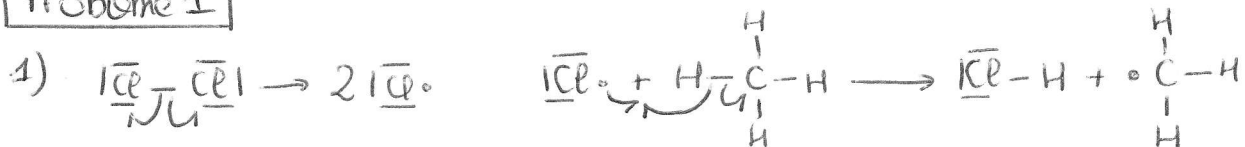


**Problème 1**



2) Par analyse dimensionnelle :  $\rightarrow k_1 \text{ en } s^{-1}, k_2 \text{ en } \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot s^{-1}$   
(par exemple ...)

3) Situation comparable à l'addition radicalaire de HBr sur  $>C=C<$  (Kharasch)  
Pour rompre la liaison Cl-Cl (rupture non spontanée) il faut une température suffisamment élevée ou des photons UV qui vont entraîner cette rupture suite à leur absorption (thermolyse ou photolyse)

4)  $O_2$  est donc un inhibiteur de la réaction.

5) Considérons un acte bimoléculaire : pour former le(s) produit(s) il est nécessaire d'observer une collision entre les 2 réactifs. Néanmoins, toute collision n'entraîne pas nécessairement la formation des produits car il faut que l'énergie cinétique des réactifs soit suffisante (pour franchir la barrière  $E_{pa}$ ) et que la géométrie d'approche soit favorable. Si ces 2 conditions ne sont pas respectées la collision est inefficace, les 2 réactifs repartent après la collision sans modification.

Pour augmenter la proportion ( $\neq$  le nombre) de collisions efficaces, on peut augmenter la température : ainsi l' $E_c$  moyenne des molécules augmente et une plus grande proportion de réactifs pourront franchir la barrière d' $E_{pa}$ .

6)  $Cl^\bullet$  créé, consommé puis régénéré. (1) : amorçage, (2) et (3) : propagation et (4) : terminaison.

7) AECG : dans un mécanisme, si une des étapes est bien plus difficile que les autres ( $k$  bien plus faible) alors cette étape va imposer sa vitesse aux étapes suivantes et donc à la réaction dans son ensemble. On peut écrire :

$$v_{\text{réaction}} (= v_{\text{app produit}}) \approx v_{\text{acte difficile}}$$

AEQS : dans un mécanisme, si un IR est très réactif ( $k_{\text{rép}} \gg k_{\text{app}}$ ) alors il disparaît à peine formé (donc  $v_{\text{disp}} \approx v_{\text{app}}$  !!!) et au cours de la réaction

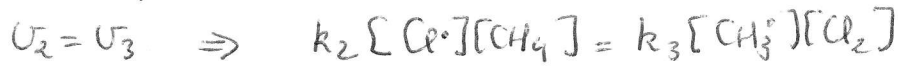
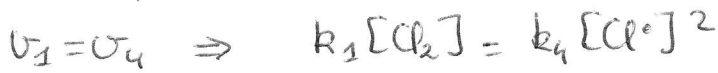
$$[IR] \approx 0 \quad \frac{d[IR]}{dt} \approx 0$$

8) D'après le mécanisme :

$$\frac{d[Cl_3C^\bullet]}{dt} = v_3 = k_3 [Cl_2][CH_3^\bullet] \quad \leftarrow \text{IR !!}$$

On applique AEQS aux IR  $CH_3^\bullet$  et  $Cl^\bullet$  (en quantité non détectable d'après l'échelle, ce qui est cohérent avec l'application de l'AEQS)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[Cl^\bullet]}{dt} &= 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0 \\ \frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} &= v_2 - v_3 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} v_2 &= v_3 \\ \text{et} \\ v_1 &= v_4 \end{aligned}$$



Finalement

$$v_{reaction} = \frac{d[CH_3Cl]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [CH_4][Cl_2]^{1/2}$$

9)  $H_3C^\bullet + \bullet CH_3 \rightarrow H_3C-CH_3$ . C'est un acte a priori facile (k faible) mais la rencontre des deux radicaux  $CH_3^\bullet$  (IR) est sans doute trop peu probable (en permanence  $[CH_3^\bullet] \approx 0$ )  $\rightarrow$  on a réglé la réaction.

10) la réaction est:  $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ .

On pourrait envisager au même modèle que  $CH_3Cl$  formé dès le milieu réactionnel  $Cl^\bullet + CH_3Cl \rightarrow HCl + \bullet CH_2Cl$  puis  $Cl_2 + \bullet CH_2Cl \rightarrow Cl^\bullet + CH_2Cl_2$  et ainsi de suite... On va sans doute former (un peu de)  $CH_2Cl_2, CHCl_3, CCl_4$ .

$$11) v_{reaction} = k [Cl_2]^\alpha [CH_4]^\beta$$

$$12) P_i = \frac{n_i}{V} \times RT = [i] \times RT$$

13)  $\hookrightarrow$  Ici il ne s'agit pas d'une étude en fonction de t : initiale de réaction une equation differentielle. On a:

$$v_0 = \underbrace{k [CH_4]_0^\beta [Cl_2]_0^\alpha}_{= cte \text{ d'une experience \grave{a} l'autre}}$$

Deux possibilités:

$\rightarrow$  on considère 2 expériences parmi les 4

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \frac{k [CH_4]_0^\beta [Cl_2]_{0,2}^\alpha}{k [CH_4]_0^\beta [Cl_2]_{0,1}^\alpha} = \left( \frac{[Cl_2]_{0,2}}{[Cl_2]_{0,1}} \right)^\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{\ln\left(\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}}\right)}{\ln\left(\frac{[Cl_2]_{0,2}}{[Cl_2]_{0,1}}\right)} = 0,5$$

$\rightarrow$  on trace  $\ln v_0 = f(\ln p(Cl_2)_0) \rightarrow$  on trouve une droite de pente  $\alpha = 0,5$

$$\text{(car } v_0 = k [CH_4]_0^\beta \frac{p(Cl_2)_0^\alpha}{(RT)^\alpha} \Rightarrow \ln v_0 = \ln(cte) + \alpha \ln(p(Cl_2)_0)$$

$$14) P_{tot,0} = P_{CH_4,0} + P_{Cl_2,0} = 4,05 \text{ bar}$$

15)  $Cl_2$  en large excès donc  $P_{Cl_2} \approx cte = (P_{Cl_2})_0$

$$v = k' [CH_4]^\beta \text{ avec } k' = k [Cl_2]_0^\alpha \text{ (ou en pression...)}$$

16) ordre 0  $v = -\frac{d[CH_4]}{dt} = k' \Rightarrow [CH_4] = [CH_4]_0 - k't$   
 $P_{CH_4} = (P_{CH_4})_0 - (k'RT) \times t$

ordre 1  $v = -\frac{d[CH_4]}{dt} = k' [CH_4] \Rightarrow [CH_4] = [CH_4]_0 e^{-k't}$   
 soit  $P_{CH_4} = (P_{CH_4})_0 e^{-k't}$

ordre 2  $v = -\frac{d[CH_4]}{dt} = k' [CH_4]^2 \Rightarrow \frac{1}{[CH_4]} - \frac{1}{[CH_4]_0} = k't$   
 soit  $\frac{1}{P_{CH_4}} - \frac{1}{P_{CH_4,0}} = \frac{k't}{RT}$

17) On trace  $\ln(P_{CH_4}) = f(t) \rightarrow$  on devrait obtenir une droite de pente  $-k'$ .

18) à  $t = t_{1/2}$ ,  $P_{CH_4} = \frac{P_{CH_4,0}}{2} \Rightarrow$  on injecte dans l'expression théorique trouvée (-16)  $\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$

19) On effectue la même réaction qu'avec le méthane : on remplace (substitue) un H par un Cl (avec un mécanisme radicalaire)  
On peut obtenir



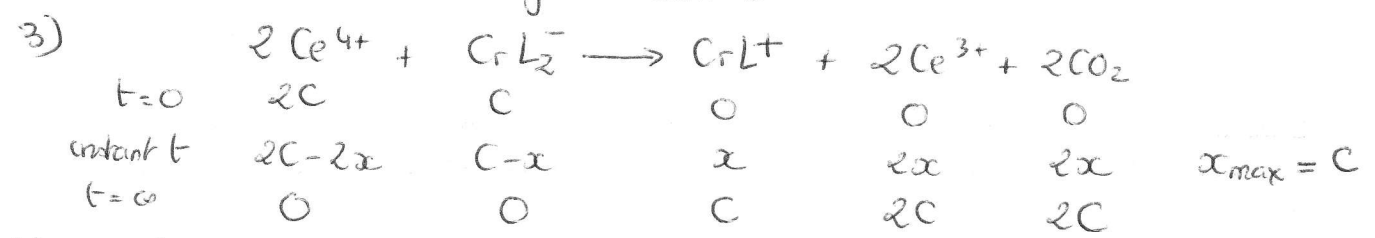
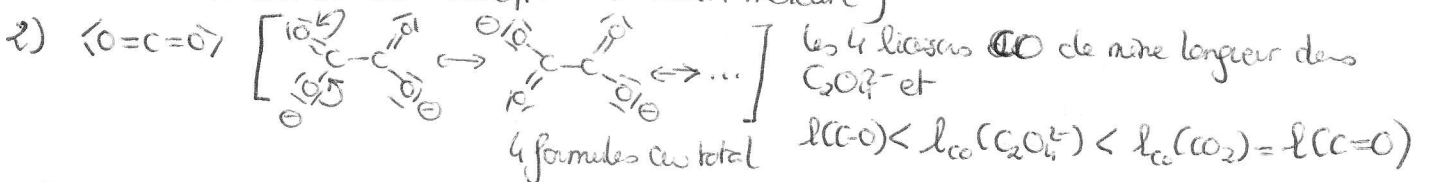
20) Tout se décide dès l'acte (2) lorsque  $Cl^\bullet$  arrache un  $H^\bullet$ . On obtient soit  $\dot{C}C(C)C$  soit  $CC(C)\dot{C}$

21)  $\frac{6H}{2H} \rightarrow$  peuvent être arrachés pour conduire à  $\dot{C}C(C)C \rightarrow 75\% \text{ } CC(C)C(Cl)$   
 $\dot{C}C(C)C \rightarrow 25\% \text{ } CC(C)(Cl)C$

22) On obtient plus de  $CC(C)(Cl)C$  que prévu. La formation de  $\dot{C}C(C)C$  doit être bien plus facile que celle de  $CC(C)\dot{C}$  ( $k$  plus élevée,  $E_a$  plus faible).

**Problème 2**

1)  $I$  et  $I_0$ , intensité lumineuse des faisceaux émergents d'une cuve de solvant ("le blanc") et d'une cuve de solution contenant l'échantillon étudié. ( $I > I_0$  et  $A_\lambda > 0$ )  
 $l$  en cm (longueur de la cuve),  $C$  en mol.L<sup>-1</sup> (concentration du soluté qui absorbe) et  $\epsilon_\lambda$  en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (coeff. d'extinction molaire)



4)  $A_\lambda = \sum_i \epsilon_i \times l \times C_i$  (additivité... comme dans la loi de Biot)

$A_0 = \epsilon_1 \times l \times 2C + \epsilon_2 \times l \times C$   
 $A_t = \epsilon_1 \times l \times (2C - 2x) + \epsilon_2 \times l \times (C - x) + \epsilon_3 \times l \times x$   
 $A_\infty = \epsilon_3 \times l \times C$

5)  $-\frac{d[CrL_2^-]}{dt} = k[Ce^{4+}][CrL_2^-] = 2k[CrL_2^-]^2$  car  $\forall t [Ce^{4+}] = 2[CrL_2^-]$

Résolution  $\frac{1}{[CrL_2^-]} - \frac{1}{[CrL_2^-]_0} = 2kt$  soit  $\frac{1}{C-x} - \frac{1}{C} = 2kt \left( = \frac{C - (C-x)}{C(C-x)} = \frac{x}{C(C-x)} \right)$

$\frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A} = \frac{\epsilon_3 l C - \epsilon_1 l 2C - \epsilon_2 l C}{\epsilon_3 l C - \epsilon_1 l 2(C-x) - \epsilon_2 l (C-x) - \epsilon_3 l x} = \frac{C(\epsilon_3 - 2\epsilon_1 - \epsilon_2)}{(C-x)(\epsilon_3 - 2\epsilon_1 - \epsilon_2)} = \frac{C}{C-x}$

donc  $\frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A} - 1 = \frac{C}{C-x} - 1 = \frac{x}{C-x} = 2ktC$  (en utilisant les égalités ci-dessus)

6) A l'aide des résultats expérimentaux on trace  
par exemple :

$$\frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A} = f(t) \Rightarrow \text{on trace une droite de pente } 2kC$$

(on peut aussi par exemple tracer  $\frac{1}{A_{\infty} - A} = f(t) \Rightarrow \text{on trace une droite de pente } \frac{2kC}{A_{\infty} - A_0}$ )

7) Par regression lineaire on trouve pente =  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 2kC$

On obtient  $k = 2,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  (attention t en min)

8) Non, on aurait  $v_{\text{reaction}} = k [\text{G}^{4+}]^2 [\text{G} \text{L}_2^-]$

9) Non, l'acte serait trimoléculaire (c'est rare) et surtout il y aurait  
trop de ruptures / formations de liaisons à accomplir en 1 acte (principe  
du moindre changement de structure)

10) On trace  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \rightarrow \text{on obtient une droite, la pente est } -E_a/R$   
(d'après la loi d'Arrhenius) et l'ordonnée à l'origine est  $\ln A$

$$\rightarrow E_a = 9,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = 285 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$