$  = " " " " " Ethylbenzène.

$$\bar{a}_1 y_1 = 1 \Rightarrow P_1^0 = 760 \text{ mmHg}$$

$$\bar{a}_2 y_2 = 1 \Rightarrow P_2^0 = 760 \text{ mmHg}$$

par la relation d'Antoine

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T(K) + C} \Rightarrow T(K) = -C - \frac{B}{\ln P^0 - A}$$

$$T(K)_1 = 53,668 - \frac{3096,516}{\ln 760 - 16,1364} = 383,775 \text{ (K)}$$

$$T(K)_2 = 59,944 - \frac{3279,456}{\ln 760 - 16,0195} = 409,33486 \text{ (K)}$$

par la relation d'Antoine on obtient le Tableau suivant

T(K)	383,775	388,775	393,775	398,775	403,775	409,334
$P_1$ (mmHg)	760	874,157	1001,245	1142,253	1298,545	1521,339
$P_2$ (mmHg)	380,2	422,589	490,782	567,363	652,632	760.

B. Détermination de  $\alpha$   $\alpha = \frac{P_1^0}{P_2^0}$

$P_1^0$	760	874,157	1001,245	1142,253	1298,545	1521,339
$P_2^0$	380,32	422,589	490,782	567,363	652,632	760
$\alpha$	1,998	2,0685	2,0401	2,0133	1,989	2,001



c - le mélange est idéal parce que le  $\alpha$  dans le  
Tableau est presque constant.

Exo 12  
 The film Fantasia was world premiere in 1940

1) l'intermédiaire réactionnel IR ne figure pas dans le bilan de la R<sup>x</sup>, c'est une espèce chimique formée au cours d'une étape et qui est consommée lors d'une étape ultérieure les intermédiaires restant en quantité pratiquement constante.

2) la loi de vitesse



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 [O_3] - k_{-1} [O_2] [O] + k_2 [O_3] [O] \quad (1)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1 [O_3] + k_{-1} [O_2] [O] - k_2 [O_3] [O] \quad (2)$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O_3] - k_{-1} [O_2] [O] + k_2 [O_3] [O]$$

l'application de A.E.Q.S. ([O])

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1 [O_3] - k_{-1} [O_2] [O] - k_2 [O_3] [O] = 0 \quad (3)$$

$$k_1 [O_3] - [O] (k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]) = 0$$

$$\Rightarrow [O] = \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{d[O_2]}{dt} = 3 k_2 [O_3] [O]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 3 k_2 [O_3] \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3 k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$



la vitesse global donc :

$$v = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

un inhibiteur est une substance chimique qui agit négativement sur la vitesse d'une réaction. Dans l'expression de  $v[O_2]$  figure au dénominateur si la concentration en dioxygène croît alors la vitesse  $v$  diminue. Le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction.

## II Mécanisme 2e

3) les différentes étapes proposées :

- étape (1) : initiation & création d'intermédiaire réactionnel.
- propagation (étape 2, 3) & consommation puis régénération des ces IR.
- Terminaison (étape 4) : disparition des IR.

4) Vitesse de décomposition de l'ozone :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_3]}{dt} = \frac{1}{2} (k_1 [Cl_2] [O_3] + k_2 [O_3] [ClO_2^\bullet] + k_3 [O_3] [ClO_3^\bullet])$$

on applique AEGS aux IR  $ClO_2^\bullet$  et  $ClO_3^\bullet$

$$\frac{d[ClO_2^\bullet]}{dt} = k_1 [Cl_2] [O_3] - k_2 [ClO_2^\bullet] [O_3] + k_3 [O_3] [ClO_3^\bullet] \quad (1)$$

$$\frac{d[ClO_3^\bullet]}{dt} = k_2 [ClO_2^\bullet] [O_3] - k_3 [O_3] [ClO_3^\bullet] - 2k_4 [ClO_3^\bullet]^2 \quad (2)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow k_1 [Cl_2] [O_3] - 2k_4 [ClO_3^\bullet]^2$$

$$[ClO_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4} [Cl_2] [O_3]}$$

In 1920 the League of Nations met for the first time in Geneva

pour la 2<sup>ème</sup> I.R.  $[ClO_2] = (O_3) (K_1 [Cl_2] - K_2 [ClO_2] + K_3 [ClO_2])$

$$[ClO_2] = K_1 Cl_2 + K_3 \sqrt{\frac{K_1}{2K_4}} [Cl_2] [O_3]$$

Après on trouve

$$v_{O_3} = K_3 \sqrt{\frac{2K_1}{K_4}} [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{1/2}$$

Dans cette expression  $(Cl_2)$  figure au numérateur  
 si  $[Cl_2]$  augmente donc  $Cl_2$  catalyseur.

5/ l'expression de  $E_a$ ?

D'après la loi d'Arrhenius  $K = A e^{-E_a/RT}$   $| K = \frac{K_3^2 K_1}{2K_4}$

donc  $\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln \left( \frac{K_3^2 K_1}{2K_4} \right)^{1/2}$

$$\ln K = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{K_3^2 K_1}{2K_4} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{2E_{a2} + E_{a3} - E_{a4}}{RT} \right)$$

$$E_a = \frac{2E_{a2} + E_{a3} - E_{a4}}{2}$$

## Exercice 28

2. Modèle de Michaelis-Menten :  $v = \frac{v_{max} [S]}{K_m + [S]}$

$$\frac{1}{v} = \frac{v_{max}}{K_m} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{K_m}{v_{max}}$$

$$\frac{1}{v_{max}} = \text{l'origine}$$