

ATTESTATION

Je soussigné Mme **Derdour Aicha**, Professeur au département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, atteste que :

Monsieur **Hamadouche Mohammed**, est co-auteur du polycopié intitulé :
« Problèmes et exercices de cinétique chimique » Tome 1. Enoncés, édité en 2000.

La présente attestation est délivrée à l'intéressé pour servir et valoir ce que de droit.

Oran, le 29 Novembre 2017

Pr **Derdour Aicha**



Problèmes et Exercices *de*



cinétique
chimique

TOME 1
ENONCÉS

A. DERDOUR

*Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université d'Oran Es-Senia*

M. HAMADOUCHE

*Maître-Assistant à la Faculté des Sciences
de l'Université d'Oran Es-Senia*

Avant Propos

Enseignant la cinétique chimique depuis plusieurs années et de ce fait, ayant comptabilisé une somme importante d'exercices et de problèmes, il m'a paru nécessaire de proposer aux étudiants de graduation un recueil d'exercices et de problèmes avec un niveau de difficulté variable.

Devant le manque de manuels en cinétique chimique, cet ouvrage didactique est avant tout destiné aux étudiants mais peut également aider les enseignants de cette spécialité à trouver des exercices et des problèmes touchant les différents angles de la cinétique chimique.

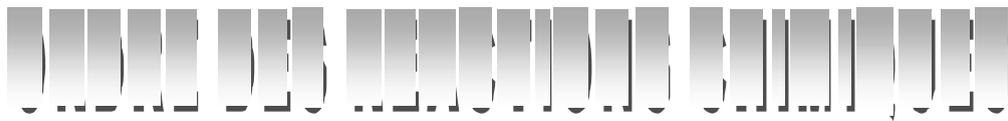
Les problèmes et exercices proposés, que nous soumettons à l'attention de l'étudiant sont extraits d'ouvrages divers référencés à la fin, sont aussi le fruit de la réflexion des auteurs.

Loin d'être exhaustifs, les énoncés de ces problèmes et exercices font l'objet de dix (10) chapitres proposés dans le tome I. Le tome II comportera les solutions détaillées de ces derniers permettant ainsi aux étudiants de confronter leurs connaissances des situations réelles d'application. La séparation des énoncés et des solutions correspondantes incitera les étudiants à un travail personnel de méditation avant d'aller directement puiser la solution.

Nous espérons que cette édition rendra des services aux étudiants de graduation de chimie et qu'elle constituera un bon outil de travail et de réflexion dans la résolution de tel ou tel problème.

Les auteurs seront reconnaissants à tout lecteur de l'ouvrage qui voudra bien leur faire part de ses impressions, ses critiques ce qui permettra donc son amélioration.

ORDRE DES REACTIONS CHIMIQUES	1
MECANISMES REACTIONNELS	14
REACTIONS EQUILIBREES	32
REACTIONS PARALLELES	40
REACTIONS SUCCESSIVES	46
REACTIONS RADICALAIRES.....	49
REACTIONS EN SOLUTION	55
CATALYSE ENZYMATIQUE.....	59
CATALYSE HOMOGENE.....	64
CATALYSE ET CINETIQUE HETEROGENES	68



Exercice N°1

On suit la réaction : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 en dosant la soude restante en solution.

On trouve les résultats suivants:

t (s)	0	150	300	450	600	750
[NaOH] (mol.l ⁻¹)	10 ⁻²	7.7 10 ⁻³	6.25 10 ⁻³	5.25 10 ⁻³	4.55 10 ⁻³	4 10 ⁻³

- 1) Tracer la courbe donnant la concentration de soude en fonction du temps.
- 2) Déterminer la vitesse de réaction aux temps t = 300 s et t = 600 s.
- 3) Que représente la pente de la droite OA joignant le point correspondant à la concentration initiale et un point A quelconque de la courbe.

Problème N°1

On étudie la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque et l'éthanol à 60°C. L'acide restant est dosé par de la soude de concentration connue. Les prélèvements sont ramenés à température ambiante après refroidissement. Les différents dosages successifs sont consignés dans le tableau ci dessous

[ester] mol.l ⁻¹	0	1.6	2.8	3.8	4.6	5.1	5.5	5.7	5.8
t(mn)	0	15	30	45	60	75	90	105	120

- 1°) Ecrire la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque et de l'éthanol
 - 2°) Pourquoi fait-on le dosage de l'acide restant à température ambiante et non à 60°C
 - 3°) Définir et évaluer la vitesse de formation de l'ester entre t₁ = 15 mn et t₂ = 90mn.
- Conclusion ?

4°) Tracer le graphe [ester] = f (t). Ecrire l'équation de cette courbe et calculer les vitesses de formation de l'ester à t₁ = 15 mn et t₂ = 90 mn. Conclusion ?

Problème N°2

On suit la saponification de l'acétate d'éthyle par la soude à 20°C, en partant d'une solution aqueuse 0,02M en ces deux produits et en dosant la soude encore présente à différents temps.

t (mn)	5	10	15	20	25	35	55	120
$C \cdot 10^3$ (M)	12.8	9.52	7.66	6.2	5.4	4.26	2.89	1.38

1°) En supposant que l'hydrolyse de l'acétate de sodium formé est négligeable, écrire la réaction de saponification.

2°) Cette réaction est elle d'ordre 1 ou 2 ?

3°) Calculer t_{50} et t_{95} pour lesquels 50% et 95% de l'ester sont saponifiés.

4°) Construire $C = f(t)$. Ecrire l'équation de cette courbe et calculer l'inclinaison de sa tangente au point d'abscisse $t = 40$ mn.

Exercice N°2

Pour une réaction s'effectuant à T et V constants, quelles seront les relations entre:

V_1 vitesse exprimée en concentration molaire

V_2 vitesse exprimée en nombres de moles

V_3 vitesse exprimée en pression partielle.

Exercice N° 3

La pyrolyse à 350°C de l'arsenic d'hydrogène AsH_3 , selon la réaction:



serait d'ordre 1.

On opère à volume constant sous $p_0 = 252$ mm de Hg de ce gaz. Après deux heures 18 minutes, la pression atteint 278 mm de Hg.

1°) Calculer la constante de vitesse en h^{-1} .

2°) Déterminer les temps nécessaires pour que 50% et 90% de AsH_3 soient décomposés

3°) Calculer ces mêmes temps en admettant qu'on parte d'une pression $p = 504$ mm de Hg. Quelles seront alors les pressions atteintes ?

Exercice N°4

On introduit à l'instant $t = 0$, n_0 moles d'éthanal dans une enceinte indéformable de volume V, à une température T. L'éthanal est entièrement vaporisé et la pression est

$p_0 = 180\text{mm}$ de mercure. Dans ces conditions, l'éthanal se décompose selon une réaction d'ordre 2 :



- a) Etablir la loi de variation $p = f(t)$
- b) A $t = 5\text{ mn}$, $p = 210\text{mm}$ de Hg, calculer le temps t pour lequel $p = 240\text{mm}$ de Hg.

Exercice N°5

L'azométhane se décompose en phase gazeuse suivant la réaction:



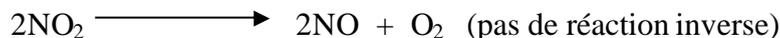
Dans un récipient, on place de l'azométhane sous la pression de $0,2\text{ atm}$.

Quelle sera la pression une fois la réaction terminée ?

Quelle relation lie la pression partielle en azométhane p (servant à définir la vitesse de réaction) à la pression totale P que l'on mesure à un instant ?

Exercice N°6

La réaction suivante étant donnée:



- a) Etablir une relation, après intégration, entre la pression totale dans un vase à réaction contenant à l'origine NO_2 pur et le temps.
- b) On a observé que si un récipient de 2 litres est rempli de NO_2 sous une pression de 600 mmHg et à une température de 600°C , la réaction est à moitié terminée au bout de 3mn . Calculer la constante de vitesse.

Exercice N°7

L'évolution de la vitesse de réaction est déterminée en mesurant le volume (cm^3) d'oxygène dégagé en fonction du temps, pour la décomposition de N_2O_5 dissous dans CCl_4 . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

t (s)	600	1200	1800	2400	3000	?
V (cm^3)	6.30	11.40	15.53	18.90	21.70	34.75

Calculer (graphiquement) la constante de vitesse du premier ordre.

Exercice N°8

La réaction de décomposition par la chaleur d'un hydrocarbure en phase gazeuse à 500°C et sous une pression de 1 atm a une demi-vie de 2 secondes. Quand la pression initiale était réduite à 0,1 atm, la demi-vie passait à 20 s. Quelle est la constante de vitesse de la réaction ?

Exercice N°9

On suit la décomposition de PH₃ à 95°C en notant la variation de la pression totale en fonction du temps. Cette réaction s'écrit : $4\text{PH}_3 \longrightarrow 4\text{P} + 6\text{H}_2$

On a effectué les mesures suivantes dans un système contenant, à l'origine, uniquement PH₃.

Temps (mn)	0	40	80
P totale (torr)	100	150	166.7

Indiquer l'ordre de la réaction et calculer la constante de vitesse. En déduire le temps de demi-réaction.

Exercice N°10

On se propose d'étudier la cinétique de la réduction de la tropéoline (jaune de résorcine) par l'acide formique HCOOH en présence d'un catalyseur qui est une suspension aqueuse de platine colloïdale de Bredig.



Les résultats obtenus sont les suivants:

t (mn)	1	2	3	6	10	14	20	26	33	40
Trop. 10 ⁻³ mol.l ⁻¹	5.00	4.82	4.70	4.25	3.76	3.30	2.60	2.00	0.94	0.15

1°) Montrer que cette réaction est d'ordre global zéro dans les conditions envisagées.

2°) Proposer une interprétation simple de ce résultat sachant qu'on est parti de 50 cm³ de tropéoline 0,01M et 50 cm³ d'acide formique 1M.

Exercice N°11

Montrer que pour une réaction du premier ordre, le temps nécessaire pour que cette réaction soit effectuée à 99,9% est égal à 10 fois celui nécessaire pour qu'elle soit effectuée à 50%.

Exercice N°12

Soit la réaction $A + B \longrightarrow C$. On mesure la vitesse de formation initiale de C soit V_0 (en mole/l.mn⁻¹) pour différentes valeurs de concentrations initiales $[A]_0$ et $[B]_0$ en mole/l. On réalise 3 expériences:

Expérience N°	$[A]_0$	$[B]_0$	$V_0 \cdot 10^3$
1	0.1	0.1	2.0
2	0.2	0.2	16.0
3	0.2	0.1	16.0

1°) Calculer les ordres partiels. En déduire la constante de vitesse k.

2°) Quelle serait la valeur de V_0 si $[A]_0 = [B]_0 = 0,5$ mole/l.

Exercice N° 13

soit la réaction de décomposition : $A \longrightarrow$ Produits, d'ordre cinétique n, conduite à température et à volume constants en phase gazeuse. On a fait une série d'expériences dont voici les résultats:

P_0 (torr)	? °C	$t_{1/2}$ (mn)
200	569	14.5
204	530	67.0
280	560	11.7
130	550	57.0
206	539	45.0

En déduire l'ordre de la réaction, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel ?

Exercice N°14

Si tous les réactifs ont une concentration initiale égale à a et la réaction un ordre égal à n, montrer que la demi-vie est donnée par : $t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{a^{n-1} k (n - 1)}$, relation dans laquelle k est la constante de vitesse.

Exercice N°15

La réaction du 3-bromo pentane RBr sur le thiocyanate de sodium est du second ordre. Si la vitesse est de $3 \cdot 10^{-6} \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution contenant $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$ de RBr et $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$ de NaSCN, quelle serait la vitesse si les concentrations de RBr et de NaSCN étaient de $0,2 \text{ mole.l}^{-1}$?

Exercice N°16

La réaction : $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ est, au début, à peu près d'ordre $3/2$, à 910°K , sa constante de vitesse est $1,13 \text{ s}^{-1} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{mole}^{-1/2}$. calculer la vitesse initiale $\left(\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt}\right)_0$ pour une pression d'éthane:

a) de 100 mmHg

b) de 300 mmHg.

Exercice N°17

L'intervention du saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ avait l'allure à 25°C :

Temps (mn)	0	30	60	90	130	180
Saccharose interverti (mole/l)	0	0.1001	0.1946	0.2770	0.3726	0.4676

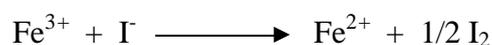
La concentration initiale en saccharose était $1,0023 \text{ mole/l}$. Calculer la constante de vitesse du premier ordre et le temps de demi-réaction. Pourquoi la réaction suit elle une loi du premier ordre bien que de l'eau entre dans la formule ? Combien de temps faudra-t-il pour intervertir 42,6 g de sucre ?

Exercice N°18

La réaction : $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ est une réaction en phase gazeuse du premier ordre, avec $k_1 = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 320°C . Quelle sera la proportion de SO_2Cl_2 décomposée par chauffage à 320°C pendant 90 mn.

Problème N°3

On étudie la réaction d'oxydoréduction :



On appellera x le nombre de moles de Γ qui ont été oxydées par litre de solution.

1°) Proposer une méthode expérimentale pour suivre cette réaction.

2°) On a trouvé les résultats suivants :

t (s)	99	217	321	471	587
$10^6 x$ (M)	22	46	65	91	109

Déterminer la vitesse initiale de la réaction v_0 ? $(\frac{dx}{dt})_0$

3°) On a réalisé les deux séries d'expériences : dans la première, on mesure v_0 pour différentes valeurs de $(Fe^{3+})_0$ à $(\Gamma)_0$ constant et dans la seconde, on mesure v_0 pour différentes valeurs de $(\Gamma)_0$ à $(Fe^{3+})_0$ constant.

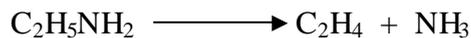
$(\Gamma)_0 = 4.10^{-3}M$	$10^3(Fe^{3+})_0$ (M)	1.67	8.21	18.18	25.15
	$10^6 v_0$ (Ms⁻¹)	0.24	1.16	2.56	3.55

$(Fe^{3+})_0 = 1.67.10^{-3}M$	$10^3(\Gamma)_0$ (M)	4	9.59	12.96	13.31
	$10^6 v_0$ (Ms⁻¹)	0.24	1.35	2.47	3.91

En utilisant au mieux ces données, déterminer les ordres initiaux m et n de la réaction par rapport à Fe^{3+} et Γ . En déduire la valeur de la constante de vitesse k .

Exercice N°19

A température élevée, l'éthylamine se décompose par réaction irréversible, les produits primaires de la réaction étant l'ammoniac et l'éthylène. la décomposition s'effectue d'après l'équation stœchiométrique :



Comme la réaction est accompagnée d'une modification du nombre de moles dans le système, nous pouvons suivre son évolution en mesurant la pression du système réagissant en fonction du temps.

$t = 500^\circ C$

$P_0 = 55mmHg$

? (mn)	? P	? (mn)	? P
1	5	10	34
2	9	20	47
4	17	30	52
8	29	40	53.5

1°) Relier la pression partielle de l'éthylamine à ? P et P₀

2°) Initialement, la réaction ne contenait que de l'éthylamine pure à P₀, le volume du système est constant. Déterminer l'ordre de cette réaction (on choisira parmi 0 ; 1 ; 2)

Problème N°4

On désire étudier la vitesse de réaction de : $A + B \longrightarrow C + D$.

Le mélange initial contient un nombre égal, a, de moles de A et de B.

Pour suivre l'avancement de la réaction, on étudie l'évolution d'une propriété physique P, à la température T, en fonction du temps t. P est une fonction linéaire des concentrations des corps présents $P = ? [A] + ? [B] + ? [C] + ? [D]$

? Calculer le taux d'avancement ? de la réaction en fonction de P₀, P_t, P_∞.

? Ce résultat reste-t-il valable quelles que soient les valeurs finies des coefficients a, b, d ou si le milieu réactionnel contient une espèce inerte X ne participant pas à la réaction mais contribuant à la propriété P ?

a) (1^{ère} application)

On étudie la réaction : $AcOEt + OH^- \longrightarrow AcO^- + EtOH$

en mesurant la conductance $\gamma = 1/R$ du mélange (la solution ne contient pas d'acide acétique non dissocié).

?) On suppose que les ordres partiels sont chacun égal à un.

Etablir la relation $\gamma = f(k, a, t)$

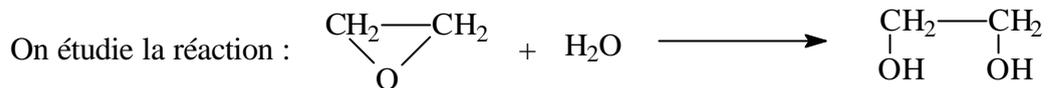
En déduire k en fonction de a, t, R₀, R_t, R_∞

?) T = 35°C, a = 10⁻² mole/litre.

t (mn)	0	5	10	15	20	25	30	?
R _?	270	333	377	411	437	457	476	650

Ces résultats expérimentaux sont-ils en accord avec l'hypothèse qui a été portée en ? ?
En déduire la valeur de la constante de vitesse.

b) (2^{ème} application)



qui se produit avec une légère variation de volume. Le volume du mélange est la propriété P suivie. A l'instant initial et à 20°C, la concentration en époxyde est a = 0.120 mole/litre. La solution est placée dans un dilatomètre surmonté d'un tube capillaire gradué dans lequel le liquide monte jusqu'à une hauteur h. On obtient les résultats suivants:

t (mn)	0	30	60	70	120	?
h (cm)	18.48	18.04	17.64	17.26	16.91	12.30

?) En négligeant l'influence de la très légère variation de volume sur les concentrations, calculer le taux d'avancement ? de la réaction en fonction de t en supposant que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à l'époxyde.

?) Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse précédente et calculer la valeur de k.

Problème N°5

Soit l'étude à 826°C de la réaction suivante:



1) Dans une première expérience, on maintient $(P_{\text{NO}})_0 = a_0 = 400\text{mmHg}$ et on fait varier $(P_{\text{H}_2})_0 = (b_0, b_0', \dots)$ et pour chacune d'elles, on mesure l'évolution de la pression totale en

fonction de t : $(\frac{dP}{dt})_0$

2) On fait de même en maintenant $(P_{\text{H}_2})_0 = b_0 = \text{Cste}$ et égale à 400mm de Hg. On répète l'expérience précédente en faisant varier $(P_{\text{NO}})_0 = a_0, a_0', \dots$

les résultats obtenus sont:

a)

b_0	289	205	147
$(-dP/dt)_0 = v_0$	160	110	79

b)

a_0	360	300	150
$(-dP/dt)_0 = v_0$	150	103	25

3) Déterminer les ordres partiels par rapport à NO et H₂ et donner l'expression de la vitesse.

Problème N°6

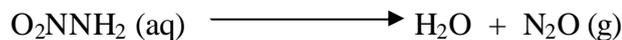
Soit la réaction : $A \longrightarrow B$

1) Calculer $t_{1/2}$, $t_{1/3}$, $t_{1/4}$ en supposant que la vitesse possède successivement les ordres 1, 2, 3 par rapport à A.

2) Déterminer dans les trois cas les valeurs des rapports : $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$; $\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$; $\frac{t_{1/3}}{t_{1/4}}$

Application

Soit la réaction de décomposition de la nitramide en solution acide :



On mesure à 298°K et sous la pression d'une atmosphère, le volume de N₂O dégagé. Dans un récipient on dissout 0,0505 g de nitramide dans un litre de solution acide. On obtient les résultats suivants:

t(mm)	0	100	150	200	300	460	640	1350	1424
V_{N₂O} (cm³)	0	1.64	2.37	3.15	4.59	6.40	8.32	13.42	13.77

3) A quel volume de N₂O correspondrait la décomposition totale de la nitramide ?

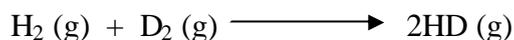
4) Tracer la courbe représentant le volume de N₂O dégagé en fonction du temps et indiquer les valeurs de $t_{1/2}$, $t_{1/3}$, $t_{1/4}$.

5) Quel serait l'ordre de la réaction de décomposition ?

6) Déterminer les constantes de vitesse de la réaction.

Problème N°7

La réaction de l'hydrogène avec le deutérium s'effectue selon l'équation :



La réaction est étudiée à volume constant en partant de mélanges équimoléculaires d'hydrogène et de deutérium. Les temps de demi réaction ($t_{0,5}$) obtenus en partant de pressions initiales du système (P_0) différentes sont les suivantes:

T (°K)	P_0 (mmHg)	$t_{0,5}$ (s)
1008	4.0 - 8.0	196 – 135
946	4.5 - 8.0 - 32.0	1330 - 1038 – 546

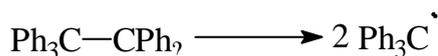
a) Déterminer l'ordre de la réaction. La réaction a-t-elle lieu selon l'équation stœchiométrique ?

b) Donner tous les processus élémentaires qui peuvent s'effectuer dans le système.

c) Quelle est à un temps t quelconque, la relation entre les pressions de H_2 et de D_2 .

d) Montrer que l'expression de la vitesse est en accord avec l'ordre expérimental de la réaction si l'on admet que l'équilibre est atteint rapidement dans les processus de dissociation et que les pressions d'hydrogène et de deutérium atomiques sont faibles.

Problème N°8



La réaction de décomposition de l'héxaphénylthane en triphényl méthyle dans le chloroforme est suivie en dosant le triphénylméthyle. On obtient le tableau suivant:

t	0.00	0.43	0.59	0.75	0.90	2.70	3.20	3.78
?	1.00	0.912	0.883	0.854	0.824	0.559	0.53	0.442
	5.22	6.12	7.24	8.68	9.73	10.88	14.90	
	0.324	0.265	0.206	0.147	0.118	0.088	0.030	

On utilisera la méthode de Powel (méthode des paramètres sans dimension) pour répondre aux questions.

1°) On commencera par tracer $\ln(a-x) = f(\log x)$ pour l'ordre 0, 1, 2, 3. Tracer à la même échelle sur une feuille de papier transparent, la courbe donnant $\ln(a-x)$ en fonction de $\log t$.

En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse

$$\text{On rappelle que } a - x = \frac{a - x_0}{a} ; \ln(a-x) = k(a^{n-1})t.$$

2°) Quelle remarque peut-on faire en ce qui concerne la précision de la méthode ?

Problème N°9

Un homme boit $V_1 = 250$ ml d'un liquide contenant 1 mole d'alcool éthylique. L'alcool passe dans le sang et les autres liquides du corps humain suivent un processus physique qui peut toutefois être représenté par une loi du même type que celle de la cinétique chimique .

On admet qu'au cours de ce transfert, le volume V_1 du liquide contenu dans l'estomac est constant ainsi que le volume total du sang et des autres liquides qu'on appellera simplement « sang », $V_2 = 40$ l . On suit la concentration X en alcool dans l'estomac en fonction du temps :

X (mol.l⁻¹)	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1
t (min)	0	1,73	2,80	5,50	18,0	22,0

Tracer la courbe représentative de $X = f(t)$; définir la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac ; calculer sa valeur à $t = 0$.

Calculer la concentration Y de l'alcool dans le « sang » à $t = 18$ mn (on suppose ici que l'alcool ne s'oxyde pas).

Etablir la relation valable à tout instant : $(1 - V_1) \cdot X = V_2 \cdot Y$

Définir la vitesse d'apparition de l'alcool dans le « sang » ; on notera cette vitesse r_1 ;
Etablir la relation qui lie r_1 et la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac.



Exercice N°1

Les constantes cinétiques de vitesse en fonction de la température pour une réaction donnée sont les suivantes :

T (°C)	319	330.2	354	378.5	383
k (mole⁻¹.l.s⁻¹)	0.52	0.76	1.70	4.02	5.03

1°) Déterminer les valeurs des paramètres d'Arrhénius.

2°) Calculer les valeurs de A' et E_a' correspondant à l'équation $k = A' \sqrt{T} e^{-\frac{E_a'}{RT}}$. Comparer les différentes constantes obtenues.

Exercice N°2

On détermine à 727°C la vitesse d'une réaction dont l'énergie d'activation est de 40 Kcal. De combien doit varier la température pour que la constante de vitesse soit doublée? Dans quelles limites, la température peut elle varier pour que, la constante de vitesse puisse être mesurée à 2 % près ? Quelle conclusion peut on tirer ?

Exercice N°3

Une certaine réaction est effectuée à 20% en 15 mn à 40°C et en 3 mn à 60°C. Calculer son énergie d'activation.

Exercice N°4

L'étude cinétique de la décomposition de CCl₄ en phase gazeuse fournit les résultats suivants :

T °K	679	644	612	582	553
10².k (s⁻¹)	79	19.0	8.01	3.01	0.88

1°) Montrer que la loi d'Arrhénius est suivie

2°) Déterminer les constantes expérimentales E_a et k₀.

Exercice N°5

On définit le coefficient thermique $a(T)$ d'une réaction à température T comme étant le rapport : $a(T) = \frac{v(T - 10)}{v(T)}$

1°) Exprimer $a(T)$ en fonction de l'énergie d'activation dans le cas où la réaction suit la loi d'Arrhénius.

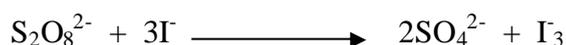
2°) Calculer $a(300)$ pour une réaction dont l'énergie d'activation est de 15 Kcal/mole.

Exercice N°6

L'énergie d'activation d'une réaction est de 150 KJ. Par quel facteur sa constante de vitesse sera-t-elle multipliée, lors d'une élévation de température de 10°C, de 25 à 35°C.

Exercice N°7

Les constantes de vitesse de la réaction d'oxydoréduction suivante :



à différentes températures, sont données dans le tableau suivant :

$k \text{ (mole/l)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-4}$	11	14	62	191
$t \text{ (}^\circ\text{C)}$	0	3	24	40

a) Déterminer graphiquement l'énergie d'activation E_a de cette réaction et la constante d'Arrhénius k_0

b) En déduire la constante de vitesse k à $t = 13^\circ\text{C}$.

Exercice N°8

La décomposition de N_2O_5 a donné les résultats suivants

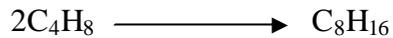
$T \text{ }^\circ\text{K}$	25	35	45	55	65
$k_1 \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1.72	6.65	24.95	75	240

1°) Calculer pour cette réaction la constante d'Arrhénius k_0 et l'énergie d'activation E^\ddagger .

2°) Calculer E^\ddagger et S^\ddagger pour la réaction à 50°C.

Exercice N°9

Calculer l'entropie d'activation de la dimérisation du butylène

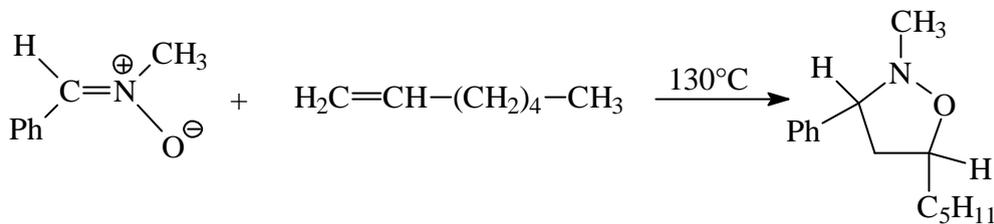


Entre 440°K et 600°K, la constante expérimentale de vitesse est donnée par :

$$k_2 \approx 9,2 \cdot 10^9 e^{-\frac{23690}{RT}} \text{ cm}^3/\text{moles.s}$$

Exercice N°10

L'addition de la C-phényl-N-méthylnitroène au 1-heptène à 130°C donne 92% de 2-méthyl-3-phényl-5(n amyl) isoxazolidine :



1°) Proposer une méthode expérimentale pour suivre la cinétique de la réaction d'ordre 2.

2°) L'énergie d'activation et le facteur préexponentiel de cette réaction sont respectivement 79,1 KJ/mole et $6,14 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Calculer l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation de la réaction. Discuter.

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

$$K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice N°11

L'énergie d'activation de la décomposition de I_2 est de 44 Kcal. Comparer la constante de vitesse expérimentale $k_{\text{exp}} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1}$ à 556°K avec la constante de vitesse calculée par la méthode des collisions en adoptant pour le diamètre moléculaire, $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ($I = 127$).

Exercice N°12

Une vibration moléculaire de basse fréquence absorbe des quanta dans l'IR lointain, vers un nombre d'onde voisin de 100 cm^{-1} . vérifier que, pour une telle vibration, le long de la coordonnée de réaction, on peut supposer que $h\nu_{\text{CR}} \approx kT$, à la température ambiante.

Exercice N°13

1°) calculer les paramètres d'Eyring ΔE^\ddagger , ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger pour la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle à partir des résultats reportés dans le tableau ci dessous :

T °C	1.01	5.02	10.02	15.02	20.01
$k \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	0.84	1.62	3.57	7.49	15.19

2°) En déduire le nombre de collisions sachant que le facteur stérique $\rho = 0.3$.

On prendra la température moyenne pour les calculs.

On donne $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Exercice N°14

Compléter le tableau suivant :

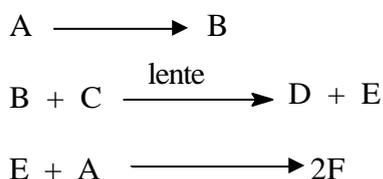
Complexe activé					
Réactants	$(\text{Me})_3\text{CCl} + \text{Br}^-$	$(\text{Et})_3\text{S}^+ + \text{Br}^-$	$\text{Et-Cl} + \text{Et}_3\text{N}$	$\text{MeI} + \text{Cl}^-$	Styrène + diphénylcétène
Intermédiaires réactionnels					
Type et vitesse de réaction					
Modification de la charge					
Effet de la polarité du solvant					

Exercice N°15

Calculer la constante de vitesse en fonction des fonctions de partition pour une réaction s'effectuant entre A et B de forme quelconque c'est à dire ni monoatomique ni linéaire comprenant respectivement n_A et n_B atomes et formant un complexe quelconque $(AB)^\ddagger$, contenant n_A et n_B atomes

Exercice N°16

Soit le mécanisme réactionnel suivant :



- a) Quelles espèces peut-on décrire comme réactifs, produits et intermédiaires ?
- b) Quelle est l'équation chimique globale ?
- c) Quelle est la molécularité de chaque étape ?
- d) Si la deuxième étape détermine la vitesse de la réaction, quelle est l'équation de vitesse ?
- e) Dessiner un diagramme d'enthalpie qui soit plausible.

Exercice N°17

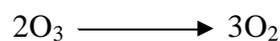
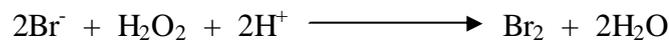
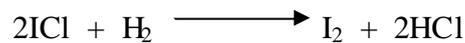
Dans le cas de la réaction : $2A + 2B \longrightarrow C + D$

$$v = k.[A]^2.[B]$$

Proposer un mécanisme impliquant uniquement des étapes monomoléculaires ou bimoléculaires.

Exercice N°18

Soient les réactions globales suivantes :



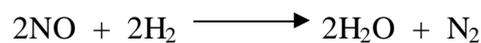
leurs lois de vitesse sont respectivement : $v_1 = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$; $v_2 = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$;

$$v_3 ? \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_1 [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}$$

Proposer un mécanisme plausible pour chacune d'elles ?

Exercice N°19

Le bilan de la réduction de NO par H₂ se traduit par :

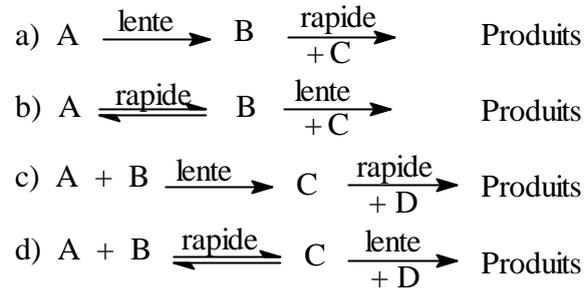


La vitesse de réaction est donnée par : $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

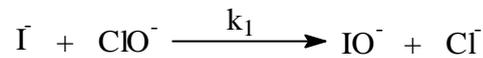
- a) Proposer un mécanisme en deux étapes
- b) Donner le profil énergétique de cette réaction.

Exercice N°20

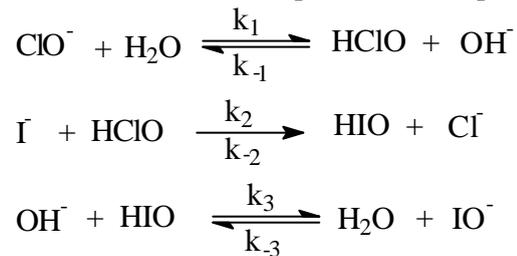
Ecrire les équations de vitesse des réactions ci-dessous :

**Exercice N°21**

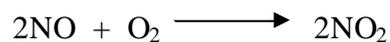
L'étude expérimentale de la réaction d'oxydation de l'ion iodure I^- par l'ion hypochlorite ClO^- conduit à l'expression de la vitesse : $v = \frac{k[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$



Montrer que le mécanisme suivant permet d'interpréter les faits expérimentaux :

**Exercice N°22**

La vitesse dans le sens direct de la réaction :



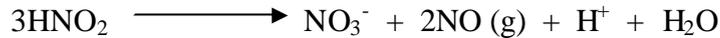
obéit à l'équation : Vitesse = $k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. la constante k diminue quand la température s'élève. Expliquer ce comportement peu ordinaire.

Exercice N°23

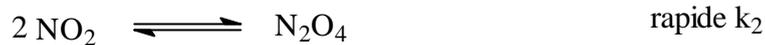
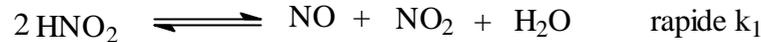
Les chimistes admettent souvent que l'abaissement de la température à laquelle s'effectue une réaction doit augmenter la proportion du produit principal de la réaction. Montrer que cette supposition est justifiée si la réaction qui donne naissance au produit principal a la même entropie d'activation que les réactions qui engendrent les produits secondaires.

Exercice N°25

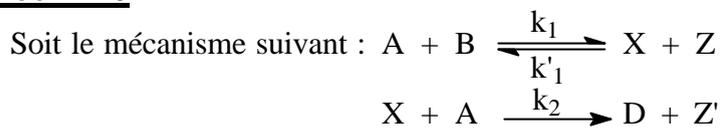
On étudie la réaction de dismutation de l'acide nitreux :



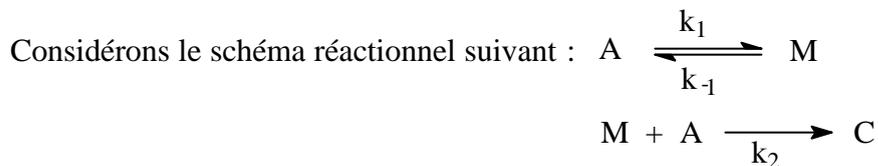
Cette réaction a lieu en phase aqueuse, seul NO est gazeux. On propose le mécanisme suivant



Donner l'expression de la vitesse globale de réaction

Exercice N°26

Etablir la vitesse d'apparition de D. Que peut on en déduire lorsque $k_2 \gg k'_1$ et $k_2 \ll k'_1$

Exercice N°27

- Exprimer la vitesse globale de transformation de chaque espèce A, M et C
- Etablir les équations de vitesse correspondant à la disparition de A et à la formation de C
- Quelles seraient les valeurs relatives des constantes de vitesse qui résulteraient d'une réaction du 1^{er} ordre par rapport à A ? avec quelles valeurs seraient-elles du second ordre ?

Exercice N°28

Le mécanisme d'une certaine réaction photochimique est :

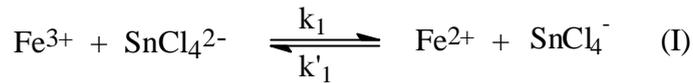


où $h\nu$ représente la quantité de lumière absorbée, ? représente une molécule quelconque présente (y compris celle des gaz inertes ajoutés) et A^* est une forme activée de A. Etablir une expression de la vitesse de production de B. Indiquer les formes limites aux pressions

basses et élevées. Comparer les résultats obtenus avec le mécanisme de Lindemann pour les réactions gazeuses unimoléculaires.

Exercice N°29

En milieu chlorhydrique, la réaction : $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ est fortement accélérée par la formation de l'ion complexe SnCl_4^{2-} . On a proposé le mécanisme suivant : avec $k_2 \gg k'_1$

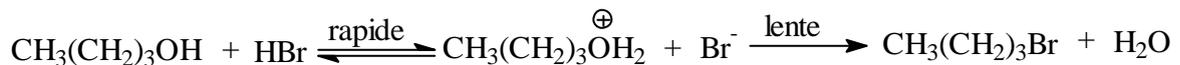
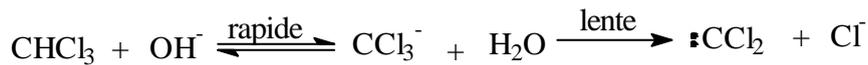
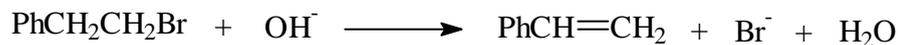
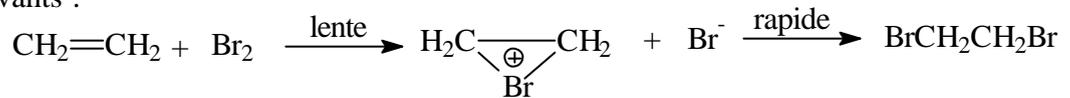


a) Donner l'expression de la vitesse d'apparition de SnCl_4 .

b) Sachant qu'en milieu peu acide, $[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{Fe}^{2+}]$, donner l'expression de la vitesse. A quelle condition retrouve-t-on une expression de la vitesse $v = k.[\text{Fe}^{3+}].[\text{SnCl}_4^{2-}]$. peut on effectivement la réaliser expérimentalement ? Comment ?

Exercice N°30

Tracer un diagramme énergétique approximatif pour les réactions dont les mécanismes sont les suivants :



Problème N°2

Soit la réaction : $\text{A} \longrightarrow \text{B}$

Dans les mêmes conditions, A peut également donner un sous produit C. ($\text{A} \longrightarrow \text{C}$)

1°) Donner le diagramme réactionnel de la transformation de A en B et C.

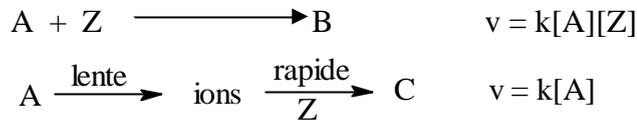
2°) Etant donné ces conditions, comment peut-on modifier (concentration, solvant, température, etc.) pour augmenter le rapport B/C :

a) Le processus qui conduit à B est le suivant:

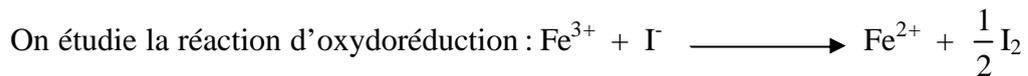


tandis que, $A \longrightarrow C$ est une décomposition monomoléculaire de A qui ne fait pas intervenir d'ions.

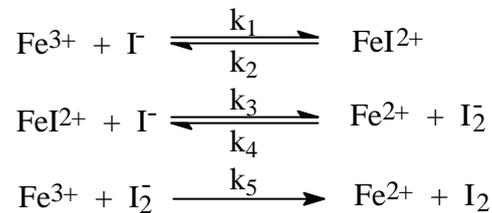
b) Les deux réactions nécessitent la présence d'un réactif Z.



Exercice N°31



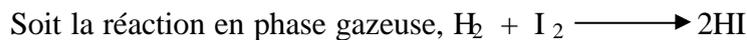
En fait cette réaction est complexe et l'ion Fe^{3+} formé diminue la vitesse de la réaction. On propose le mécanisme suivant :



FeI^{2+} et I^- sont des intermédiaires très réactifs. En admettant que $k_3(I^-) \gg k_2$, établir l'expression théorique de la vitesse de réaction.

Montrer que la vitesse initiale peut se mettre sous la forme : $v_0 \approx k_1[Fe^{3+}]_0[I^-]_0^2$. En déduire l'expression de la constante k_1 .

Exercice N°32



Avec une constante de vitesse $k = 1.10^{11} e^{-167000/RT} (\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1})$; R en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1°) Calculez l'entropie de la réaction à 25°C.

2°) Montrez que le facteur préexponentiel faible s'explique soit par un empêchement stérique (Théorie des collisions) soit par une entropie d'activation très défavorable (Théorie du complexe activé).

Exercice N°33

Proposer un mécanisme pour la réaction de polymérisation cationique du styrène en prenant comme catalyseur de base «A » et comme cocatalyseur «SH ».

Montrer que la vitesse de cette réaction est de type : $V = k'[C][M]^2$

M : monomère ; C : catalyseur

En déduire le degré moyen de polymérisation \overline{D}_p .

Exercice N°34

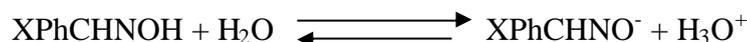
Donner les mécanismes des réactions suivantes, les équations de vitesse et les profils énergétiques correspondants. Préciser les formules des composés rencontrés.

1°) Le méthylpropène A réagit avec une molécule d'acide bromhydrique, pour conduire à un composé B qui, traité par l'éthanol conduit lentement à un mélange de 81% d'un produit C et de 19% de A.

2°) En revanche, le même composé A, traité par l'acide bromhydrique, en présence de peroxyde de benzoyle, donne naissance à un composé D. Celui-ci, soumis à l'action d'une solution aqueuse de soude, conduit à un corps E, alors qu'en présence d'éthylate de sodium, il donnerait A.

Exercice N°35

Les constantes d'acidité des benzaldéhyde-oximes **anti** ont été calculées dans l'eau à 25°C et sont reportées dans le tableau ci-dessous :



X	pN (CH ₃) ₂	pCH ₃ O	H	mCH ₃ O	mNO ₂	pNO ₂
?	- 0,63	- 0,28	0	+ 0,11	+ 0,71	+ 0,78
pK(AH)	11,25	10,92	10,68	10,59	10,16	9,96

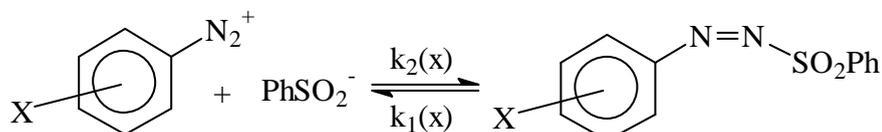
1°) Calculez ? pour cette série de réactions.

2°) Sachant que la dissociation des isomères **syn** donne le même ?, calculez le pK_{AH} de la méthanitrobenzaldéhyde oxime.

On donne : pK_{AH} pour la **syn** benzaldéhyde oxime = 11,33

Exercice 36

A partir des valeurs de ? et des constantes de vitesse $k_2(x)$, donner l'évolution de $k_2(x) = f(?)$ pour la réaction équilibrée suivante :



Sachant que $\rho = 3,76$ pour l'équilibre, calculer ρ pour la réaction inverse d'ordre 1. On appellera K_x la constante d'équilibre.

X	ρ_{CH_3}	H	ρ_{Cl}	ρ_{Br}	mCl	mCF ₃	ρ_{CN}	ρ_{NO_2}
?	-0,17	0	0,22	0,23	0,37	0,43	0,70	0,78
$k_2(x) \cdot 10^{-3}/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,158	0,324	0,583	0,715	3,64	4,72	14,7	19,2

Problème N°3

1°) Le 3-chloro pentane réagit avec la triéthylamine en donnant un sel d'ammonium quaternaire.

Montrer que cette réaction est une substitution nucléophile et justifier la forte accélération constatée expérimentalement des vitesses de réaction, lorsqu'on utilise successivement les solvants suivants de plus en plus polaires : tBuOH, EtOH, MeOH, et H₂O.

2°) Le produit de substitution précédent est soumis à une hydrolyse effectuée à l'aide, successivement, d'un mélange eau-acétone à 50% et d'un mélange eau-formiate à 50%. Les études cinétiques montrent que cette substitution est du type S_N2. Dans quel cas la réaction est-elle la plus rapide ? faire un profil énergétique.

Problème N°4

Un composé éthylénique donne, par ozonolyse, de la méthyl-éthyl-cétone. Le produit soumis à l'addition de Br₂ fournit un seul produit inactif.

1°) Sachant que la réaction est une trans-addition, quelle est l'oléfine initiale ?

2°) On opère cette addition de brome en présence de INa et en solution dans l'alcool méthylique. On constate alors, que :

? la cinétique de cette addition est du 2ème ordre et de la forme $V = k[\text{alcène}][\text{Br}_2]$

? la réaction ne fournit pas un seul, mais trois produits d'addition. En déduire le mécanisme de cette addition et indiquer quels sont les produits indiqués et l'importance comparée de leur obtention.

Donnez le profil énergétique de la réaction d'addition en tenant compte de la composition en produits d'addition.

Si Br_2 et INa sont mis en solution dans un solvant très polaire, la cinétique évolue vers une réaction du 3ème ordre. $V = k[\text{alcène}][\text{Br}_2]^2$. En déduire le nouveau mécanisme de cette réaction d'addition, sachant que des ions Br_3^- interviennent dans la réaction.

Exercice N°37

On considère la réaction en solution : $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$

et les données relatives à cette réaction pour deux solvants :

Constante diélectrique du solvant	ΔH^\ddagger (Kcal.mole ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal.mole ⁻¹ .d°)
79.5	10.4	13.0
71.4	10.4	14.2

1°) Etablir la relation donnant $k_2 = f(\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger)$

2°) Pour une même température et pour les mêmes concentrations de réactifs, dans quel solvant cette réaction sera-t-elle plus rapide ?

Exercice N°38

Donnez les expressions des facteurs pré-exponentiels pour les réactions suivantes, s'effectuant à 25°C

Molécule linéaire + molécule linéaire \longrightarrow molécule non linéaire (1)

Atome + atome \longrightarrow molécule diatomique (2)

Montrer pour la réaction (2) que le facteur de la fonction de partition qui apparaît dans la constante de vitesse de la théorie du complexe active, est virtuellement identique à celui donné par la théorie des collisions. On donne : $k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $h = 0,66256 \cdot 10^{-33} \text{ J.s}^{-1}$

Problème N°5

L'acétolyse du composé suivant $(\text{Me})_3\text{-CH}(\text{Me})\text{-OTs}$ donne lieu aux constatations expérimentales suivantes :

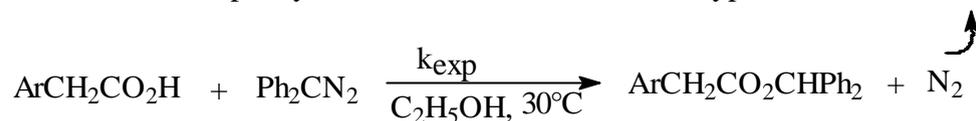
- ? l'addition d'acétate de sodium n'accélère pratiquement pas la réaction
- ? l'addition d'eau augmente la vitesse de réaction

1°) Quel est le mécanisme de l'acétolyse ?

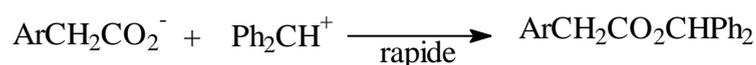
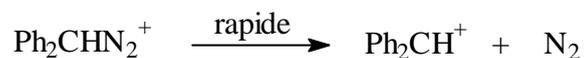
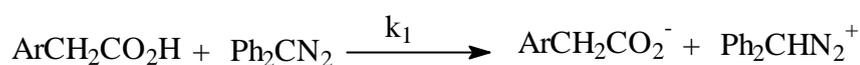
2°) L'acétylyse du composé Et -CH(Ph)-CH(Me)-OTs, effectuée dans les mêmes conditions est beaucoup plus rapide, mais ne dépend pas davantage de la concentration en ions acétates. Quel est le mécanisme de la réaction ?

Problème N°6

L'addition du diphenyldiazométhane avec différents types d'acides aromatiques :



peut se faire selon le mécanisme suivant :

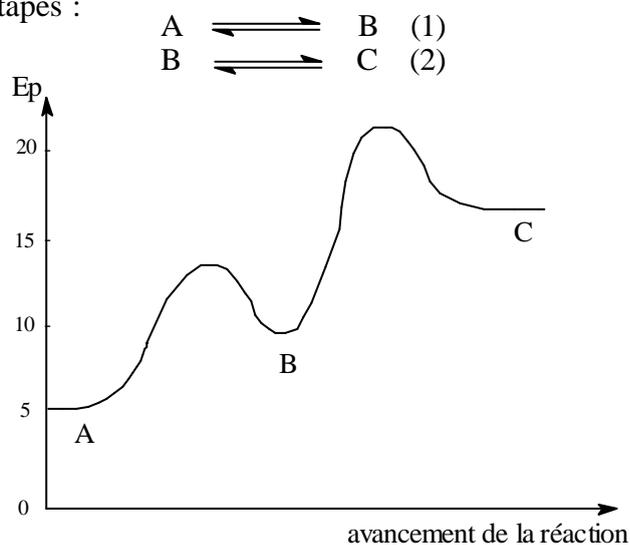


1°) Donner l'expression de la vitesse globale de réaction

2°) Comparer la réactivité des trois acides suivants : Ar-C[?]C-CO₂H ; Ar-CH₂-CH₂-CO₂H ; et ArO-CH₂-CH₂-CO₂H, sachant que les constantes de Hammett suivantes, obtenues avec le diphenyldiazométhane sont respectivement ? = 0.31 ; 0.22 ; et 0.25 pour les acides ci-dessus

Exercice N°39

Le graphique ci-contre représente les variations d'énergie potentielle pour une réaction s'effectuant en deux étapes :



- a) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction intermédiaire : $A \longrightarrow B$?
- b) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction globale : $A \longrightarrow C$?
- c) Quel est le ΔH de la réaction globale : $A \longrightarrow C$?
- d) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction intermédiaire : $B \longrightarrow A$?
- e) Quelle est le ΔH de la réaction intermédiaire : $C \longrightarrow B$?
- f) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction globale : $C \longrightarrow A$?
- g) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction intermédiaire : $B \longrightarrow C$?

Exercice N°40

a) Il arrive parfois que la vitesse d'une réaction : $A + B \longrightarrow C$ définie par $\left(\frac{d[C]}{dt}\right)$, ne change pas quand la concentration de B augmente. Que peut-on dire de la vitesse dans ce cas ? Qu'est ce que cela signifie pour A du point de vue de l'état de transition ?

b) Il arrive aussi que dans une réaction : $A + B \longrightarrow C$, la vitesse $\left(\frac{d[C]}{dt}\right)$ augmente avec le temps. Expliquer ce résultat.

Problème N°7

Le nombre de collision Z_A^B d'une molécule de A avec B est donné par la formule:

$$Z_{AB} = N_A \cdot N_B (Z_A + Z_B)^2 \sqrt{8pRT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}$$

Quand on fait $A = B$ dans cette relation, on obtient un nombre Z qui vaut deux fois, Z_A

$$Z_A = N_A^2 (2s_A)^2 \sqrt{pRT \left(\frac{2}{M_A}\right)} \quad Z = 16N_A^2 s_A^2 \sqrt{\frac{pRT}{M_A}}$$

La théorie des collisions montre que : $Z_A = 8N_A^2 s_A^2 \sqrt{\frac{pRT}{M_A}}$ ou $Z_A = 4N_A^2 s_A^2 \sqrt{\frac{4pRT}{M_A}}$,

Expliquer pourquoi ?

Application:

A) Soit la réaction : $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ s'effectuant à 443 °C sous 760 mmHg. On suppose que celle ci procède par collision de deux molécules de HI deux à deux.

Calculer Z par litre sachant que le diamètre de HI = 4Å.

N nombre d'Avogadro ; [HI] concentration en mole.l⁻¹.

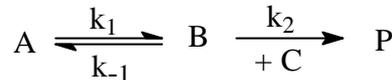
B) Cette réaction consomme une quantité de chaleur Q = 3 Kcal sous pression constante.

1°) L'énergie d'activation E est égale à 44 Kcal donc bien supérieure, pourquoi ?

2°) En prenant pour facteur stérique p = 0,2 et la valeur de Z trouvée précédemment, donner la valeur de la vitesse de réaction à 443°C sous 760 mmHg.

Problème N°8

Un composé A est en équilibre avec un isomère B. A la température considérée, la concentration en B est très inférieure à celle de A. B peut réagir avec un produit C pour donner selon une réaction simple le produit P dont on peut suivre la variation de concentration en fonction du temps.



Soient k₁ et k₋₁ les constantes de vitesse directe et inverse d'isomérisation de A et k₂ la constante de vitesse de la réaction de B avec C.

1°) Etablir la relation donnant la vitesse de réaction globale en fonction de ces constantes.

2°) Quelles seront, lorsque k₁ ?? k₂ ou k₂ ?? k₁, les grandeurs qui pourront être déterminées ?

3°) Dans le cas considéré ici, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en C. Quelle grandeur peut on déterminer ?

4°) Un composé A' de même structure que A réagit selon le même processus avec les constantes de vitesse k'₁, k'₋₁, k'₂. On fait réagir un mélange équimolaire de A et A' avec un excès de C. Au bout d'un temps t, 40% de A et 41% de A' ont réagi. Quelle est la valeur du rapport des constantes k₁ et k'₁ ?

Problème N°9

Le benzène subit une chloration en présence de trichlorure d'aluminium. Ce dernier, traité par un mélange sulfonitrique conduit à deux isomères A et B. Le composé B est soumis à l'action de la soude à 150 °C et donne un produit C qui n'est pas entraînable par la vapeur. En déduire la nature de B.

Par ailleurs, le chlorobenzène, marqué au niveau du carbone porteur du chlore, traité par 04 moles de soude à 340°C, livre un mélange de 58% d'un composé D et de 42% d'un composé E.

1°) Dans chaque cas, donnez le mécanisme, la vitesse de réaction et le profil énergétique.

2°) Commentez les pourcentages des composés D et E.

Problème N°10

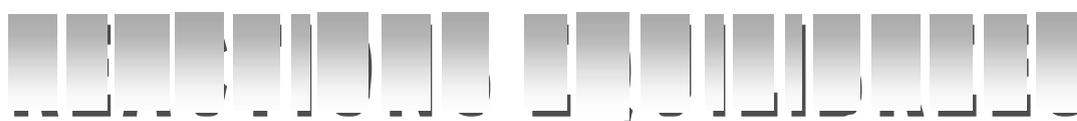
On soumet le butadiène à l'addition d'une mole de HBr (en défaut), on obtient deux composés A et B respectivement par une addition 1,4 et une addition 1,2.

- a) Donner les structures de A et B et leur mécanisme de formation, on précisera la nature de l'intermédiaire commun à la formation de A et B.
- b) On constate expérimentalement que la proportion relative des composés A et B dépend des conditions réactionnelles :

le composé A est le produit principal lorsque la réaction est menée dans les conditions ordinaires avec un léger chauffage.

par contre, lorsque la réaction est menée à basse température, c'est le composé B qui devient le composé principal. En déduire le déroulement énergétique de la réaction que l'on figurera sur un diagramme où l'on montrera la compétition entre la formation de A et de B.

- c) On opère la réaction précédente dans des conditions opératoires telles que l'on assure un contrôle cinétique de la réaction. Que signifie cette expérience et quels en seront les résultats ?



Exercice N°1

Considérons la réaction d'échange : $AX + BX^* \rightleftharpoons AX^* + BX$

dans laquelle X^* est un isotope radio actif présent à l'état de traces. Montrer que la vitesse de la réaction d'échange sera l'équilibre du premier ordre, indépendamment de l'ordre des réactions directe ou inverse considérées isolément.

Exercice N°2

La réaction : $A(\text{gaz}) \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B(\text{gaz}) + C(\text{gaz})$

où k_1 et k_2 ont les valeurs $0,20 \text{ s}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ à 25°C . Si chaque valeur est doublée quand la réaction a lieu à 35°C , calculer :

- La constante d'équilibre à 25°C .
- L'énergie d'activation pour la réaction directe et pour la réaction inverse.
- ? H pour la réaction globale.
- Le temps nécessaire pour que la pression totale atteigne $1,5 \text{ atm}$, si l'on part de A seul sous 1 atm (25°C).

Exercice N°3

Soit l'équilibre suivant : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

où les deux réactions directe et inverse suivent la loi de Vant'Hoff.

Dans l'alcool aqueux à 50% en poids, on dissout une petite quantité d'acide acétique.

- Montrer qu'on peut traiter cet équilibre mathématiquement comme une réaction d'ordre 1.
- Calculer k_2 sachant qu'au bout de 150 mn, le quart de l'acide a réagi.

On donne : $M_{\text{alcool}} = 46$; a : concentration initiale en acide acétique ; b : concentration initiale en alcool ; K : constante d'équilibre = 4 ; C_e : concentration à l'équilibre.

Exercice N°4

Soit l'équilibre : $A + B \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C + D$

Chaque réactif ou produit intervient avec un ordre 1 dans la vitesse directe ou inverse. Soient a, b, c, d les concentrations en A, B, C, et D à l'instant t et a_e, b_e, c_e, d_e , les concentrations à l'équilibre ? On définit l'écart à l'équilibre par $u = a - a_e = b - b_e = c_e - c = d_e - d$.

Intégrer l'équation de vitesse en prenant u comme variable.

On étudie l'hydrolyse réversible du 4,4-diméthyl 1,3-dioxane en 3-méthyl butane 1,3-diol et formol. A $T = 60^{\circ}\text{C}$, la constante d'équilibre vaut $K = 4,35 \cdot 10^{-3}$ et on a obtenu les résultats suivants :

A l'instant initial $a = 50 \text{ mole/l}$ $b = 0,417 \text{ mole/l}$ $c = d = 0$

t (mn)	0	3	6	9	12	15	20	25	30
C (mole/l)	0	0.025	0.052	0.072	0.092	0.110	0.113	0.150	0.177

Déterminer k_1

Exercice N°5

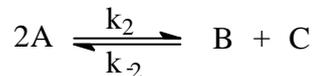
Soit le principe d'intégration : $\int \frac{d(a-x)}{dt} = k_n(a-x)^n - k_m(x)^m$ qui régit les réactions réversibles du type : $A \xrightleftharpoons[k_m]{k_n} B$

$$(a-x) = A$$

On supposera toujours possible d'atteindre $[A]$ à l'équilibre. Montrer comment obtenir k_n et k_m .

Exercice N°6

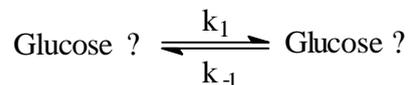
Calculer k_2 et la constante d'équilibre K , à 370°C , de la décomposition :



s'effectuant en phase gazeuse, sachant qu'à l'équilibre 20% sont décomposés et qu'en 240 mn, la partie décomposée représente 10%. Concentration initiale : 0,05 mole/l.

Exercice N°7

En solution, la mutarotation partielle du glucose α en glucose β se fait suivant une réaction d'équilibre. A 15°C , la variation du pouvoir rotatoire est la suivante :



T (heures)	0	4	6
$[\alpha]$	110	74.6	52.6

En déduire $(k_1 + k_{-1})$ en mn^{-1} .

Exercice N°8

Etant donné un équilibre dont les deux réactions directe et inverse sont d'ordre 1, exprimer le temps de demi-réaction en fonction de K et k_1 . Discussion.

K : constante d'équilibre, k_1 : constante de vitesse de réaction directe.

Exercice N°9

On a étudié la cinétique d'une série de réactions d'estérification et d'hydrolyse. Pour la vitesse d'estérification de l'alcool éthylique aqueux par l'acide formique, il a trouvé qu'à 24,8°C la valeur de la constante de vitesse $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ et par le processus opposé à la même température (hydrolyse) $k_{-1} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$. A 24,8°C, l'alcool éthylique de concentration donnée est estérifiée par l'acide formique de concentration initiale 0,07 mole/l. Déterminer :

1°) La quantité d'acide (en %) qui, à l'équilibre, sera estérifié.

2°) Le temps nécessaire pour que l'estérification s'effectue à 90%.

Problème N°1

Les études cinétiques ont montré que la vitesse de réaction de synthèse de HI à 443°C était : $v_1 = 1,6 \cdot 10^{-2} [\text{H}_2][\text{I}_2]$; la vitesse de décomposition est : $v_2 = 3,0 \cdot 10^{-4} [\text{HI}]^2$

v_1 et v_2 étant mesurées par les variations de I_2 et H_2 ; les unités étant pour les concentrations les moles/l et pour les temps, la seconde. Soit donc $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$ et $[\text{HI}]$ à 443°C, leurs concentrations qui ne sont pas celles de l'équilibre. Il évolue chimiquement : H_2 , I_2 , HI réagissent, ceci tant que leurs concentrations ne sont pas celles de l'équilibre à la température considérée.

a) Ecrire les équations : $\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$; $\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$; $\frac{d[\text{HI}]}{dt}$ à tout moment.

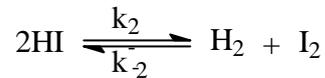
b) Ecrire l'équation donnant $d[\text{I}_2]$ en fonction des concentrations en I_2 , H_2 et HI.

c) Montrer que le rapport $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$? 250

Comparer ce résultat avec la constante d'équilibre à 443°C sachant qu'un mélange contenant 75% de HI, 5,9% de H_2 et 19,1% de I_2 est à l'équilibre à cette température.

Problème N°2

La décomposition de l'iodure d'hydrogène selon la réaction réversible :



est étudiée à volume constant. L'iodure d'hydrogène est scellé dans un tube de verre immergé dans un bain thermostaté durant des temps variables, puis enlevé et refroidi. Les produits initiaux et finaux sont alors analysés à 321,4°C. On trouve les valeurs portées dans le tableau suivant :

10⁻².t (s)	810.0	576.06	613.2	192.0	174.0	177.0	180.0
%[HI] décomposé	2.942	2.670	4.499	2.308	2.342	2.636	2.587
[HI]₀ mole/l	0.1027	0.1126	0.1912	0.3115	0.3464	0.4075	0.4228

?_e, la fraction de HI décomposée peut être représentée par l'équation de Bodenstein:

$$?_e = 0,1376 + 7,221 \cdot 10^{-5}t + 2,576 \cdot 10^{-7}t^2 \quad (t \text{ en } ^\circ\text{C})$$

1°) Déterminer les constantes de vitesse k_2 et k_{-2} à 321,4°C en considérant les réactions directe et inverse du second ordre.

2°) Peut on appliquer la méthode différentielle pour résoudre ce problème ?

Problème N°3

Soit le système réactionnel caractérisé par le bilan : $\text{A} + 2\text{B} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{AB}_2$

La formation de AB₂ est cinétiquement :

? d'ordre 1 par rapport à A

? d'ordre 2 par rapport à B

1°) a) Que peut-on dire de l'ordre réactionnel par rapport à AB₂ ?

b) Donner, dans le cas général, l'expression de la vitesse de réaction globale. Quelle forme particulière revêt-elle quand la constante de stabilité de AB₂ est très grande ?

2°) Désignant par a et 2b les concentrations initiales en A et B, par y la concentration en AB₂ à l'instant t :

a) Donner l'expression de la relation liant a, b, y et t :

- ? Quand $a = b$
- ? Quand $b = 0.9 a$
- b) Evaluer le temps de demi-réaction dans chacun des cas précédents en fonction de a et k_1 .
- c) Comment pourrait-on vérifier, expérimentalement, que les ordres partiels par rapport aux constituants A et B sont respectivement 1 et 2.

Problème N°4

On étudie la thermolyse de l'iodure d'hydrogène à 393°C : $2\text{HI} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H}_2 + \text{I}_2$

On rappellera k_1 , la constante de vitesse dans le sens de la thermolyse et k_2 la constante de la réaction inverse.

On a déterminé, pour une mole initiale, la fraction ? (en mole par volume de 22,4 l) de gaz dissocié au temps t et trouvé les résultats suivants (mesures de Bodenstein).

t (mn)	60	120	240	480
? (mole/22,4l)	0.0272	0.0552	0.0975	0.2058

1°) Calculer la constante K de cet équilibre.

2°) Montrer que si l'on admet que les réactions directe et inverse sont d'ordre 2, on a

la relation : $k_1 dt ? \frac{V dx}{2(1 - 5x)(1 - 3x)}$

En prenant pour x_e , la concentration à l'équilibre, la valeur $x_e ? \frac{1}{5}$.

Déterminer k_1 , à l'aide des données ci-dessus. En déduire la valeur de k_2 .

3°) On a pu dresser le tableau des valeurs de k_1 et k_2 à la température T . D'après Bodenstein, on a :

T (°K)	716	683	647	575
$k_1 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) \cdot 10^6$	0.25	5.12	85.9	122
$k_2 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) \cdot 10^3$	139	246	522	1180

Vérifier graphiquement la loi d'Arrhénius. Calculer les énergies d'activation des réactions de thermolyse et de synthèse. En déduire l'enthalpie de la réaction.

Problème N°5

On mesure la vitesse de réaction :
$$\text{I}^- + \text{OCI}^- \rightleftharpoons \text{OI}^- + \text{Cl}^-$$

A 25°C dans une solution basique de pH donné. On définit la vitesse par la relation :

$$v = \frac{d(\text{OH}^-)}{dt}$$

1°) En mesurant v pour différentes valeurs de [I⁻] et [OCI⁻] on a le tableau suivant :

v(mol/l.s).10 ⁻⁵	6.1	7.3	8.5	6.7	7.9
[I ⁻] mol/l	0.0010	0.0010	0.0010	0.0011	0.0013
[OCI ⁻]	0.0010	0.0012	0.0014	0.0010	0.0010

Comment la vitesse dépend-elle de [I⁻] et [OCI⁻] ?

2°) La concentration initiale où [I⁻] = a = 0.001 mol/l et celle de [OCI⁻] = b = 0.0012 mol/l, au bout de quelle durée de réaction la concentration en I⁻ est-elle devenue le 1/5 de la valeur initiale a et de même au bout de quelle durée de réaction la concentration en OCI⁻ est-elle devenue le 1/5 de la valeur initiale de b.

Problème N°6

Soit l'équilibre en phase gazeuse suivant :
$$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$$

Les études cinétiques montrent que les deux réactions inverses sont simples, bimoléculaires et d'ordre global deux.

1. a) Donner l'expression de la vitesse globale de la réaction de dissociation de HI en fonction des constantes de vitesse k_s et k_d relatives respectivement à la synthèse et la dissociation de HI, du taux de dissociation x de HI. On désignera par C_0 la concentration molaire volumique initiale en HI

b) Quelle relation relie k_s , k_d et la constante d'équilibre K relative à la dissociation

c) En déduire la relation donnant le taux de dissociation x en fonction de C_0 , k_d et le temps t

2. On suppose que la réaction ci-dessus, à 716°C sous 760 mmHg procède par collision de deux molécules de HI deux à deux. Calculer le nombre de collisions Z par litre sachant que $r_{\text{HI}} = 4 \text{ \AA}$

3. Des mesures de k_s effectuées à d'autres températures ont donné les valeurs rassemblées dans le tableau :

t °C	335	374	410	443
ks (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	1.03 10 ⁻⁴	5.22 10 ⁻⁴	2.84 10 ⁻³	1.16 10 ⁻²

- a) Vérifier que cette cinétique obéit à la loi d'Arrhénius et calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction de synthèse.
- b) Sachant que la variation d'enthalpie standard ΔH° de la réaction à 443°C et de 12.39 KJ,
- ? Donner l'expression de l'énergie d'activation E_a de la réaction de dissociation et la calculer à $t = 443^\circ\text{C}$.
 - ? Représenter ces valeurs sur un diagramme d'énergie.



Exercice N°1

On veut savoir si le mécanisme réactionnel de fabrication de B et D à partir des réactifs A et C, comporte deux étapes parallèles (?) ou successives (?) que l'on nommera :



On a déterminé expérimentalement la limite du rapport : $\frac{r_D}{r_B} ? \frac{d(D)/dt}{d(B)/dt} ? K$ au temps $t = 0$.

Quelle conclusion peut on tirer ?

Exercice N°2

La chloration du toluène, catalysée par du chlorure stannique SnCl_4 , se fait selon deux réactions jumelles, l'une fournissant de l'orthochlorotoluène et l'autre du parachlorotoluène.

A l'aide du tableau suivant, déterminer l'ordre de ces réactions par rapport au chlore, leurs constantes de vitesse et la sélectivité.

Le solvant est le toluène.

t (mn)	0	4.5	9.75	15	20	27.5	35.25	50
$10^2[\text{Cl}_2]$ mole/l	11.35	10.05	8.75	7.50	6.60	5.40	4.40	2.95
$10^2[\text{O}]$ mole/l	0	1.02	2.01	2.99	3.66	4.64	5.37	6.51

[O] : [orthochlorotoluène]

Exercice N°3

En partant de trois moles de HNO_3 pour une mole de nitrobenzène, on constate que la concentration de ce dernier a diminué de moitié en 20 mn. A ce moment là, on a formé 93% de métadinitrobenzène pour 7% de dérivé ortho. Quelles sont les constantes de vitesse de ces deux réactions d'ordre 2 ?

Exercice N°4

Un mélange équimolaire de butadiène et d'acroléine est chauffé à 330°C sous une pression initiale de 1 atm. Au bout de 40 mn, on constate que 78,7% de butadiène et 64,9% d'acroléine se sont décomposés. En déduire les constantes de vitesse.

Exercice N°5

La chloration du tbutylbenzène dans l'acide acétique à 25°C , a donné les résultats suivants : 21,5% d'ortho ; 2,3% de méta et 76,2% de para.

Le mélange est équimolaire, la constante de vitesse du second ordre est :

$$k_{\text{ex}} = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Ecrire la vitesse de disparition du tbutylbenzène et les vitesses de formation des différents produits.
- En déduire les constantes de vitesse k_o , k_m et k_p de formation des produits ortho, méta et para.

Exercice N°6

La réaction du chlorure de benzènesulfonyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ avec le fluorure de sodium en solution aqueuse à 15°C a donné les résultats cinétiques suivants :

$\text{NaF} \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$k_{\text{obs}} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	1,2	2,70	3,97	6,95	10,1	12,6	16,0

k_{obs} : constante expérimentale de vitesse observée

- Ecrire les deux réactions possibles
- Donner l'expression de la vitesse de réaction.
- Tracer $k_{\text{obs}} = f(F^-)$. En déduire les deux constantes de vitesse relatives aux deux réactions.

Exercice N°7

Dans un mélange $\text{EtOH-H}_2\text{O}$, on fait réagir de la soude sur le 2-bromopropane. Cette réaction peut donner lieu soit à la formation de l'isopropanol, soit au propène.

En faisant varier la proportion d'eau, on obtient le résultat suivant :

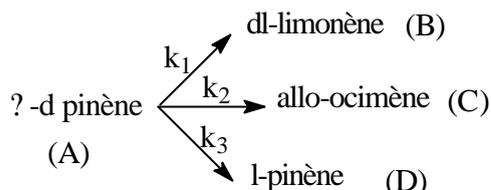
% H_2O	0	20	40
% propène	71	59	54

- Ecrire le mécanisme de cette réaction. Donner l'expression de la vitesse de réaction
- Commenter le tableau ci-dessus
- Donner le profil énergétique de cette réaction en prenant le cas du mélange $\text{EtOH-H}_2\text{O}$: 80/20

- d) Comment varierait la proportion du propène si, pour un même pourcentage en eau (20%), on remplacerait Br^- par TsO^- . Quelle en est la conséquence sur le rapport des constantes cinétiques.

Problème N°1

L'α-pinène $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ s'isomérisent lentement à chaud en donnant trois (3) composés de même formule globale selon l'équation :



En chauffant de l'α-d pinène pur à 204°C, on observe les variations de concentration des quatre produits en fonction du temps, exprimés en mole.l^{-1} .

t (h)	0	0.28	2.80	13.80	21.00	27.50	55.55	83.35	139.00
[A]	6.28	6.22	5.79	4.18	3.41	2.78	1.23	0.54	0.11
[B]	0.00	0.03	0.29	1.23	1.69	2.06	2.97	3.37	3.63
[C]	0.00	0.01	0.15	0.65	0.89	1.09	1.57	1.79	1.92
[D]	0.00	0.03	0.05	0.21	0.28	0.35	0.50	0.57	0.61

1°) Calculer les constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 en utilisant uniquement les résultats de ce tableau.

2°) Les mesures effectuées à température variable conduisent aux valeurs suivantes des trois constantes en s^{-1} : $k_1 \approx 3,34 \cdot 10^{11} e^{-\frac{37000}{RT}}$; $k_2 \approx 6,68 \cdot 10^{13} e^{-\frac{42650}{RT}}$; et $k_3 \approx 1,06 \cdot 10^{14} e^{-\frac{44200}{RT}}$

Calculer l'énergie d'activation globale de la réaction à 210°C en admettant que la vitesse globale de la réaction suit sensiblement la loi d'Arrhénius de 170 à 220°C.

3°) Déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation de la réaction globale.

Problème N°2

De l'acide campho-carbonique $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OCOOH}$ en solution N/10 dans l'éthanol absolu est chauffé en tube scellé dont le volume est de 20 ml. La température est de 98°C.

Il se produit simultanément deux réactions :



(On admettra que ces deux réactions sont irréversibles)

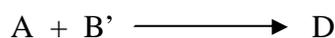
On dose au cours du temps, l'acide campho-carbonique restant, CO_2 et l'ester. On obtient le tableau suivant où est porté le nombre de moles des espèces dosées 10^4 .

t	0	10	20	30	40	60	80	110
Acide	20.0	16.26	13.25	10.68	8.74	5.88	3.99	2.31
Ester	0	1.91	3.51	4.76	5.64	6.92	8.08	8.95
CO_2	0	1.83	3.23	4.58	5.62	7.20	7.93	8.74

- Etablir les équations des vitesses des deux processus.
- Déterminer la différence des ordres des réactions.
- Déterminer l'ordre respectif de ces deux réactions.
- Déterminer les constantes k et k' .

Problème N°3

En solution, à température et volume constants, un corps A peut réagir simultanément avec deux corps B et B' selon les réactions :



Les constantes de vitesse de ces deux réactions sont respectivement k et k' . L'ordre partiel relatif à A est le même pour les deux réactions, les ordres relatifs à B d'une part, à B' d'autre part, sont égaux à l'unité.

Conditions initiales : $[A]_0 = a$ $[B]_0 = b$ $[B']_0 = b'$ en mole/l

$[C]_0 = [D]_0 = 0$

A l'instant t : $[C] = y$ $[D] = z$ en mole/l

1°) Exprimer $\frac{dy}{dt}$ et $\frac{dz}{dt}$ dans les conditions précisées ci-dessus.

2°) Après élimination du temps entre les équations obtenues, déduire une relation entre y et z.

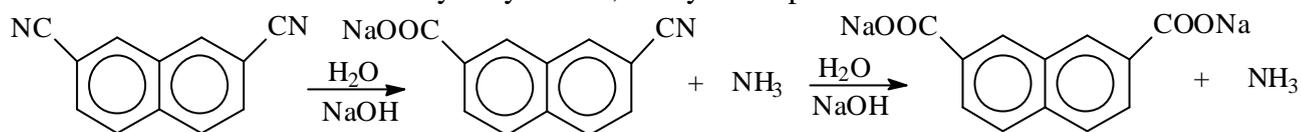
3°) Montrer que des réactions de type précédent peuvent servir à réaliser une purification d'un mélange de deux corps B et B'. On admettra que B' est l'impureté à éliminer.

Si on définit R, taux de purification, comme le rapport des valeurs des quantités $\frac{[B']}{[B]}$ prises aux instants t et 0. Calculer la valeur que doit avoir $\frac{k'}{k}$ pour que R soit égal à 0,1, tout en ne pouvant consentir une perte supérieure à 10% en produit B.



Exercice N°1

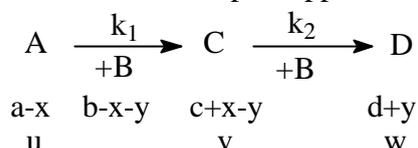
Utiliser la méthode des rapports de temps (Table de Swain) pour évaluer k_1 et k_2 des résultats suivants relatifs à l'hydrolyse du 2,7-dicyano naphthalène.



% réaction	15	35	70
Temps (heure)	0.367	1.067	4.200

Problème N°1

1°) Soit les réactions successives d'ordre 1 par rapport à A et par rapport à B.



a, c et d étant les concentrations initiales, u, v et w sont les concentrations à l'instant t en A, C et D.

Trouver la relation exprimant v en fonction de u, a et $r = \frac{k_1}{k_2}$. Soit le maximum de cette courbe (u_m, v_m); montrer que $r = \frac{u_m}{v_m}$ et exprimer v_m en fonction de a et de r.

2°) On étudie les photochlorations successives du toluène (d'ordre 1 par rapport au toluène et par rapport au chlore) en $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$

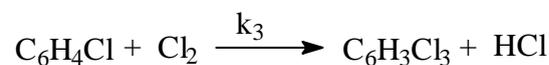
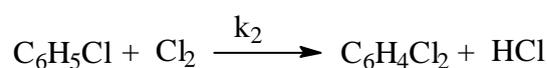
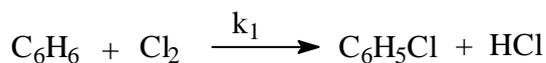
Déduire la valeur de la réactivité relative des courbes $v = g(u)$ et $v_m = f(u_m)$

Le tableau suivant donne les valeurs de u et de v au cours de la réaction :

u (%)	90.0	80.1	70.8	61.5	42.5	25.3	11.0	3.0	0.2
v (%)	10.0	19.8	28.4	37.0	55.0	69.5	78.0	84.0	95.6

Exercice N°2

On étudie la chloration du benzène à 55°C pour laquelle on observe trois réactions de substitution suivantes :



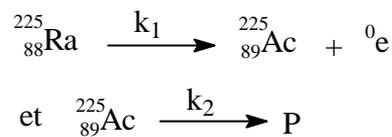
A cette même température, les constantes de vitesse k_1 , k_2 et k_3 sont telles que $\frac{k_1}{k_2} \approx 8.0$ et $\frac{k_1}{k_3} \approx 30.0$. Déterminer :

1°) la composition du mélange réactionnel quand la fraction molaire du benzène est devenue respectivement égale à 0.5, 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-20} .

2°) le nombre de moles de chlore consommées par mole de benzène initialement présente pour ces quatre valeurs.

Exercice N°3

On observe les réactions de décomposition suivantes dans la famille radioactive :



Le processus 1 a une période (ou temps de demi réaction) τ_1 de 15 jours, le processus 2, une période τ_2 de 10 jours. A l'instant infini, on isole un échantillon de ${}_{88}^{225}\text{Ra}$ pur comprenant n_0 atomes.

1°) Au bout de combien de temps, l'actinium formé à partir de cet échantillon présentera-t-il une concentration maximale et quelle sera à cet instant l'abondance relative des deux éléments radioactifs en présence ?

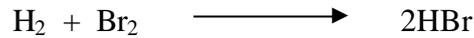
2°) au bout de combien de temps l'abondance relative de ces deux éléments sera-t-elle indépendante du temps à 10^2 près (équilibre radioactif)

3°) tracer les courbes d'évolution en fonction du temps du nombre d'atomes de chaque composé.



Problème N°1

On étudie la réaction de synthèse de HBr



1°) Au cours d'une première expérience effectuée à 301°C, la variation de la concentration en hydrogène est suivie en fonction du temps.

t (mn)	0	20	60	90	128	180	300	420
$[\text{H}_2] \cdot 10^2$ (mole.l ⁻¹)	22.5	18.98	13.23	11.58	9.67	7.52	4.78	3.05

avec $[\text{H}_2]_0 = [\text{Br}_2]_0$

Montrer que la réaction n'est pas une réaction élémentaire.

2°) Dans une seconde série d'expériences entreprises à la même température, la vitesse initiale de disparition de l'hydrogène v_0 est mesurée pour différentes concentrations initiales d'hydrogène et de brome :

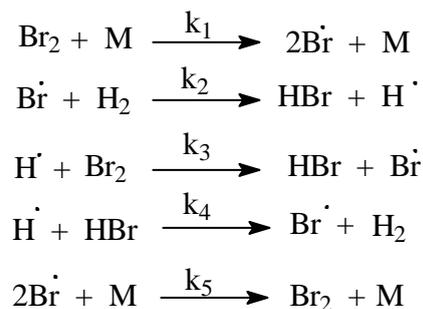
10[H₂]₀ (mole/l)	2.250	4.500	6.750	9.000	1.552	2.881	3.103
10[Br₂]₀ (mole/l)	2.250	4.500	6.750	9.000	2.554	1.517	5.064
10³v₀ (mole/l.mn)	1.76	4.465	8.19	10.9	1.266	1.65	3.28

Déterminer l'ordre global de la réaction. En déduire les ordres partiels.

3°) Montrer que l'expression de la vitesse initiale de HBr n'est pas incompatible avec

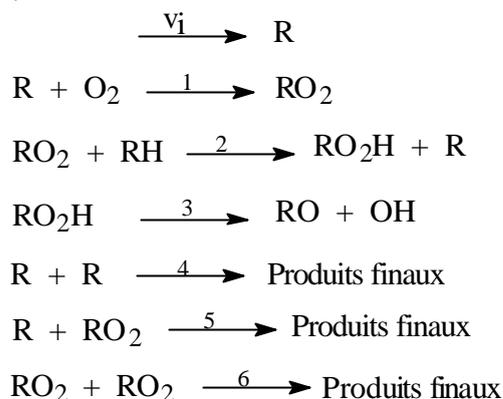
l'expression suivante : $\frac{d[\text{HBr}]}{dt} ? \frac{2k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

pour le mécanisme suivant :



Exercice N°1

L'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est généralement interprétée au moyen du mécanisme suivant :



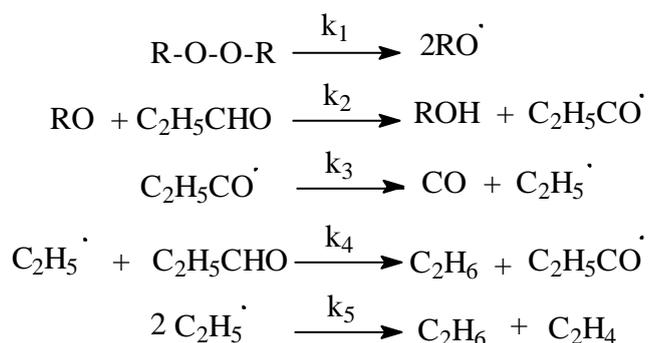
Dans les conditions envisagées dans ce problème, la réaction 3 de décomposition homolytique de l'hydroperoxyde moléculaire est supposée négligeable. Par ailleurs les constantes de rupture biradicalaire k_4 , k_5 et k_6 sont définies par rapport aux espèces initiales de ces 3 réactions.

1°) Déterminer la vitesse de consommation de l'hydrocarbure lorsque les radicaux R et RO_2 atteignent leur concentration quasi-stationnaire; on admettra que $k_5 = (k_4 \cdot k_6)^{1/2}$.

2°) Exprimer en supposant les chaînes longues, les concentrations quasi-stationnaires de R et RO_2 .

Exercice N°2

On propose le mécanisme suivant:



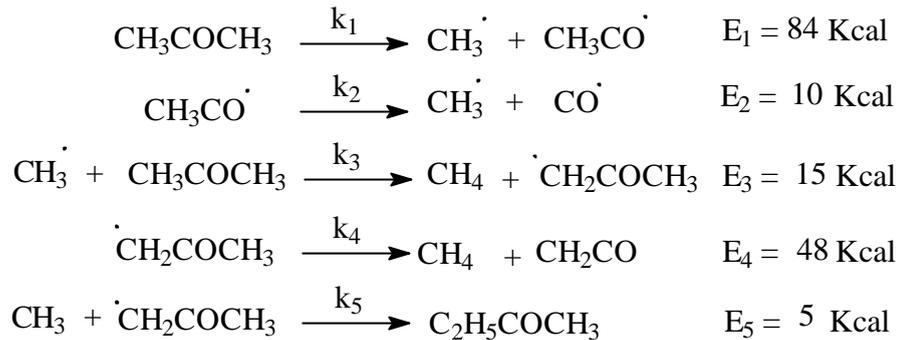
1°) Donner les différentes étapes de ce mécanisme en précisant le rôle du peroxyde

2°) Calculer l'expression de la vitesse initiale V_0 , en supposant les chaînes longues.

3°) L'énergie d'activation expérimentale globale E de cette réaction est de 28 Kcal/mole. De plus on sait que $E_4 - \frac{1}{2}E_5 = 10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. En déduire l'énergie d'activation correspondant à la décomposition du peroxyde.

Exercice N°3

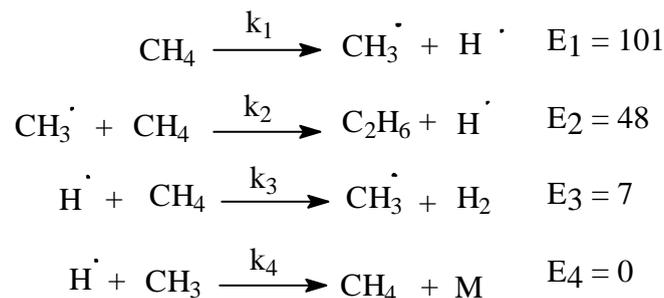
On a proposé le mécanisme ci après pour la décomposition pyrogénée de l'acétone:



- Exprimer la vitesse globale en fonction des diverses constantes de vitesse.
- Calculer l'énergie globale d'activation.
- Déterminer la longueur de la chaîne propageant la réaction.

Exercice N°4

Soit le schéma suivant pour le stade initial de la pyrolyse homogène du méthane:



Sachant que l'équation différentielle de la diminution de concentration du méthane avec le temps au stade initial est donnée par : $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -2 \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} [\text{CH}_4]$

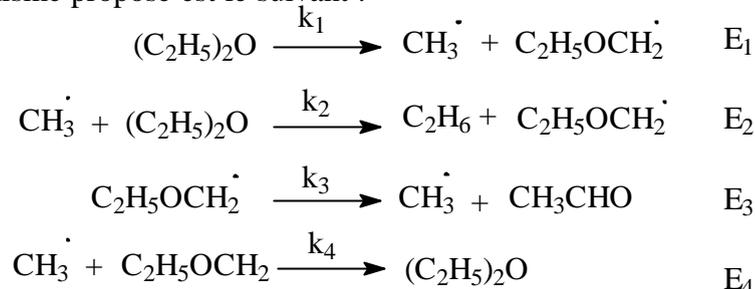
Calculer l'énergie d'activation de la pyrolyse du méthane et comparer la avec la valeur expérimentale $E = 77 \text{ à } 79 \text{ Kcal}$ par mole de méthane décomposé.

Exercice N°5

Etablir l'ordre de réaction de thermolyse de l'oxyde d'éthyle



Le mécanisme proposé est le suivant :

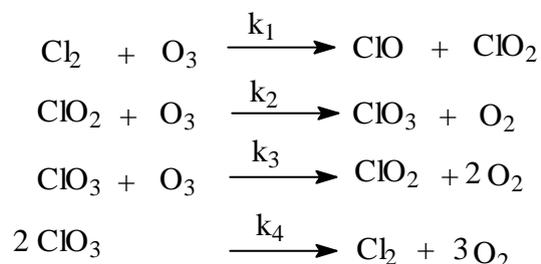


La loi d'Arrhénius est-elle suivie, si oui, relier l'énergie d'activation globale (apparente) aux différentes énergies d'activation vraies.

Exercice N°6

La décomposition thermique de l'ozone : $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$ est influencée par le chlore. L'équation de vitesse expérimentale $v = k[\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$

Le mécanisme proposé est le suivant :



Montrer que le mécanisme proposé admet une équation de vitesse identique à celle trouvée expérimentalement.

Problème N°2

On a réalisé les deux expériences relatives à la polymérisation du styrène, initiée par un peroxyde C.

Sur une première expérience, du styrène pur est additionné de C dont la concentration initiale est $c_0 \text{ mole.l}^{-1}$. On mesure la vitesse initiale de disparition du monomère v_p en fonction de c_0 .

$c_0 \text{ mole.l}^{-1}$	0.01	0.04	0.0786	0.16
$v_p \cdot 10^4 \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.4	0.8	1.16	1.64

Dans une deuxième expérience, du styrène en solution benzoïque est mis en présence de C avec $c_0 =$ constante pour toutes les mesures.

$M_0 \text{ mole.l}^{-1}$	3.1	5.8	8.4
$v_p \cdot 10^4 \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.1	0.192	0.278

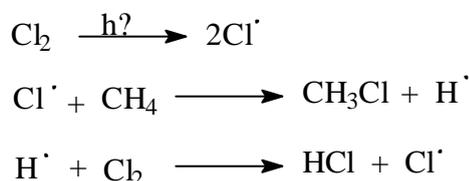
- a) Proposer un mécanisme pour cette polymérisation radicalaire
- b) Montrer que la vitesse de disparition du monomère est de la forme :

$$v_p = \frac{dM_0}{dt} = k_p \frac{v_i}{\sqrt{k_t}} (M) \cdot \sqrt{v_i}$$

- c) L'ensemble des résultats est-il compatible avec l'expression de la vitesse donnée en b).

Exercice N°6

A l'aide des données ci dessous, calculer l'enthalpie de réaction de chacune des étapes du processus suivant qui représente un mécanisme concevable pour la chloration du méthane :



1°) Discuter la vraisemblance d'un tel mécanisme, comparativement à celui qui est habituellement admis.

2°) Indiquer pour chacun des deux cas, l'allure générale de la courbe de variation d'énergie du système au cours de la réaction de propagation, en montrant où se situent les quantités calculées précédemment.

On donne les enthalpies de formation à 25°C en Kcal.mole⁻¹.

H-H : -104.2 ; Cl-Cl : -58 ; H-Cl : -103.2 ; C-H : -98.7 ; C-Cl : -81.0

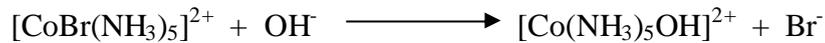
Problème N°3

1°) Une réaction en chaîne linéaire à deux réactifs initiaux A et B et deux centres actifs alternants X et Y peut être schématisée de la manière suivante :



Exercice N°1

On a étudié la réaction de substitution de ligands à 15°C



La valeur de k_0 déterminée expérimentalement est de 113,0 l.mole⁻¹mn⁻¹. Le coefficient ρ est égal à 0,498 à 15°C

Différentes expériences ont été effectuées en faisant varier la concentration en complexe, la concentration en OH⁻ et la force ionique par adjonction d'un sel NaCl.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau ci-dessous, la constante de vitesse déterminée expérimentalement figure dans la dernière colonne.

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+} \cdot 10^3$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^3$	[NaCl]	k
0.536	1.004	-	87
0.600	0.696	0.005	73
0.600	0.696	0.020	58
0.600	0.691	0.030	54.5

Montrer que les prévisions théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Exercice N°2

On étudie la réaction entre le bromoacétate de sodium et le thiosulfate de sodium en solution aqueuse à 25°C.



Elle est du premier ordre par rapport à chaque réactif. En utilisant des concentrations initiales de réactifs égales toutes deux à 10⁻³ mole.l⁻¹, on détermine une constante de vitesse égale à 0,317 l.mole⁻¹mn⁻¹.

Calculer la constante de vitesse de la réaction à dilution infinie k_∞ .

Exercice N°3

La synthèse de l'urée en solution s'effectue suivant la réaction:



Les différentes valeurs de la constante de vitesse ont été mesurées à 30°C en fonction de la constante diélectrique ϵ_r de solvants constitués soit d'un mélange d'eau et de glycol, soit d'eau et de méthanol dans diverses proportions.

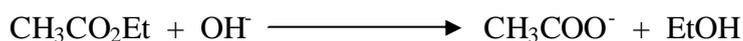
D'après le tableau ci-dessous, calculer la distance séparant les deux ions qui forment le complexe activé.

ϵ_r		76.7	63.5	60	55	50	45	40
$k \cdot 10^3 \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$	eau-méthanol	6.25	15.9	-	30.4	45.5	77.7	125
	eau-glycol	6.25	11.3	14.1	19.1	26.5	38.4	50.9

On donne: $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

Exercice N° 4

On étudie l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle :



On réalise les expériences dans des mélanges eau-alcool, pour lesquels la force ionique est identique et invariable dans le temps. la cinétique de cette réaction est du second ordre. Le tableau suivant donne les variations de la constante de vitesse de la réaction pour des expériences effectuées avec des mélanges eau-alcool renfermant un pourcentage ϵ d'alcool en volume :

ϵ	0	20	40	50	60
$10^2 \cdot k \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	10.00	7.60	5.14	4.03	2.98

Il s'agit de solutions diluées d'acétate d'éthyle et de soude.

1°) Proposer une explication des résultats expérimentaux dans le cadre de la théorie du complexe activé.

2°) Calculer la valeur de la constante de vitesse k pour un mélange renfermant 80% d'alcool en volume.

On donne : $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,000 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{\text{alcool}} = 0,791 \text{ g.cm}^{-3}$

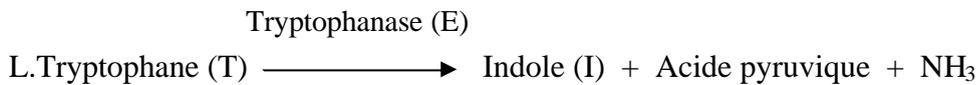
$\epsilon_{\text{r,H}_2\text{O}} = 78,54$ et $\epsilon_{\text{r,alcool}} = 24,30$

Par ailleurs, on sait que la constante diélectrique d'un mélange de plusieurs constituants est donné par la relation : $\epsilon_{r,\text{mélange}} = \sum_i \epsilon_{r,i} N_i$ où N_i est la fraction molaire du constituant i .



Exercice N°1

On considère la réaction enzymatique suivante :



pour laquelle les valeurs suivantes ont été obtenues :

[T] mg/10ml	0.25	0.50	1.0	1.5	2.0	3.0
[I] _{produite en 15mn} (mg/10ml)	23.9	28.6	37.7	41.0	43.2	43.2

En déduire la constante de Michaelis relative à la Tryptophanase.

On donne $M_T = 204$; $M_I = 117$

Problème

A) Les enzymes sont des catalyseurs biologiques hautement spécifiques. L'étude de la cinétique d'une réaction catalysée par un enzyme montre les propriétés suivantes :



S : substrat (produit de départ)

P : produit final

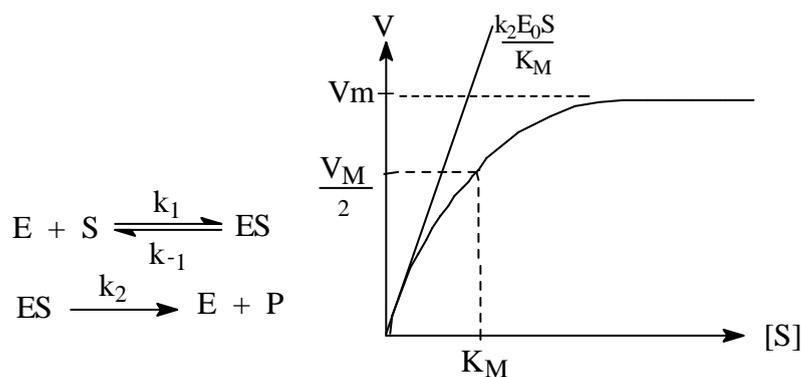
E : enzyme catalyseur

Pour une concentration totale E_0 en enzyme donné, la vitesse d'apparition de P est :

? d'ordre 1 par rapport au substrat pour les petites concentrations en substrat

? d'ordre 0 par rapport au substrat pour les grandes concentrations en substrat.

I) Montrer que le mécanisme réactionnel suivant rend compte des résultats expérimentaux



ES est une espèce très réactive dont la concentration reste faible et constante (on appellera E_0 la concentration initiale en enzyme et on exprimera la vitesse d'apparition du produit en fonction de E_0 et $[S]$). On obtiendra l'équation de Michaelis-Menten en introduisant

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

II) a- Calculer la valeur de V_m et celle de la pente du diagramme $V = f([S])$ pour $[S]$ petit en fonction des différents paramètres (les k_i et E_0). Montrer en particulier que la pente est de

la forme $\frac{V_m}{K_M}$.

b) Donner l'allure du diagramme $\frac{1}{V} = g\left(\frac{1}{S}\right)$ comment permet-il de calculer V_m et K_M ?

c) Donner l'allure du diagramme $V = h\left(\frac{V}{[S]}\right)$ comment permet-il de calculer V_m et K_M ?

III) Applications :

1°) A) L'étude de la cinétique de l'hydrolyse de l'amidon (S) en présence de l' α -amylase (E) fournit à pH = 4,75 et T = 30°C les résultats suivants pour une concentration enzymatique stable E_0 de $6,2 \cdot 10^{-9}$ mole par litre.

[S] est exprimée en unité spécifique u par litre u/l.

V est exprimée en u/l par minute.

[S]	30.8	23.1	15.4	11.55	7.70	5.39	3.85	3.08	2.31
V	0.232	0.214	0.206	0.187	0.158	0.135	0.115	0.105	0.8

Déterminer graphiquement V_m , K_M , et k_2 .

B) L'activité catalytique de l'enzyme peut être réduite par des inhibiteurs I selon deux modes différents:

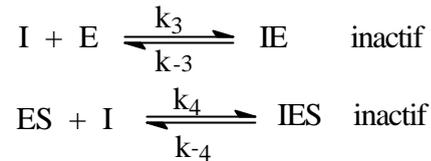
a) Dans le mode compétitif, l'inhibiteur se fixe sur le site catalytique de l'enzyme et forme un complexe EI inactif qui ne peut plus réagir avec le substrat; au mécanisme de base (A) s'ajoute dans ce cas l'équilibre:



Etablir dans ce cas l'expression de la vitesse en fonction de V_m , $[S]$, K_M , $[I]$, et K_I .

Exprimer $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{[S]}$. Comparer le diagramme $(\frac{1}{V} ; \frac{1}{[S]})$ de l'inhibiteur compétitif à celui qui est obtenu lorsque $[I] = 0$.

b) Dans le mode non compétitif, l'inhibiteur se fixe sur un site différent du site catalytique et forme les complexes IE et IES, inactifs l'un et l'autre; au mécanisme de base (A) se superposent les réactions suivantes:



On néglige l'équilibre : $IE + S \rightleftharpoons IES$ inactif

On supposera que les constantes de formation des complexes IE et IES sont toutes deux égales à K_I^{nc} . Etablir dans ce cas l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de V_m , $[S]$, K_M , $[I]$, et K_I . Exprimer $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{[S]}$. Comparer le diagramme $(\frac{1}{V}, \frac{1}{[S]})$ de l'inhibiteur non compétitif à celui qui est obtenu lorsque $[I] = 0$.

C) Application

On a obtenu les résultats suivants pour l'inhibition de l'invertase par l'urée.

[S] mole/l	0.0292	0.0584	0.0876	0.117	0.146	0.175	0.234
[I] V_{initiale} mole.l⁻¹.temps⁻¹	0.182	0.265	0.311	0.330	0.349	0.372	0.371
[I]= 2 mole/l V_{ini}(mol.l⁻¹.t⁻¹)	0.083	0.128	0.154	0.167	0.186	0.192	0.195

Déterminer V_m , K_M , K_I . Quel est le mode d'action de l'inhibiteur ?

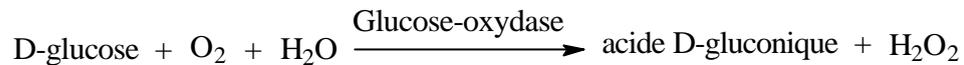
Exercice N°2

Déterminer k_2 et K_M pour la conversion du glucose en une autre substance au moyen d'un enzyme à partir du tableau suivant:

10⁴. [S] mole/l	0.1	0.2	1.0	3.0	5.0
v/[E]₀mn⁻¹	150	256	600	770	818

Problème N°2

On veut suivre la réaction d'oxydation suivante:



Les concentrations de O_2 et H_2O sont constantes et n'interviennent pas dans l'écriture des vitesses de réaction

On peut suivre la concentration de l'eau oxygénée formée.

A un même volume d'une solution contenant une concentration fixe de glucose oxydase, on ajoute des quantités variables de D-glucose et on mesure l'intervalle de temps τ nécessaire pour que la concentration de l'eau oxygénée passe d'une valeur C_1 à une valeur C_2 ($C_2 > C_1$).

On a le tableau suivant:

Quantité de D-glucose introduite (? g)	τ (s)
100	89.6
133	67.2
200	44.8

Dans quel cas se trouve-t-on du point de vue cinétique ?

En déduire une méthode de dosage du D-glucose.

On veut doser une solution de D-glucose de concentration inconnue. On applique le mode opératoire précédent et on mesure un intervalle de temps τ de 80,6 s. En déduire la quantité de D-glucose introduite.

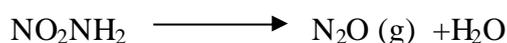


Exercice N°1

Une réaction peut évoluer à la fois suivant trois mécanismes: non catalysée, catalysée par les ions H_3O^+ et catalysée par les ions OH^- . Montrer que la vitesse de cette réaction passe par un minimum pour une certaine valeur du pH. On admettra que les catalyses agissent proportionnellement à leur concentration. On appellera A le produit final, k_0 la constante de vitesse pour le mécanisme non catalysé, k_{H} celle du mécanisme catalysé par les ions H_3O^+ et k_{OH} celle du mécanisme catalysé par les ions OH^- .

Problème N°1

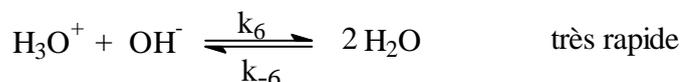
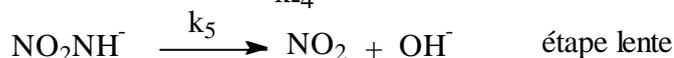
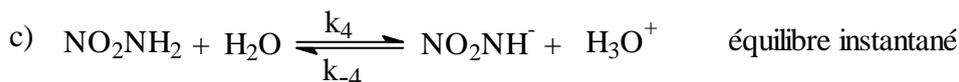
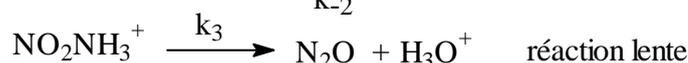
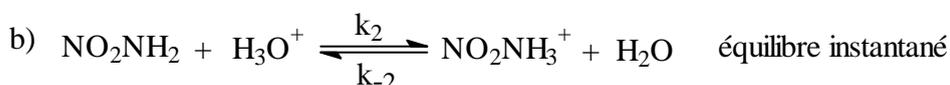
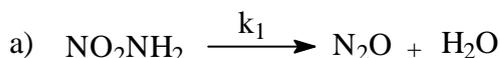
La nitramide NO_2NH_2 se décompose lentement en solution aqueuse:



L'expérience met en évidence la cinétique suivante : $v = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}^?]}$

1°) Que peut-on dire de l'ordre de la réaction en milieu tampon

2°) Quel est parmi les mécanismes suivants celui qui vous parait le plus approprié pour l'interprétation de cette loi.



Exprimer la relation entre k fournie par l'expérience et les constantes de vitesse du mécanisme choisi.

3°) Montrer que dans le cadre du mécanisme adopté, il y a une catalyse spécifique. Par quels ions ?

4°) On étudie la décomposition en milieu tampon, à température constante, en mesurant la pression partielle p de N_2O . Les résultats obtenus sont :

t (mn)	0	5	10	15	20	25
p (mmHg)	0	51	93	129	156	180

Au bout d'un temps assez long la pression demeure constante égale à 300 mmHg.

a) Exprimer p en fonction du temps t et de k' ? $\frac{k}{(H_3O^?)}$

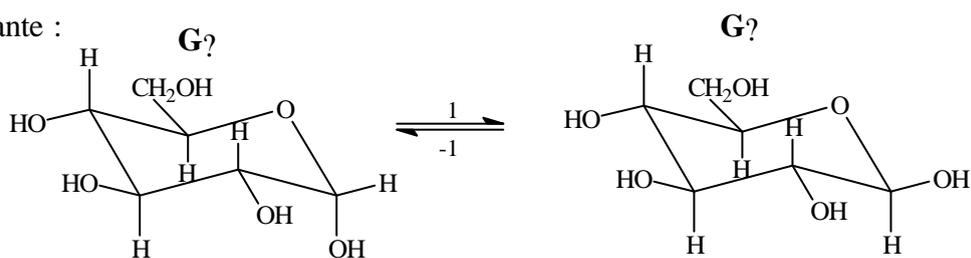
b) Montrer que les résultats expérimentaux confirment la loi cinétique. En déduire k'

c) Calculer le temps de demi réaction.

5°) On opère dans les mêmes conditions mais avec des tampons de pH différents. L'influence du pH est déterminé par la mesure de $t_{1/2}$ pour chaque tampon. Indiquer une méthode graphique montrant que l'influence du pH est celle prévue par la loi cinétique.

Exercice N°2

Le glucose ? ($G_?$) se transforme réversiblement en glucose ? ($G_?$) selon la réaction suivante :



($G_?$ se distingue de $G_?$ par la présence d'un groupement OH en position axiale)

1°) Montrer que l'étude de ces deux réactions réversibles d'ordre 1 se réduit à celle d'une réaction irréversible de même ordre admettant pour constante de vitesse la somme des constantes de vitesses ($k_1 + k_{-1}$). Soit k cette constante de vitesse apparente. Donner la forme intégrée de l'équation cinétique correspondante en supposant que l'on ait initialement : $[G_?]_0 = a$ et $[G_?]_0 = 0$. Par ailleurs, on posera x égal à la fraction du glucose ? disparue au bout du temps t.

2°) La mutarotation du glucose est un exemple classique de réactions catalysées par les acides et les bases de Bronstéd. A 25°C, on détermine expérimentalement les différentes valeurs de la constante de vitesse k d'une part, en fonction de la concentration en ions H_3O^+ (tableau I) et d'autre part, en fonction de celle des ions OH^- (tableau II). On supposera que les ions H_3O^+ et OH^- présents dans la solution aqueuse de glucose proviennent respectivement de l'addition d'un acide fort et d'une base forte.

Calculer les constantes intervenant dans l'expression suivante :

$$k = k_0 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_2[\text{OH}^-]$$

Tableau I

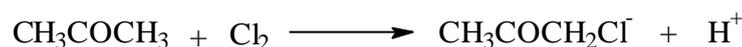
$[\text{H}_3\text{O}^+].\text{mol.l}^{-1}$	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	3.10^{-2}	6.10^{-2}	10^{-1}
$10^2.k \text{ mn}^{-1}$	0.98	1.12	1.21	1.69	2.53	3.54

Tableau II

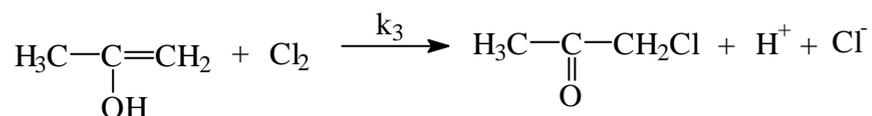
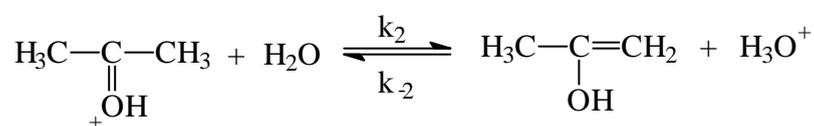
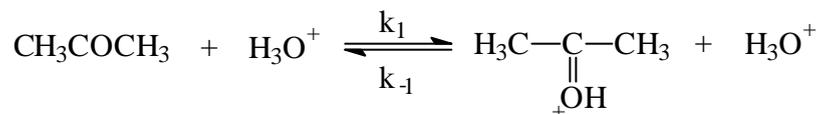
$[\text{OH}^-].\text{mol.l}^{-1}$	2.2	3.3	4.1	4.4	5.5	6.6
$10^2.k \text{ mn}^{-1}$	3.26	3.82	4.46	4.94	6.40	7.05

Exercice N°3

Pour la cinétique de chloration de l'acétone :



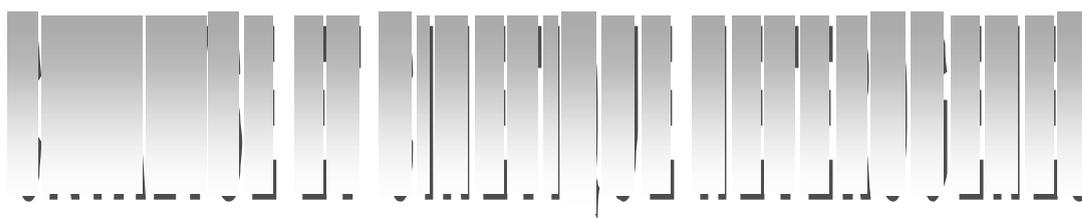
On propose le mécanisme suivant :



1°) Quelle loi cinétique doit-on vérifier expérimentalement ?

2°) L'étude expérimentale permet de montrer que la réaction est d'ordre 1 en $[\text{H}_3\text{O}^+]$, 1 en [acétone] et 0 en $[\text{Cl}_2]$.

Comment peut-on interpréter ce résultat ?



Exercice N° 1

Langmuir indique les valeurs suivantes pour l'adsorption du méthane sur le mica à 90°C

P	13.4	11.1	9.6	7.4	6.68	5.85
x / m	85.0	80.4	75.9	67.9	64.2	61.2

Dans ce tableau P désigne la pression du méthane en baryes et x/m la quantité de méthane en mm³ adsorbée par 1 g de mica à la pression P; le volume de gaz adsorbé est toujours ramené à la température de 20°C et à la pression de 760 mm de Hg. A partir de ces données, vérifier graphiquement la validité de l'isotherme de Langmuir pour le système étudié. Donner les valeurs des deux constantes trouvées.

Exercice N°2

Au cours de l'adsorption de l'acide acétique en solution aqueuse dans du charbon actif, $4,7 \cdot 10^{-4}$ moles ont été adsorbées par 1 g de charbon ; la concentration de l'acide étant 0,0181 mole.l⁻¹, et $2,48 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide ont été adsorbées par 1 g de charbon, la concentration d'équilibre de l'acide étant $C = 0,882$ mole.l⁻¹.

Calculer la concentration d'équilibre de l'acide dans 1 litre de solution primitivement de 0,25M, agitée avec 50 g de charbon actif.

Supposez que la quantité en équilibre d'acide adsorbé a, soit donnée par l'isotherme d'adsorption : $a = b \cdot C^n$.

Exercice N°3

On a étudié l'adsorption des vapeurs du butane sur un catalyseur à 350°C, et on a trouvé les valeurs suivantes:

P (mm Hg)	56.39	89.47	125.22	156.61	179.30	187.46
V (ml)	17.09	20.62	23.74	26.09	27.77	28.30

Dans ce tableau P désigne la pression de la vapeur de butane, V le volume du gaz adsorbé, ramené aux conditions normales (0°C, 760 mmHg).

On donne : La pression de vapeur saturante du butane à 0°C, $P_0 = 774,4$ mmHg

Le poids du catalyseur est : 1,876 g.

La surface occupée par une molécule de butane adsorbé est ? = $44,6 \text{ \AA}^2$

1°) Donner les hypothèses qui permettent d'accéder à l'équation B.E.T. L'adsorption B.E.T est-elle physique ou chimique ?

2°) A partir des valeurs du tableau, calculer, par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller, la surface spécifique du catalyseur.

On donne l'équation B.E.T:
$$V = V_m \frac{C \cdot P}{(P_0 + P)[1 + (C + 1)P/P_0]}$$

Problème N°1

On étudie la déshydrogénation du cyclohexane C_6H_{12} en faisant passer le carbone, entraîné par un courant d'hydrogène sur du nickel monté sur BeO .

1°) Exprimer l'équilibre d'adsorption et de désorption du cyclohexane à la surface du catalyseur en supposant que la quantité de benzène adsorbée soit:

a- Négligeable

b- Appréciable

On admettra que le cyclohexane et le benzène s'adsorbent sur les mêmes sites, tandis que l'hydrogène s'adsorbe sur des sites différents et donc n'interfère pas avec les premiers.

2°) En faisant varier les pressions partielles, on trouve que le nombre de grammes du cyclohexane déshydrogéné par heure à $310^\circ C$ est :

$P(C_6H_{12})$; (mm de Hg)	Gramme déshydrogéné / heure
200	0.20
400	0.30

Evaluer la constante d'équilibre d'adsorption et de désorption et la constante de vitesse de déshydrogénation en g / heure. On admettra que l'adsorption du benzène est négligeable.

3°) On a à $340^\circ C$:

$P(C_6H_{12})$; (mm de Hg)	Gramme déshydrogéné / heure
200	0.36
400	0.54

Déterminer la chaleur apparente d'adsorption du cyclohexane.

Exercice N°4

La décomposition thermique du germane gazeux en germanium et hydrogène se passe au début comme une réaction homogène du 1^{er} ordre. Dans une seconde étape, cette réaction homogène est accompagnée d'une réaction hétérogène d'ordre nul, s'effectuant à la surface du film qui s'est formé au contact du germanium en début de réaction.

1°) Quelles conclusions tirer de l'ordre 0 de la réaction hétérogène quant aux espèces chimisorbées.

2°) Calculer l'équation qui exprime la diminution de la pression du germane produite par ces deux réactions.

Exercice N°5

L'adsorption de N₂ à -155°C sur poudre de silice a donné les résultats suivants :

P/P₀	0.015	0.068	0.178	0.28	0.378	0.455
Quantité ads/g	4.9	5.9	7.3	8.2	9.2	10.1

- Donner les hypothèses qui permettent d'accéder à l'équation B.E.T. Quel est le type d'adsorption ?
- A partir des valeurs du tableau, calculer la surface spécifique du catalyseur sachant que la surface occupée par la molécule d'azote est $\sigma = 16 \text{ \AA}^2$.

Exercice N°6

Le volume d'azote adsorbé V_{ads} par gramme de charbon actif à 0°C évolue de la manière suivante en fonction de la pression partielle P_{N_2} d'azote :

$V_{\text{ads}}, \text{ cm}^3$	2.45	4.41	5.58	7.13	8.22
$P(\text{N}_2) ; \text{ torr}$	112	217	289	396	478

Montrer que ces résultats vérifient l'isotherme de Langmuir. En déduire les constantes correspondantes.

Exercice N°7

Le nombre n de moles d'azote physiquement adsorbées par 0,568 g de noir de carbone à -196°C évolue de la manière suivante en fonction de la pression partielle p d'azote :

$10^4 \cdot n$	0.891	0.960	1.01	1.22	1.34	1.52	1.75	1.95
p torr	41.0	76.4	117.0	175.0	234.0	306.0	349.5	385.5

La pression atmosphérique est de 783,8 torr. Calculer :

1°) le nombre n_m de moles d'azote nécessaire pour réaliser une mono-couche sur la surface de noir de carbone par la méthode du point B puis par la méthode B.E.T.

2°) l'aire spécifique du noir de carbone utilisé sachant que la section d'une molécule d'azote à -196°C est égale à $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Exercice N°8

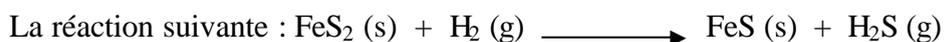
Expliquer les faits suivants en vous basant sur les caractéristiques d'adsorption des réactifs et des produits formés :

1°) La décomposition de N_2O au contact de au est d'ordre 1.

2°) La recombinaison des atomes d'hydrogène au contact de Au est d'ordre 2.

3°) La vitesse de décomposition de NH_3 au contact de Pt est proportionnelle à $\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}}$

Exercice N°9

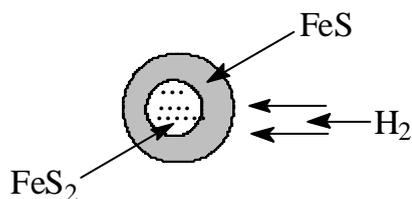


est étudiée à l'aide d'une balance de Mac Baïn. A 450°C , le taux d'avancement de la réaction varie de la façon suivante :

t_1 mn	20	40	60	80	100
?	0.13	0.25	0.36	0.46	0.54

1°) Montrer que cette évolution en fonction du temps s'explique à l'aide des hypothèses simplificatives suivantes :

? La réaction est indépendante de la diffusion (H_2 diffuse très facilement à travers la couche de FeS)



? L'attaque des grains de FeS_2 , identique en tous points de leur surface provoque une diminution constante de leur rayon au cours du temps. Soit : $?\frac{dr}{dt} ? k$

2°) Calculer le temps correspondant à $? = 0,8$. au bout de quel temps, la réduction des grains de pyrite FeS_2 sera-t-elle totale ?

Exercice N°10

Des plaquettes d'un alliage de Fer - Carbone à 0,49% de carbone sont oxydées à 850°C dans un four où circule lentement un courant d'air.

L'épaisseur e de la pellicule d'oxydes formée augmente en fonction du temps de la façon suivante :

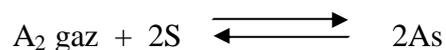
e (mm)	0.18	0.34	0.54	0.77	0.84	0.94	1.08
t (h)	1	4	10	20	25	30	40

1°) Montrer que la loi cinétique régissant la formation de la pellicule d'oxydes correspond à une oxydation limitée par la diffusion.

2°) Au bout de combien de temps la pellicule d'oxydes aura-t-elle une épaisseur de 2 mm ?

Problème N°2

1°) On considère que le réactif gazeux diatomique A_2 se dissocie en même temps qu'il est adsorbé, son adsorption nécessitant alors deux sites :

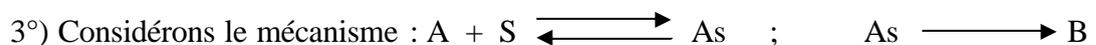


Etablir l'isotherme $?\ = f(p\text{A}_2)$.

2°) On considère le cas où deux réactifs gazeux A et B sont susceptibles de s'adsorber sur le même type de site du même solide :



Etablir les fonctions $?\ = f(P_A, P_B)$ et $?' = f(P_A, P_B)$ où $?$ et $?'$ représentent la fraction du nombre total de sites qui sont occupées respectivement par A et B.

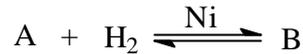


où le gaz A est en très large excès et où on peut assimiler le solide consommable à des grains sphériques de rayon initial R_0 .

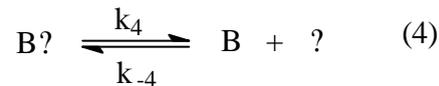
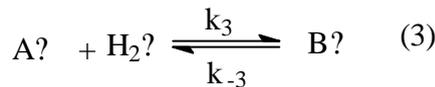
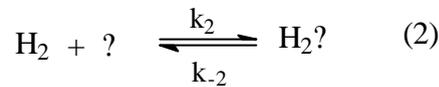
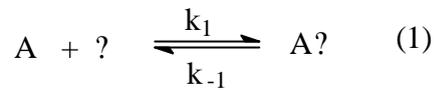
Déterminer la loi de variation du grain avec le temps et en déduire le temps de consommation des grains. On donne M : masse molaire et ρ la masse volumique du solide.

Problème N°3

La réaction d'hydrogénation - déshydrogénation sur catalyseur à base de Nickel :



admet le mécanisme élémentaire suivant :



? représente un site actif d'adsorption

1°) Identifier les différents types de réaction des différents processus élémentaires

2°) En supposant que les espèces A, H_2 et B occupent le même type de sites actifs, établir les vitesses globales des quatre processus élémentaires envisagés. On notera θ_A , θ_{H_2} et θ_B , les fractions des sites actifs occupés respectivement par A, H_2 et B, et N, le nombre total de sites actifs sur le catalyseur.

2°) Donner les diverses expressions de la vitesse globale de la réaction en supposant successivement comme processus déterminant l'un des quatre envisagés.

3°) Répondre aux questions du 3°) dans le cas où les sites actifs retenant l'hydrogène (type x) sont différents des sites actifs retenant les molécules A et B (type y). on posera N_x le nombre total de sites x, N_y celui des sites y.

Application

Soit le mécanisme d'hydrogénation – déshydrogénation de l'acétone sur Nickel. On a étudié par la méthode dynamique différentielle (à très faible taux de conversion) d'une part

l'influence des pressions partielles de l'acétone et de l'hydrogène sur la vitesse initiale v_0 de la réaction à 140°C avec une masse de catalyseur de 14,3 mg (tableau I) et d'autre part, l'influence de ces pressions partielles sur la vitesse initiale de la réaction à 246°C avec une masse de catalyseur de 7 mg (tableau II).

Tableau I

P_A torr	204	315	435	612
P(H₂) ; torr	561	450	330	153
v₀	47	46	46	46

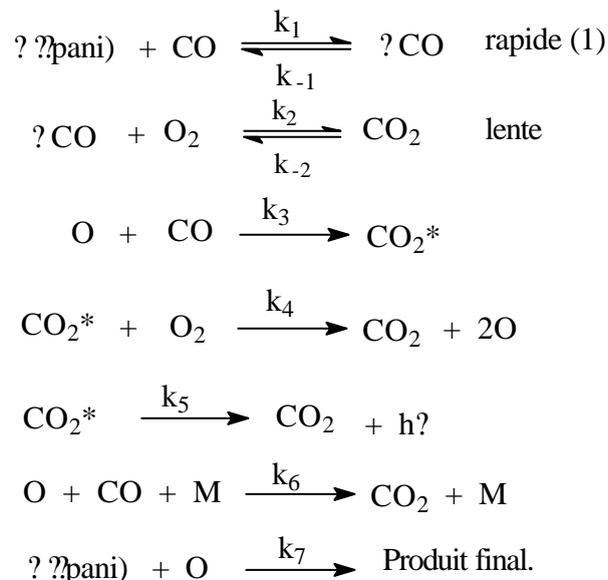
Tableau II

P_A torr	177	245	325	410	540	635
P(H₂) ; torr	570	520	440	355	225	130
v₀	62	88	96	92	91	49

Parmi les différents mécanismes envisagés, quel est celui qui répond le plus aux résultats expérimentaux ?

Problème N°4

L'oxydation du monoxyde de carbone s'effectue selon le mécanisme proposé suivant :



M : espèce moléculaire quelconque

? CO : représente une molécule de CO adsorbée sur le pani.

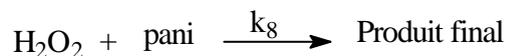
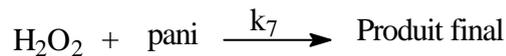
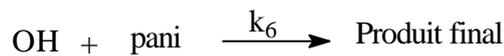
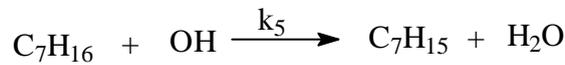
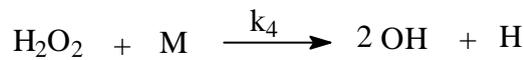
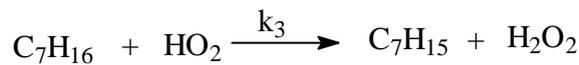
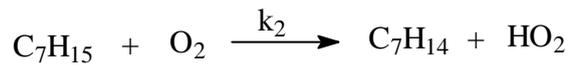
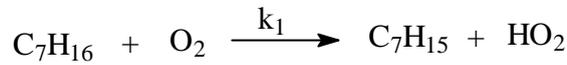
On admettra que les atomes d'oxygène évoluent plus lentement que les autres centres actifs (? CO et CO₂*)

Déterminer l'expression du facteur de ramification pour ce schéma en appliquant :

- la méthode des probabilités
- la méthode des états stationnaires.

Problème N°5

L'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse est un mécanisme en chaînes à ramification indirecte. A titre d'exemple, l'oxydation de l'heptane effectuée à la température supérieure à 450°C s'effectue selon le mécanisme proposé :



1°) Identifier les différents types de réaction intervenant dans ce mécanisme

2°) Déterminer l'expression du facteur de ramification et celle de la longueur moyenne \bar{n} de la chaîne primaire (par la méthode des états quasi-stationnaires et par la méthode des probabilités)

3°) En déduire la condition critique de ramification et discuter le résultat.

Ouvrages généraux

- 1) J. C. Déchaux, L. Delfosse, A. Perche et J. P. Sawerysyn, « Problèmes de cinétique chimique », Masson, Paris, 1980.
- 2) S. W. Benson, « Thermodynamical kinetics », John Wiley, New York, 1976.
- 3) J. C. Jungers, « Cinétique chimique appliquée », Technip, Paris, 1958.
- 4) K. J. Laidler, « Chemical kinetics », Mac Graw Hill, London, 1965.
- 5) G. Pannetier et P. Souchay, « Chimie générale – cinétique chimique », Masson, Paris, 1964.
- 6) N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel et C. L. Stevens, « Chimie organique », EdiScience/ McGraw-Hill, Paris, 1975.
- 7) P. Barret, « Cinétique hétérogène », Gauthiers-Villars, Paris, 1973.