



Département de Chimie
agadir

Filière science de la matière chimie

SMC 4

Module : Chimie Physique 2

Elément : Cinétique chimie

Travaux Dirigés

&

Examen Corrigé

Etudiant : **k.simo smara**

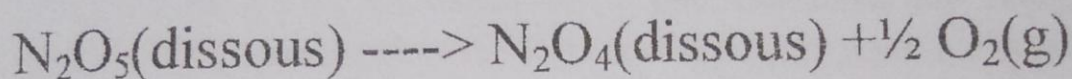
Facebook : **Smc fsa 2013**

A .U : 2013-2014

SMC4 : Cinétique Chimique

Travaux dirigés

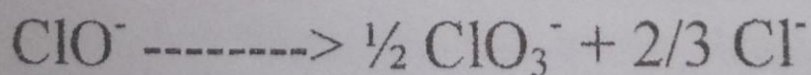
I- Une solution de peroxyde de diazote N_2O_5 dans du tétrachlorométhane CCl_4 est plongé, à l'instant $t = 0$, dans un thermostat à $45^\circ C$. La réaction de décomposition.



effectuée dans ces conditions, est du premier ordre par rapport à N_2O_5 . N_2O_4 se transforme partiellement en NO_2 , mais ces deux composés sont solubles dans CCl_4 et seul l'oxygène se dégage. Le volume du gaz ainsi recueilli (à $25^\circ C$ et sous $P = 1 \text{ atm}$) vaut 19.0 cm^3 après au bout d'un temps infini. Calculer la constante de vitesse k de la réaction et le temps de demi-réaction.

$t_{\infty}, V_{O_2(\infty)} = 35 \text{ cm}^3$; $t = 40 \text{ min}$
 $\Rightarrow V = 19 \text{ cm}^3$

II- A température suffisamment élevée, les ions hypochlorite ClO^- , peuvent se dismuter selon la réaction totale.



La vitesse de disparition des ions ClO^- suit une loi cinétique du second ordre.

1°) Ecrire l'équation de vitesse correspondant à la réaction. Exprimer l'évolution, en fonction du temps, de la concentration des ions ClO^- dans une solution où l'on provoque cette réaction.

2°) On dispose à l'instant $t = 0$, d'une solution contenant des ions ClO^- , à la concentration de $0,10 \text{ mole/l}$.

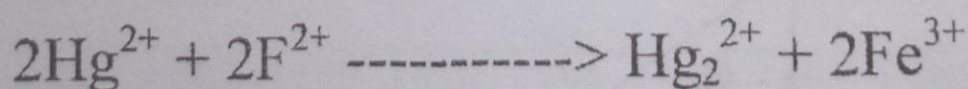
a) Cette solution est portée à la température de 343 K pour laquelle la constante de vitesse de la réaction est $k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ l} \cdot \text{S}^{-1}$.

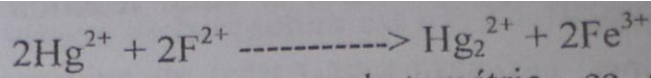
Au bout de combien de temps a-t-on obtenu la disparition de 30% des ions ClO^- ?

b) L'énergie d'activation de la réaction vaut 47 KJ/mole . Quelle serait à 363 K , le temps nécessaire pour obtenir un même taux d'avancement (30%) à partir de la même solution initiale.

شاید

III- Les ions mercure (II) peuvent être réduits par les ions Fer (I) selon l'équation-bilan.





On suit la réaction par spectrophotométrie, ce qui permet de déterminer le rapport (R) des concentrations en ions mercure (II) à un instant t quelconque et l'instant initial.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de deux expériences menées à 80°C.

Exp 1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ M}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ M}$

t(s).10 ⁵	0	1.0	2	3	∞
R	1	0.5	0.333	0.25	0

Exp 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.100 \text{ M}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0.001 \text{ M}$.

t(s).10 ⁵	0	0.5	1.0	1.5	2.0	∞
R	1.0	0.585	0.348	0.205	0.122	

La vitesse est de forme

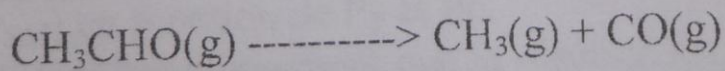
$$v = k[\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}] = -1/2 d[\text{Hg}^{2+}]/dt$$

1°) A l'aide des résultats de l'expérience (1), déterminer l'ordre global de la réaction

2°) A l'aide des résultats de l'expérience (2), déterminer l'ordre partiel et en déduire.

3°) En déduire la valeur de k, en précisant les unités.

✗ **IV-** Pour suivre l'évolution de la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde.

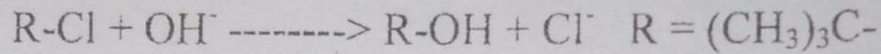


On a mesuré les variations en fonction du temps de la pression totale du mélange réactionnel, maintenu à volume constant. A 518°C on a obtenu les résultats suivants.

T(s)	0	42	105	190	310	384	480	665	1070
P(mmHg)	353	397	437	477	517	537	557	587	607

- a- Déterminer graphiquement, si cette réaction est du 1er ou du 2ème ordre.
- b- Déterminer graphiquement la constante de vitesse de cette réaction à 518°C.

✗ V- On étudie la réaction :



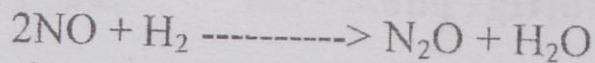
A $t = 0$, on a une solution contenant $a = 0,051$ M de R-Cl et de potasse.

A l'instant t , on prélève 5 cm^3 de solution que l'on dose par $x \text{ cm}^3$ d'acide $0,025N$ on trouve.

t(h)	0.5	1	2	4	6	8
x(cm ³)	9.48	8.83	7.63	5.70	4.28	3.13

Calculer l'ordre de la réaction, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

✗ VI- Soit la réaction :



est complète et on connaît sa loi de vitesse

$$dP(N_2O)/dt = k P_{NO}^2 \cdot P_{H_2}$$

Plusieurs expériences ont donné les résultats du tableau ci-dessous. Elles ont été effectuées à température et volume constants. On entend par temps de demi-réaction, le temps nécessaire pour que la pression partielle du constituant qui n'est en excès soit à la moitié de sa valeur initiale.

Expérience N°	P_{NO}^o (mmHg)	$P_{H_2}^o$ (mmHg)	T/2(s)	Température (°C)
1	600	10	19.2	820
2	600	20	?	820
3	10	600	835	820
4	20	600	?	820
5	600	10	10	840

a- Compléter la liste des temps de demi-réaction du tableau, en justifiant votre réponse.

b- Calculer k à 820 en $(\text{mmHg})^{-2}\text{sec}^{-1}$.

$(\text{mmHg}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$

c- Calculer l'énergie d'activation de la réaction

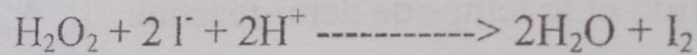
d- Suggérer un mécanisme réactionnel compatible avec la loi de vitesse.

Ce mécanisme ne doit comprendre que des étapes bimoléculaires ou de réactions successives.

e- Calculer le temps de demi-réaction à 820°C avec les données suivantes.

$$P(\text{NO}) = 20 \text{ mmHg} \quad \text{et} \quad P(\text{H}_2) = 10 \text{ mmHg}$$

VII- On étudie la cinétique de la réaction :



On opère à température constante, le pH sera maintenu constant à l'aide d'un mélange tampon approprié. La réaction sera suivie par dosage de I_2 (après avoir détruit H_2O_2 restant) avec le thiosulfate $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 10^{-3}\text{N}$. Pour cela, on introduit dans un bêcher 10cm^3 de H_2O_2 , 4.10^{-2}N ; 10 cm^3 KI, 4.10^{-2}N et 80 cm^3 de solution tampon à $\text{pH} = 1,38$. Le dosage s'effectuera en prélevant 10 cm^3 de mélange réactionnel et en dosant I_2 formé par $n \text{ cm}^3$ de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

1°) Etablir la relation entre n et $x = \text{I}_2$, x étant la concentration de I_2 à l'instant t . Calculer la valeur de n au bout d'un temps infini.

2°) Si l'on pose $[\text{H}_2\text{O}_2] = a$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = b$ et $[\text{H}^+] = c$, a , b et c étant les concentrations initiales que l'on calculera, donner l'expression de la vitesse de la réaction.

3°) L'étude expérimentale donne les résultats suivants :

t(mn)	1	2	4	6	8	10
n(cm3)	1.0	2.0	3.9	5.6	7.1	8.4

Déterminer l'ordre global de la réaction, les ordres partiels par rapport à H_2O_2 et I^- étant des entiers, calculer ces ordres partiels.

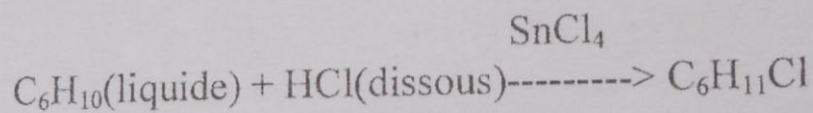
VIII- Soit une réaction de décomposition

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_{O_2} , torr	T °C	$t_{1/2}$, mn
203	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, le facteur pré exponentiel.

IX- La réaction étudiée s'écrit :



On mesure la variation de la pression P du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse en fonction du temps :

t , mn	0	1	2	3	4	5	10	16	62
P , torr	632	544	477	425	384	350	243	176	57

Initialement, on introduit à 20°C dans le réacteur : 84,2 cm³ de C₆H₁₀, soit 0.842 mole et 0.8 cm³ de SnCl₄. Le réacteur présente un volume total de 670 cm³.

La réaction se produit uniquement en phase liquide. L'équilibre rapide de dissolution du chlorure d'hydrogène obéit à la loi de HENRY, c'est-à-dire que l'on peut écrire à chaque instant.

$$P = K(HCl)_{\text{dissous}} = K.C.$$

Avec $K = 2400 \text{ torr mol}^{-1} \cdot l.$

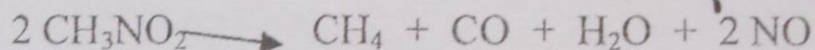
a) Cette solution est portée à la température de 343 K pour laquelle la constante de vitesse de la réaction est $k = 3.1.10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ l.s}^{-1}$.

Au bout de combien de temps aura-t-on obtenu la disparition de 30% des ions ClO^- ?

b) L'énergie d'activation de la réaction vaut 47 KJ/mole. Quelle serait à 363 K, le temps nécessaire pour obtenir un même taux d'avancement (30%) à partir de la même solution initiale.

X- On étudie la décomposition du nitrométhane (NM) en phase gazeuse en vaporisant ce produit dans un réacteur fermé préalablement vidé et maintenu à température constante ; on suit alors la variation de la pression en fonction de temps.

1°) En première approximation, la réaction globale peut s'écrire :



A l'aide d'un manomètre on mesure la pression totale (P_T) à deux températures différentes :

à 424 °C

t (s)	0	240	480	900	1200	1500
P_T (mmHg)	56,4	75	89,1	103	113	120

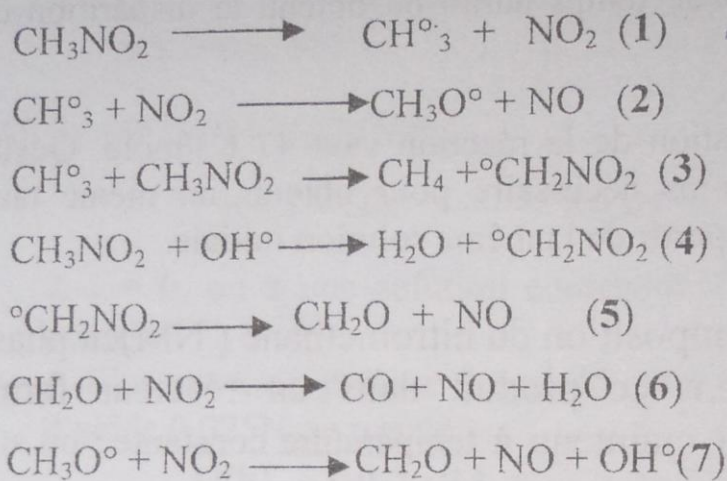
à 483 °C

t (s)	0	10	20	30	60
P_T (mmHg)	56,4	72,1	85	95,3	116

- Exprimer la relation entre la pression partielle du nitrométhane (P_{NM}) en fonction de P_T et P_0 .
- Vérifiez graphiquement que la réaction est globalement d'ordre 1 et déterminez la constante globale dans les deux expériences, et conclure.
- Déterminez l'énergie d'activation globale de la réaction.

2°) Le mécanisme de la réaction est en réalité assez complexe, de nombreux intermédiaires radicalaires et des traces de dioxyde d'azote

ayant été mises en évidence. Montrez qu le schéma réactionnel suivant rend compte de l'ordre global de la réaction :



Radiale
Remifier
Rau
Chaine

AEQS:

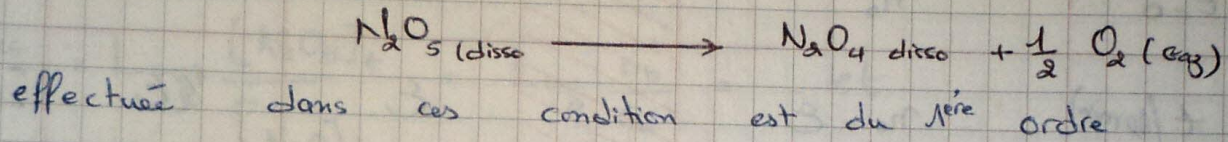
Approximation des étapes Quasi-stationnaires:
 (la réaction en chaînes "Radicales")

Se fait en 3 étapes :

- 1) initiation (Création des Radicaux)
- 2) propagation
- 3) Rupture ($E_a = 0$ cal/mole)

* Exercice 01 :

Une solution Na_2O_5 dans le dichlorure de méthane est plongée à $t=0$; dans un thermostat à 45°C . La réaction de composition est :



1°)

Exprimer l'éq de vitesse correspondant à la réaction

$$v = - \frac{d[\text{Na}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{Na}_2\text{O}_5]$$

2°) Exprimer l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration de (Na_2O_5) :

$$\frac{d[\text{Na}_2\text{O}_5]}{dt} = -k [\text{Na}_2\text{O}_5]$$

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{d[\text{Na}_2\text{O}_5]}{dt} = \int_0^t -k [\text{Na}_2\text{O}_5]$$

$$\log \left(\frac{c_t}{c_0} \right) = \ln \left(\frac{c_t}{c_0} \right) = -kt$$

$$\frac{c_t}{c_0} = e^{-kt}$$

$$c_t = c_0 e^{-kt}$$

$$c_t = c_0 e^{-kt}$$

$$\Delta \log 10 = \ln 10 = 2.3$$

$$\log 10 = \ln 10 = 2.3$$

3°) On mesure le volume du gaz O_2 recueilli

t	Volume	∞
$V_{\text{O}_2} (\text{cm}^3)$	19	35

a - faire un bilan molaire en fonction de l'avancement ε de la réaction :

	N_2O_5	\rightarrow	N_2O_4	$+ \frac{1}{2} O_2$
$t=0$	n_0		-	-
$t(40 \text{ min})$	$n_0 - \varepsilon$		ε	$\frac{1}{2} \varepsilon$
t_∞	0		n_0	$\frac{1}{2} n_0$

à $t = \infty$; $V_{O_2} = 35 \text{ cm}^3$,

O_2 gaz parfait $\Rightarrow P \cdot V = nRT$

$$n_{O_2} = \frac{P \cdot V}{RT} = \frac{10^5 \times 35 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot (273 + 25)} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

et on a : $n(O_2)_\infty = \frac{1}{2} n_0$

$$\Leftrightarrow n_0 = 2 \cdot n(O_2)$$

$$= 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0 = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

à $t = 40 \text{ min}$; $V(O_2) = 19 \text{ cm}^3$

on a :

$$n(O_2)_{40 \text{ min}} = \frac{P \cdot V}{RT}$$

$$= \frac{10^5 \times 19 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times 298} = \frac{1}{2} \varepsilon$$

$$\Rightarrow \varepsilon = 2 \cdot \frac{10^5 \times 19 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 298}$$

$$E = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$E = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

b) En deduire La valeur de la constante k de la vitesse :

$$\log \frac{n_t}{n_0} = \log \frac{[Na_2O_5]_t}{[Na_2O_5]_0} = \log \frac{c_t}{c_0} = -kt$$

$$\log \frac{n_0 - E}{n_0} = -k(40 - 0)$$

$$\Leftrightarrow \log \left(\frac{2,82 \cdot 10^{-3} - 1,53 \cdot 10^{-3}}{2,82 \cdot 10^{-3}} \right) = -k(40 - 0)$$

$$k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

c) Définir le temps de demi-réaction, la calculer ?

$$n_{t/2} = \frac{n_0}{2}$$

$$\log \frac{n_{t/2}}{n_0} = -k t_{1/2}$$

$$\log \frac{n_0}{2n_0} = -k t_{1/2} \Rightarrow + \log 2 = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\log 2}{k}$$

$$t_{1/2} = 34,65 \text{ min}$$

d) Quelle relation qui met de calculer k à une température $\neq 45^\circ\text{C}$.

la relation d'Arrhenius : $k = A \exp(-E_a/RT)$

avec :

A : facteur préexponentiel "même unité que k ")

E_a : Energie d'activation J/mol

R : constante des gaz parfait

T : Temperature en $^{\circ}K$

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$\log k_1 = \log A - E_a/RT_1$$

$$\log k_2 = \log A - E_a/RT_2$$

$$\log k_1 - \log k_2 = -E_a/RT_1 + E_a/RT_2$$

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

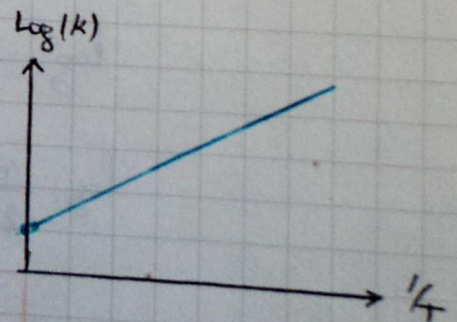
$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Exercice 3 :

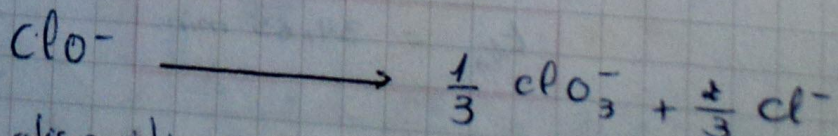
$\log(k) = f\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow$ fonction linéaire

$$y = a + bx$$

\uparrow \uparrow
coordonnée
à l'origine Tangent



Exercice 2 :



La vitesse de disparition

des ions ClO^- suit une loi cinétique de 2^e ordre

1°) Ecrire l'équation de vitesse ?

$$\frac{d[\text{clo}^-]}{dt} = -k [\text{clo}^-]^2$$

$$\frac{1}{[\text{clo}^-]_t} - \frac{1}{[\text{clo}^-]_0} = kt$$

2°) à $t=0$, on a $[\text{clo}^-]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, cette solution est portée à $343^\circ\text{K} = T_1$, pour laquelle la constante de vitesse $k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}\cdot\text{s} = k_1$

a. Au bout de combien de temps, on obtiendra la disparition de 30% dans ions clo^- ?

0,1 mol/l \rightarrow 100%
x (Reste) \rightarrow 70%

$$\begin{aligned} \text{On a : } [\text{clo}^-]_t &= (70\% \cdot 0,1) \\ &= 0,07 \cdot 0,1 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

$$[\text{clo}^-]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$k = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{[\text{clo}^-]_t} - \frac{1}{[\text{clo}^-]_0} \right)$$

$$= \frac{1}{3,1 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{0,07 \cdot 0,1} - \frac{1}{0,1} \right)$$

$$= 1380 \text{ s} \quad (1382,488 \text{ s})$$

$$t = 23 \text{ min}$$

b) d'énergie d'activation $E_a = 41,7 \text{ kJ/mol}$, quelle serait à 303 K la température nécessaire pour obtenir la même des partim 30% des ions ClO^- à partir de la même concentration initiale

$$\text{Log } k_1 = \text{Log } A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\text{Log } k_2 = \text{Log } A - \frac{E_a}{RT_2}$$

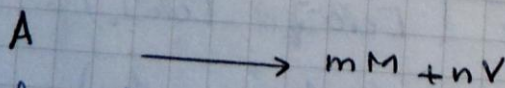
$$\text{Log } \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow k_2 = \dots$$

$$k_2 = ? \Rightarrow \frac{1}{[\text{ClO}^-]_{t_2}} - \frac{1}{[\text{ClO}^-]_0} = k_2 t_2 \Rightarrow T_2 = \dots$$

$$t_2 = 575 \Delta$$

* Rappel :

lorsqu'un cours d'une réaction chimique, le nombre de mole de réactif est différente du nombre de moles des produits, à volume constant il y a variation de la pression dans la réaction



On peut établir le bilan suivant:

Bilan	A	\longrightarrow	mM	$+ nV$	P_T (totale)
avant $t=0$	P_0		0	0	
Après t	$P_0 - \alpha P_0$		$m\alpha P_0$	$n\alpha P_0$	$P_T^+ = P_0 - \alpha P_0 + m\alpha P_0 + n\alpha P_0$ $= P_0(1 + \alpha(m+n-1))$
à t_{∞}	0		$m P_0$	$n P_0$	$P_{\infty} = P_0(m+n)$

α est la proportion d'azote du réactif A qui a disparu.

Si P_T^t est la pression totale au temps t

$$P_T^t = P_0 (1 + \alpha(m+n-1))$$

$$\frac{P_T^t}{P_0} = 1 + \alpha(m+n-1)$$

Si au temps (∞):

$$\frac{P_\infty}{P_0} = m+n$$

$$\text{On a : } \frac{P_T^t}{P_0} = 1 + \alpha(m+n-1)$$

$$\Leftrightarrow = 1 + \alpha \left(\frac{P_\infty}{P_0} - 1 \right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{P_T^t}{P_0} - 1 = \alpha \left(\frac{P_\infty}{P_0} - 1 \right)$$

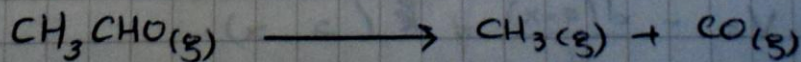
$$\Leftrightarrow \frac{P_T^t - P_0}{P_0} = \alpha \left(\frac{P_\infty - P_0}{P_0} \right)$$

$$\Leftrightarrow \alpha = \frac{P_T^t - P_0}{P_\infty - P_0}$$

$$\alpha = \frac{P_T^t - P_0}{P_\infty - P_0}$$

Exercice IV :

Soit la réaction de décomposition :



la mesure de la pression totale en fonction du temps (à $V = \text{cte}$, $T = 518^\circ\text{C}$)

	$\text{CH}_3\text{CHO (g)}$	\longrightarrow	$\text{CH}_4\text{(g)} + \text{CO(g)}$	
$t=0$	a			
t	$a-x$		x	x
$t=0$	P_0		0	0
t	$P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t = P_0 - P'$		P'	P'

$$P_T = P_0 - P' + P' + P'$$

$$= P_0 + P'$$

$$P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t = P_0 - P' \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t = 2P_0 - P_T$$

$\uparrow P' = P_T - P_0$

* On suppose que l'ordre est 1 :

$$\text{Log} \frac{a}{a-x} = kt \Rightarrow \text{Log} \frac{P_0}{2P_0 - P_T}$$

T(s)	0	42	105	190
P_T (mmHg)	353	397	347	477
	$P_0 =$			

avec : $\text{Log} \frac{P_0}{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t} = -kt$

$$V = - \frac{d P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t}{dt} = k [P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t]^1$$

$$V = \int_{P_0}^{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t} \frac{d P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t}{dP} = \int_0^t -k dt$$

$$\text{Log} \frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^t}{P_0} = -kt$$

$$\text{Log} \left(\frac{2P_0 - P_T}{P_0} \right) = -kt \Rightarrow \text{Log} \frac{2P_0 - P_T}{P_0} = -kt$$

$$V = - \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

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

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k dt \Rightarrow \log \frac{(a-x)}{a} = kt$$

$$\log \left(\frac{2P_0 - P_T}{P_0} \right) = kt \Rightarrow \log \left(\frac{P_0}{2P_0 - P_T} \right) = kt$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{t} \log \left(\frac{P_0}{2P_0 - P_T} \right) = k$$

$$\Leftrightarrow \log \left(\frac{P_0}{2P_0 - P_T} \right) = f(t)$$

$\Leftrightarrow k$ pente.

T (s)	0	42	105	190	310	384	480	665	1070
P_T (mmHg)	353	397	437	477	517	537	557	587	607
k	—	$1,376 \cdot 10^{-3}$	$1,124 \cdot 10^{-3}$	$9,891 \cdot 10^{-4}$	$8,72 \cdot 10^{-4}$	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$7,803 \cdot 10^{-4}$	$7,101 \cdot 10^{-4}$	$5,16 \cdot 10^{-4}$

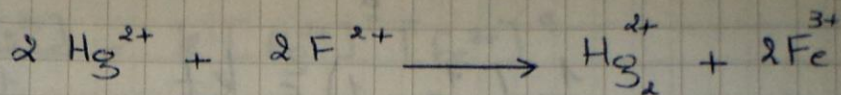
Si on trouve k_1 est constante, donc l'ordre de la réaction est 1

Si non on vérifie l'ordre 2 l'équation du 2^e ordre

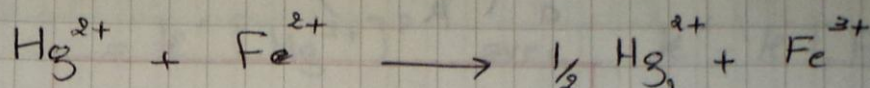
$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2P_0 - P_T} - \frac{1}{P_0} \right) ; k_2 \text{ ordre 2}$$

* Exercice III :



$$R = \frac{[\text{Hg}^{2+}]_t}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$$



$$V = - \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k [\text{Hg}^{2+}]^p [\text{Fe}^{2+}]^q, \text{ l'ordre globale } p+q=n$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} p : \text{ordre partiel par rapport } [\text{Hg}^{2+}] \\ q : \text{ordre partiel par rapport } [\text{Fe}^{2+}] \end{array} \right.$

$$V = - \frac{d(a-x)}{dt} = k (a-x)^p (a-x)^q$$

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^{p+q}$$

	$\text{Hg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow$		$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	
$t=0$	a	a	0	0
t	$a-x$	$a-x$	$\frac{1}{2}x$	x

On suppose que l'ordre globale de la réaction $n=2$

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

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

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\frac{1}{a} \left(\frac{1}{\frac{a-x}{a}} - 1 \right) = kt$$

$$\frac{1}{a} \left(\frac{1}{R} - 1 \right) = kt$$

$$\Delta \int_{[Hg]_0}^{[Hg]_t} - \frac{d[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]^2} = \frac{1}{[Hg^{2+}]_t} - \frac{1}{[Hg^{2+}]_0}$$

$$k = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{t} \left(\frac{1}{R} - 1 \right)$$

$$t = 1 \cdot 10^5 \text{ s}, \quad R = \frac{1}{2}, \quad k = \frac{1}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} \times \frac{1}{10^5 \text{ s}} = 10^{-4} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

$t(\text{s}) \cdot 10^5$	0	1,0	2	3	∞
R	1	0,5	0,333	0,25	0
$k = \frac{1}{a} \frac{1}{t} \left(\frac{1}{R} - 1 \right)$		10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	

Donc L'ordre global de la réaction $n = 2 = p + q$

Car $k = \text{cte}$ $k = 10^{-4} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$.

* Expérience 2 :

$$[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol/l}$$

On a $[Fe^{2+}]_0 \gg \gg [Hg^{2+}]_0$.

dans ce cas la variation en fonction du temps de Fe^{2+} est faible.

2°) Déterminons l'ordre partiel :

$$-\frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k [\text{Hg}^{2+}]^p [\text{Fe}^{2+}]^q$$
$$= k' [\text{Hg}^{2+}]^p \quad \text{avec} \quad k' = k [\text{Fe}^{2+}]^q$$

On suppose que l'ordre $[\text{Hg}^{2+}]$ est $p=1$

$$\Rightarrow - \left(\text{Log} [\text{Hg}^{2+}]_t - \text{Log} [\text{Hg}^{2+}]_0 \right) = k't$$

$$\text{Log} \frac{[\text{Hg}^{2+}]_0}{[\text{Hg}^{2+}]_t} = \text{Log} \frac{a}{a-x} = k't$$

$$\text{Log} \left(\frac{1}{R} \right) = k'(t) \Rightarrow \text{Log} \left(\frac{1}{R} \right) = k't$$

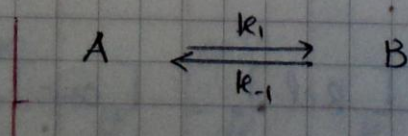
$$k' = \frac{1}{t} \log \left(\frac{1}{R} \right) \Rightarrow k' = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k' = k [\text{Fe}^{2+}]_0 \Rightarrow k = \frac{k'}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{10^{-5}}{0,1} = 10^{-4} \text{ l/mol.s}$$

On a $k' = 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow$ donc l'ordre partiel par rapport à Hg^{2+} est $p=1$ à l'ordre globale $n=p+q=2$ d'où l'ordre partiel par rapport Fe^{2+} , $q=1$

* Réaction Réversible :

Soit la réaction suivante :



On supposera que les 2 réactions direct (\rightarrow) et inverse (\leftarrow) sont d'ordre 1.

1°) Établir l'expression de la vitesse de la réaction

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

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

à l'équilibre $v_{eq} = 0 \Rightarrow$

$$k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e = 0$$

$$a = \frac{(k_1 + k_{-1})x_e}{k_1}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(\frac{(k_1 + k_{-1})x_e}{k_1} - x \right) - k_{-1}x$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_e - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{x - x_e} = \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

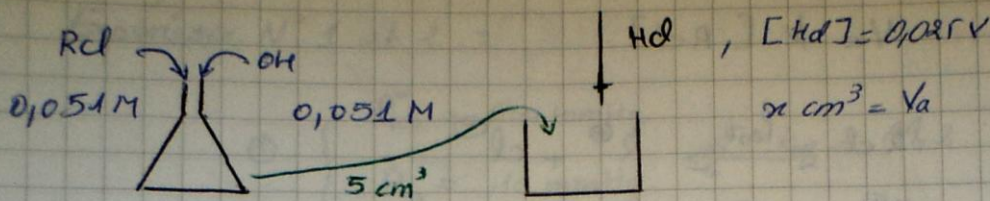
$$\text{Log} \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

Exercice V :

Soit la réaction : $RCl + OH^- \rightarrow R-OH + Cl^-$

à $t=0$: $[RCl]_0 = [OH^-]_0 = 0,051 \text{ mol/l}$

à chaque instant $N_A V_A = N_B V_B$



$$[\text{Rcl}]_t = [\text{OH}^-]_t = \frac{N_a V_a}{V_b} = \frac{0,025 \times x}{5}$$

* On suppose que l'ordre est global.

	Rcl	$+$	OH^-	\longrightarrow	ROH	$+$	Cl^-
$t=0$	a		a		0		0
t	$a-y$		$a-y$		y		y

$$\begin{aligned}
 V &= - \frac{d[\text{Rcl}]}{dt} = k [\text{Rcl}]^p [\text{OH}^-]^q \\
 &= k (a-y)^p (a-y)^q \\
 &= k (a-y)^{p+q} = k (a-y)^n, n \neq 1
 \end{aligned}$$

$$\text{Log} \frac{[\text{Rcl}]_0}{[\text{Rcl}]_t} = kt$$

$$\text{Log} \left(\frac{0,051}{5 \cdot 10^{-3} x} \right) = \text{Log} \left(\frac{10}{x} \right) = kt$$

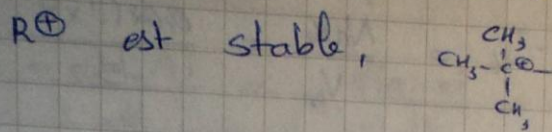
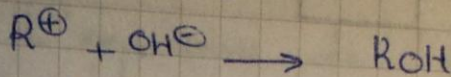
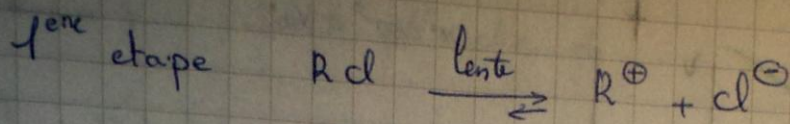
$$\text{Log} = \ln$$

On trace la courbe $\text{log} \left(\frac{10}{x} \right) = f(t)$, pente de k

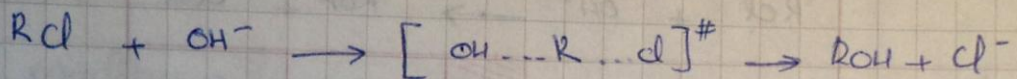
$t \text{ (R)}$	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
$x \text{ (cm}^3)$	9,48	8,83	7,63		5,70		4,28		3,13
$10/x$	1,054	1,132	1,310		1,754		2,336		3,194
$\text{log } 10/x$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$123,98 \cdot 10^{-3}$	0,270		0,561		0,844		1,162
$k = \frac{1}{t} \text{log } \frac{10}{x}$	$k = 0,105$	$k = 0,123$	$k = 0,135$	k	$k = 0,140$	k	$k = 0,141$	k	est 0,1377

$$k_{\text{moy}} = \frac{\sum k_i}{\sum 1} = 0,145 \text{ h}^{-1}$$

$$SN_1: V = k [Rcl]$$



$$SN_2: V = k [Rcl]^1 [OH^-]^1$$



Le temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \frac{\log 2}{k} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,145}$$

$$t_{1/2} = 4,77 \text{ R}$$

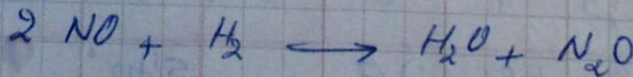
* pour l'ordre 2 :

$$\frac{1}{\frac{c_0}{2}} - \frac{1}{c_0} = k t_{1/2}$$

$$\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} = k t_{1/2}$$

$$\frac{1}{c_0 k} = t_{1/2}$$

Exercice VII :



$$V = \frac{d(N_2O)}{dt} = k P_{NO}^2 P_{H_2}$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{dP(NO)}{dt} = -\frac{dP_{H_2}}{dt}$$

Expérience N° 1 et 2 :

$$\textcircled{1} \begin{cases} P_{\text{NO}}^{\circ} = 600 \text{ mmHg} \\ P_{\text{H}_2} = 10 \text{ mmHg} \end{cases} \Rightarrow t_{1/2} = 19,2$$

$$\textcircled{2} \begin{cases} P_{\text{NO}}^{\circ} = 600 \text{ mmHg} \\ P_{\text{H}_2} = 20 \text{ mmHg} \end{cases} \Rightarrow t_{1/2} = ?$$

$P_{\text{NO}}^{\circ} \gg P_{\text{H}_2}$ on peut considérer P_{NO}° constante

$$V = k P_{\text{NO}}^2 P_{\text{H}_2} = k' P_{\text{H}_2} \quad \text{avec } k' = k P_{\text{NO}}^2 = \text{cte.}$$

$$V = k' P_{\text{H}_2} \quad \text{ordre apparent est 1} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{k'} = \frac{\log 2}{k'}$$

(apparent car c'est m'est pas l'ordre réel)

$\Rightarrow t_{1/2} = 19,2$, rate constante sauf à l'expérience

n° 5 (840°C température)

$$(k')_1 = \frac{0,693}{19,2} = k P_{\text{NO}}^2$$

$$\Rightarrow k = \frac{0,693}{19,2 \times (600)^2} = 10^{-7} \text{ s}^{-1} (\text{mmHg})^{-2}$$

Expériences 3 et 4 :

$$\textcircled{3} \begin{cases} P_{\text{H}_2} = 600 \text{ mmHg} \\ P_{\text{NO}}^{\circ} = 10 \text{ mmHg} \end{cases} \Rightarrow t_{1/2} \Big|_3 = 835 \text{ s}$$

$$\textcircled{4} \begin{cases} P_{\text{H}_2} = 600 \text{ mmHg} \\ P_{\text{NO}}^{\circ} = 20 \text{ mmHg} \end{cases} \Rightarrow t_{1/2} \Big|_4 = ?$$

$P_{\text{H}_2} \gg P_{\text{NO}}^{\circ}$ on peut considérer P_{H_2} constantes.

$$V = k P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{NO}}^2$$

$$t_{1/2} \Big|_3 = \frac{1}{(P_{\text{NO}})_3 k''}$$

$$V = k'' P_{\text{NO}}^2 \quad \text{avec } k'' = k P_{\text{H}_2}$$

$$t_{1/2} \Big|_4 = \frac{1}{(P_{\text{NO}})_4 k''}$$

Ordre 2 par rapport à NO, $t_{1/2} = \frac{1}{P_{NO} k''}$

$$\frac{t_{1/2,3}}{t_{1/2,4}} = \frac{P_{NO,3}}{P_{NO,4}} = \frac{20}{10} \Rightarrow t_{1/2,4} = \frac{t_{1/2,3}}{2} = 4/7,5 \text{ s}$$

- b - Calcul de k à 820 en (mmHg)

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dP_{NO}}{dt} = k'' P_{NO}^2$$

$$-\frac{dP_{NO}}{dt} = 2k'' P_{NO}^2 = k''' P_{NO}^2, \quad k''' = 2k'' = 2k P_{H_2}$$

$$t_{1/2,3} = \frac{1}{P_{NO} \cdot k''} = \frac{1}{P_{NO} \cdot 2k''} = \frac{1}{P_{NO} \cdot 2 \cdot k P_{H_2}} \Rightarrow$$

$$k = \frac{1}{835.2 \times 10 \times 600}$$

$$k = 10^{-7} \text{ s}^{-1} (\text{mmHg})^{-2}$$

- c - L'énergie d'activation de la réaction :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$k_1 = A e^{-E_a/RT_1}$$

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{RT_1}, \quad T_1 = 820^\circ \text{C}$$

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{RT_2}, \quad T_2 = 840^\circ \text{C}$$

$$\log \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{\log 2}{k_1} \Rightarrow k_1 = \frac{\log 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{10} = 36 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow k_1)_1 = \left(\frac{0,692}{t_{1/2}} \right)_1$$

$$t_{1/2})_{\text{exps}} = \frac{\log 2}{k_2} \Rightarrow k_2)_5 = \frac{0,692}{t_{1/2})_{\text{exps}}}$$

$$\frac{k_1)_1}{k_2)_5} = \frac{0,692/t_{1/2})_1}{0,692/t_{1/2})_5} = \frac{t_{1/2})_5}{t_{1/2})_1} = \frac{10}{19,2}$$

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \log \frac{10}{19,2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{1113} - \frac{1}{1093} \right)$$

$$E_a = 79,7 \text{ Kcal/mol}$$

$$k_2 = \frac{10^{-7} \times 19,2}{10}$$

Expérience N°:	P_{NO}^0 (mmHg)	$P_{\text{H}_2}^0$ (mmHg)	$T_{1/2}$ (s)	T (°C)
6	20	10	??	820

$$\Rightarrow P_{\text{NO}}^0 = 2 P_{\text{H}_2}^0$$

	$2 \text{NO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$				
$t=0$	P_{NO}^0	$P_{\text{H}_2}^0$		0	0
t	$P_{\text{NO}}^0 - 2P'$	$P_{\text{H}_2}^0 - P'$		P'	P'
	$2P_{\text{H}_2}^0 - 2P'$	$P_{\text{H}_2}^0 - P'$		P'	P'
	$2(P_{\text{H}_2}^0 - P')$	$P_{\text{H}_2}^0 - P'$			
	$2 P_{\text{NO}}^t$	$P_{\text{H}_2}^t$			

$$V = - \frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = k P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}$$

$$= k (2 P_{\text{H}_2}^0)^2 P_{\text{H}_2}^0 - 4 k P_{\text{H}_2}^3 = - \frac{dP_{\text{H}_2}}{dt}$$

$$V = -\frac{1}{2} \frac{dP_{NO}}{dt} = -\frac{dP_{H_2}}{dt} = +\frac{dP_{H_2O}}{dt} = k P_{H_2}^2$$

$$P_{NO}^+ = 2 P_{H_2}^+$$

$$\int_{P_{H_2}^0}^{P_{H_2}^t} \frac{dP_{H_2}}{P_{H_2}^2} = \int_0^t -4k \cdot dt$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{P_{H_2}^t} - \frac{1}{P_{H_2}^0} \right) = 4kt$$

$$\int \frac{dx}{x^n} = \frac{1}{(1-n)x^{n-1}}$$

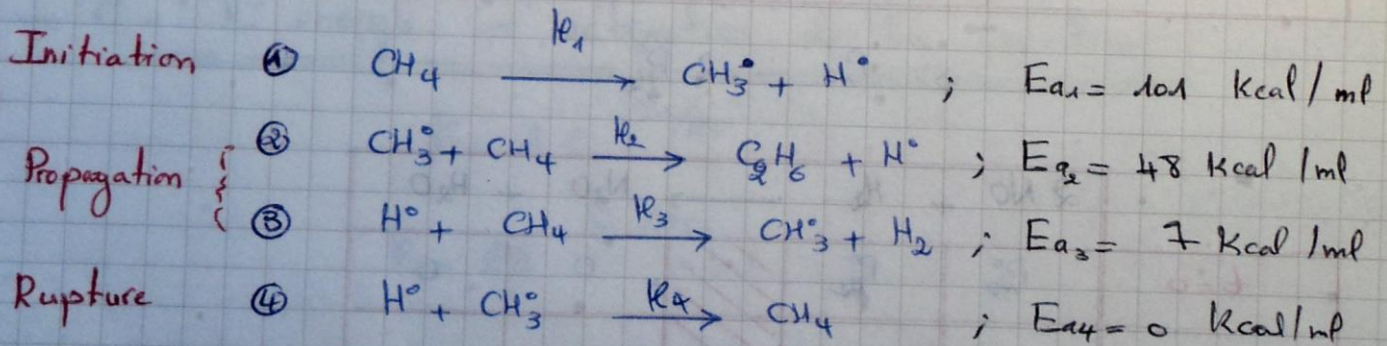
$$t_{1/2} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{4k} \times \frac{1}{P_{H_2}^0} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{4 \cdot 10^{-7}} \cdot \frac{1}{(10)^2}$$

$$= 37500 \text{ s}$$

$$t_{1/2} = 10 \text{ h } 25 \text{ min}$$

Exercice :

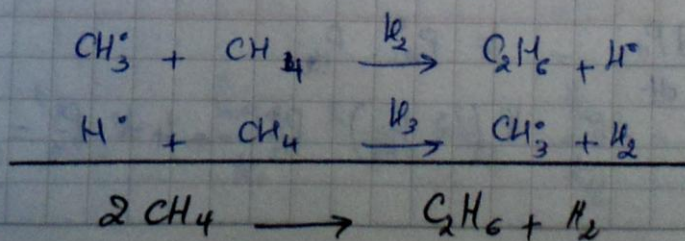
Soit le mécanisme de la pyrolyse du méthane :

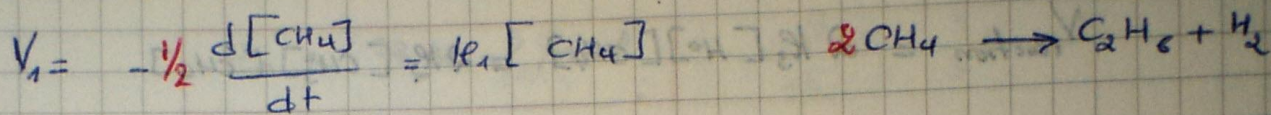


1) Déterminer l'ordre de la réaction

Δ : Rupture ou l'arrête toujours la énergie d'activation est Nat.

Equation bilan : toujours devient de la réaction de propagation





$$V_2 = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_4]$$

$$V_3 = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_4]$$

$$V_4 = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$V = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$$

$$= k_1 [\text{CH}_4] + k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_4] + k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_4] - k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3 - V_4$$

On applique AEQS: $\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_1 [\text{CH}_4] + k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_4] - k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_4] - k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$1^* \quad \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = V_1 + V_2 - V_3 - V_4 = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1 [\text{CH}_4] - k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_4] + k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_4] - k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3^\bullet] = 0$$

$$2^* \quad \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = V_1 - V_2 + V_3 - V_4 = 0$$

$$1^* + 2^* : V_1 = V_4$$

$$1^* - 2^* : V_2 = V_3$$

$$k_1 [\text{CH}_4] = k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_4] = k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_4]$$

$$v_{\text{reaction}} = 2 k_3 [H^\bullet] [CH_4] = 2 k_3 [CH_3^\bullet] [CH_4]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[CH_4]}{dt} = v &= 2 k_2 \left(\frac{k_1 k_3}{k_4} \right)^{1/2} \cdot (CH_4)^{1/2} \cdot (CH_4) \\ &= 2 \left(\frac{k_1 k_2 \cdot k_3}{k_4} \right)^{1/2} (CH_4)^{3/2} ; \text{ Ordre } \frac{3}{2} \\ &= k [CH_4]^{3/2} \Rightarrow k = 2 \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

* Calculer l'énergie d'activation $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$:

$$v_1 = v_4 \Rightarrow k_1 \cdot [CH_4] = k_4 [H^\bullet] [CH_3^\bullet] \approx [H^\bullet] = \frac{k_2}{k_3} [CH_3^\bullet]$$

$$\begin{aligned} k_1 [CH_4] &= k_4 k_2 / k_3 [CH_3^\bullet] [CH_3^\bullet] \\ &= \frac{k_4 k_2}{k_3} [CH_3^\bullet]^2 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [CH_3^\bullet] = \left(\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 k_4} \right)^{1/2} \cdot (CH_4)^{1/2}$$

$$k_1 = A_1 \cdot e^{-E_{a1}/RT}$$

$$k_2 = A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT}$$

$$\vdots$$

$$k_i = A_i \cdot e^{-E_{ai}/RT}$$

$$\begin{aligned} k = A e^{-E_a/RT} &= 2 \left(A_1 \cdot e^{-E_{a1}/RT} \cdot A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT} \cdot A_3 \cdot e^{-E_{a3}/RT} \right)^{1/2} \times \frac{1}{A_4 \cdot e^{-E_{a4}/RT}} \\ &= 2 \left(\frac{A_1 A_2 A_3}{A_4} \right)^{1/2} \cdot \left(e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \cdot e^{-\frac{E_{a3}}{RT}} \cdot e^{\frac{E_{a4}}{RT}} \right) \\ &= 2 \left(\frac{A_1 A_2 A_3}{A_4} \right)^{1/2} \left(e^{-\frac{E_{a1} + E_{a2} + E_{a3} - E_{a4}}{RT}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

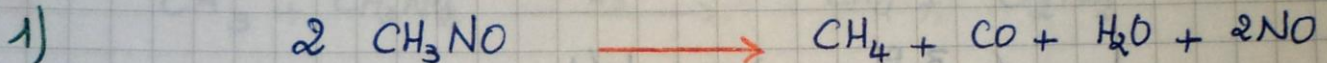
$$E_a = \frac{1}{2} (E_{a1} + E_{a2} + E_{a3} - E_{a4})$$

$$= \frac{1}{2} (101 + 41 + 70)$$

$$E_a = 78 \text{ Kcal/mol}$$

$$A = 2 \left(\frac{A_1 A_2 A_3}{A_4} \right)^{1/2}$$

EXERCICE X :



2) La relation entre la pression partielle du P_{NM} en P_T et P_0 :

$\text{CH}_3\text{NO} \equiv \text{Nitrométhane} \equiv \text{NM}$.

	$2 \text{ CH}_3\text{NO}$	\longrightarrow	CH_4	$+$	CO	$+$	H_2O	$+$	2NO
$t=0$	P_0		0		0		0		0
t	$P_{\text{NM}}^t = P_0 - 2P'$		P'		P'		P'		$2P'$

$$P_{\text{NM}}^t = P_0 - 2 \frac{(P_T - P_0)}{3}$$

$$= \frac{3P_0 - 2P_T + 2P_0}{3}$$

$$= \frac{5P_0 - 2P_T + 2P_0}{3}$$

$$P_{\text{NM}}^t = \frac{5P_0 - 2P_T}{3}$$

$$P_{\text{total}} = \sum P_i = P_0 - 2P' + P' + P' + P' + 2P'$$

$$P_T = P_0 + 3P'$$

$$P' = \frac{P_T - P_0}{3}$$

$$V = -\frac{1}{2} \frac{dP_{NM}}{dt} = k \cdot P_{NM}$$

$$\int_{P_0}^{P_t} -\frac{dP_{NM}}{P_{NM}} = 2k dt = \int_0^t k' dt \quad ; \quad k' = 2k$$

$$\text{Log} \left(\frac{P_0}{P_{NM}} \right) = k' t$$

$$\text{Log} \left(\frac{3P_0}{5P_0 - 2P_t} \right) = k' t$$

$t(s)$	0	240	480	900	1200	1500
$P_T (\text{mmHg})$	56,4	75	89,1	103	113	120
P_{NM}^t	56,4	44	34,6	25,33	18,66	14
k^t	$10^{-3} \Delta$	$10^{-3} \Delta$	$10^{-3} \Delta$	$10^{-3} \Delta$	$10^{-3} \Delta$	$10^{-3} \Delta$

à 483°C :

$t(s)$	0	10	20	30	60
$P_T (\text{mmHg})$	56,4	72,1	85,0	95,3	116
P_{NM}^t	56,4	45,3	37,33	30,46	16,66
k^0	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

$k^0 = k^t \Rightarrow \text{ordre } 0$

$$T_1 = 423^\circ\text{C} + 273 = 696 \text{ K} \Rightarrow k_1 = 0,5 \cdot 10^{-3}$$

$$T_2 = 483^\circ\text{C} + 273 = 756 \text{ K} \Rightarrow k_2 = 10^{-3} \Delta$$

$$k_1 = A e^{-E_a/RT_1}$$

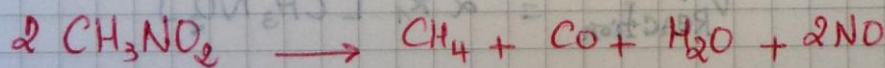
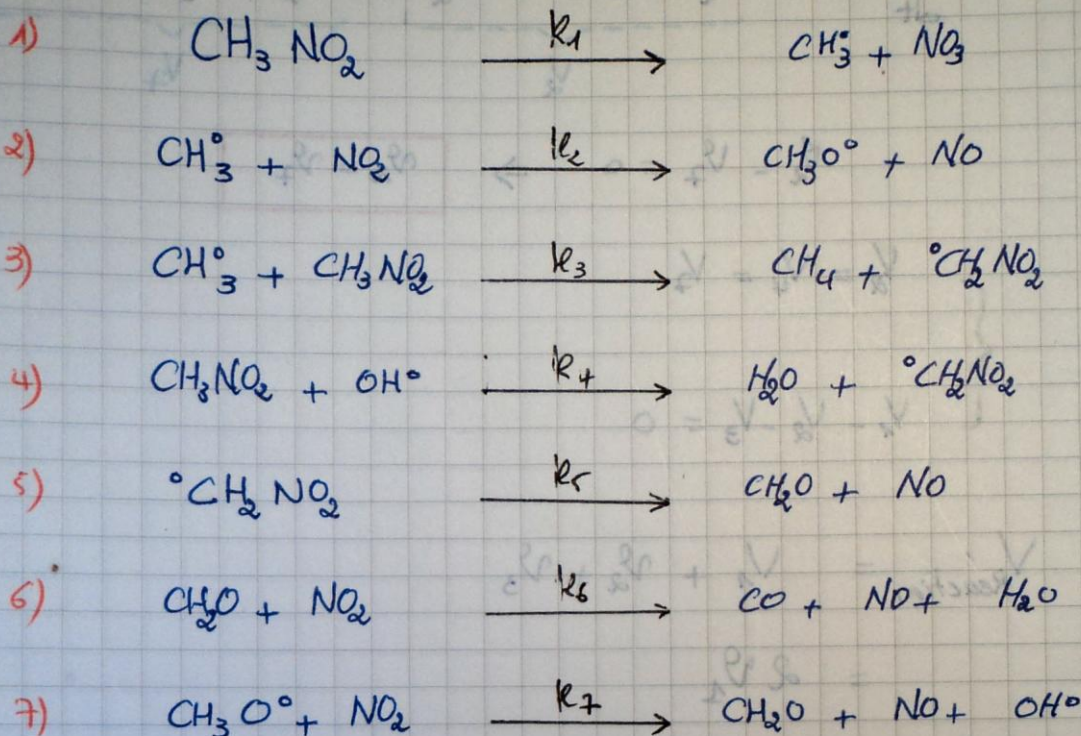
$$k_2 = A e^{-E_a/RT_2}$$

$$\log(k_1) = \log A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\log(k_2) = \log A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\log\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_a = ?? \quad 50513,36 \text{ cal/me}$$



$$V = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\text{NO}_2]}{dt} = \underbrace{k_1 [\text{CH}_3\text{NO}_2]}_{V_1} + \underbrace{k_3 [\text{CH}_3\text{CNO}_2] [\text{CH}^\bullet]}_{V_3} + \underbrace{k_4 [\text{CH}_3\text{NO}_2] [\text{OH}^\bullet]}_{V_4}$$

AEQS aux radicaux: $[\text{CH}_3^\bullet]$ et $[\text{OH}^\bullet]$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = \underbrace{+k_1 [\text{CH}_3\text{NO}_2]}_{V_1} - \underbrace{k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{NO}_2]}_{V_2} - \underbrace{k_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{NO}_2]}_{V_3} = 0$$

$$V_1 - V_2 - V_3 = 0$$

$$\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = \underbrace{-k_4 [\text{CH}_3\text{NO}_2] [\text{OH}^\bullet]}_{V_4} + \underbrace{k_7 [\text{CH}_3\text{O}^\bullet] [\text{NO}_2]}_{V_7}$$

$$-V_4 + V_7 = 0$$

On a :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{O}^\ominus]}{dt} = \underbrace{k_2 [\text{CH}_3^\ominus] [\text{NO}_2]}_{V_2} - \underbrace{k_7 [\text{CH}_3\text{O}^\ominus] [\text{NO}_2]}_{V_7}$$

$$V_2 - V_7 = 0 \Rightarrow \boxed{v_2 = v_7}$$

$$V_2 = V_4 = V_7$$

$$V_1 - V_2 - V_3 = 0$$

$$\begin{aligned} V_{\text{Reaction}} &= V_1 + v_2 + v_3 \\ &= 2v_1 \end{aligned}$$

$$V_{\text{Reaction}} = 2k_1 [\text{CH}_3\text{NO}_2]$$

$$= k [\text{CH}_3\text{NO}_2]$$

avec $k = 2k_1$

$$\boxed{V_{\text{Reaction}} = k [\text{CH}_3\text{NO}_2]}$$



Ksimo - Smara

SMC4 : Module Chimie Physique II
Cinétique Chimique
Durée : 1H

- I- La décomposition du nitrométhane (CH_3NO_2) en phase gazeuse à 424°C conduit à la formation du méthane, de l'oxyde de carbone, du monoxyde d'azote et de l'eau ; La cinétique de la réaction a été suivie par la méthode manométrique et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

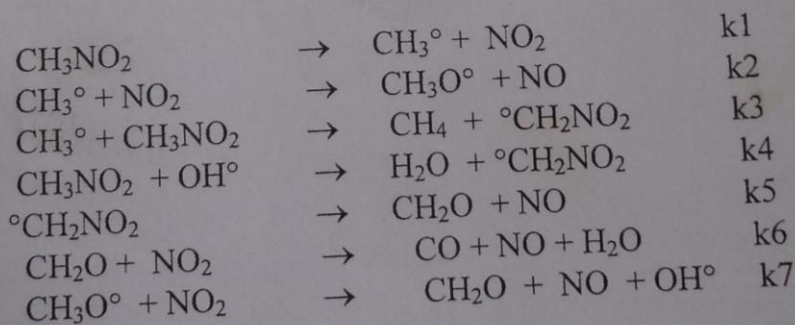
Temps(s)	0	240	693	1396	2084
Pression totale	56,4	74,4	98,7	120	130,

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de la décomposition du nitrométhane CH_3NO_2
- 2) Montrer que la pression partielle du nitrométhane est sous la forme :

$$P_{\text{CH}_3\text{NO}_2} = (5 P^\circ - 2 P_t) / 3 \text{ avec } P^\circ \text{ et } P_t \text{ les pressions totales à } t=0 \text{ et à un instant } t$$

- 3) Donner les valeurs des pressions partielles de nitrométhane correspondant à chacune de ces mesures.
- 4) En déduire l'ordre de cette réaction et calculer sa constante de vitesse.
- 5) Sachant que l'énergie d'activation est de 57 Kcal/mole , déterminer la constante de vitesse à 483°C

II- Pour décrire cette réaction le schéma réactionnel suivant a été proposé :



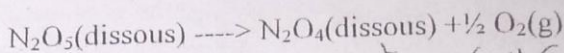
- a) A quel type de réaction fait partie la décomposition de nitrométhane ?
- b) En appliquant l'approximation aux radicaux libres retrouver l'expression de la vitesse de cette réaction;
- c) En comparant cet ordre à celui trouvé précédemment en I₁, conclure sur le mécanisme proposé.

Examen 2011

Nom : Khacha
Prénom : Si Mohamed
N° : Examen :

SMC4 : Module de Chimie Physique II
Epreuve de Cinétique Chimique (Session de rattrapage Juillet 2011)
Durée 40min

1) Une solution de peroxyde de diazote N_2O_5 dans du tétrachlorométhane CCl_4 est plongée, à l'instant $t = 0$, dans un thermostat à $45^\circ C$. La réaction de décomposition.



La réaction est de 1^{er} ordre par rapport à N_2O_5

1) Exprimer l'équation de vitesse par rapport à N_2O_5 .

$$v = - \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]$$

2) Exprimer l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration de N_2O_5 .

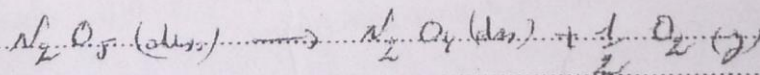
$$\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k dt \Rightarrow \int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt$$

$$\log c_t - \log c_0 = -k t \Rightarrow \log \frac{c_0}{c_t} = k t$$

3) On mesure le volume de gaz O_2 recueilli (dans les conditions standard de temp et de press)

Temps (min)	40 (min)	∞
Volume de O_2 dégagé (cm ³)	19	35

a) Faire un bilan molaire en fonction de l'avancement ξ de la réaction à $t=0$, t et t_∞ . On notera n_0 le nombre de moles de N_2O_5 à $t=0$ et on considérera que la réaction est totale au bout de temps infini.



$t=0$	n_0	0	0
t	$n_0 - \xi$	ξ	$\frac{1}{2} \xi$
t_∞	0	n_0	$\frac{1}{2} n_0$

réaction totale

b) Calculer n_0 et ξ_{40} (40 min) grâce aux données des volumes de dioxygène. On considérera que le dioxygène est un gaz parfait. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1 $t = \infty \quad V_{O_2} = 31 \text{ cm}^3, \quad C.P. = 1 \quad P.V. = n.R.T$

2 $n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{O_2} = \frac{P.V}{R.T} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{2.P.V}{R.T} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 31 \cdot 10^{-6}}{8.31 \cdot 298} = 2.82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

1 $t = 40 \text{ min}, \quad V_{O_2} = 19 \text{ cm}^3$

2 $\xi_{40} = \frac{1}{2} \xi = \frac{P.V}{R.T} \Rightarrow \xi_{40} = \frac{2.P.V}{R.T} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 19 \cdot 10^{-6}}{8.31 \cdot 298} = 1.53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

c) En déduire la valeur de la constante de vitesse k grâce à l'équation déterminée au 2) et aux valeurs de n_0 et ξ_{40} . On considérera le volume de la solution constant bien que le dioxygène quitte le milieu réactionnel

1 $\log \frac{C_0 - x}{C_0} = -k.t \Rightarrow \log \frac{n_0 - \xi}{n_0} = -k.t$

2 $\frac{1}{40} \log \left(\frac{2.82 - 1.53}{2.82} \right) = -k \cdot 40 \text{ min} \Rightarrow k = 1.955 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

d) Définir le temps de demi-réaction. Trouver son expression littérale et le calculer.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a disparu.

1 $t_{1/2} = \frac{\log 2}{k} = 34.61 \text{ min}$

e) Quelle relation permet de calculer k à une température différente de 45°C ? Définir tous les termes de la relation donnée et donner leurs unités.

3 $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$ loi d'Arrhenius (d'Arrhenius)

$\log k = \log A - \frac{E_a}{R.T}$
 A : coef. pré-exponentiel
 E_a : énergie d'activation
 T : la température

$\log \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$

A : facteur expérimental
 E_a : énergie d'activation (KJ/mol)

SMC4 : Module de Chimie Physique II
 Epreuve de Cinétique Chimique
 Durée 40min

Nom Ksimo smara prénom..... N° Examen.....

I) Généralités:

1) Donner l'expression de la vitesse instantanée d'une réaction à l'instant t :

$v = \frac{dn}{dt}$

$v = \frac{dn}{dt}$

2) Définir le temps de demi réaction

Le temps au bout duquel la moitié de la quantité de réactif en départ a réagi.

3) Pourquoi la vitesse de la formation d'un produit au cours d'une réaction (à volume et température constants) décroît, en général, au cours du temps.

Car la concentration des réactifs chimique diminue au cours de la réaction. En effet, la concentration de réactifs diminue au cours du temps.

4) Comment peut on interpréter l'effet d'une augmentation de la température sur la vitesse d'une réaction chimique ?

On peut interpréter l'augmentation de la température sur la vitesse d'une réaction chimique par l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules de réactifs et par conséquent l'augmentation de la probabilité de choc efficace entre elles. L'augmentation de la température agit sur la vitesse de la réaction.

II) Le cyclopropane s'isomérisé en propène, lorsqu'il est chauffé à 500°C. Sa cinétique a été suivie par chromatographie en phase gazeuse. A -----> B

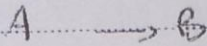
La quantité transformée pour diverses concentrations initiales a été déterminée. Partant des pressions initiales différentes, on laisse la réaction se produire pendant, un certain temps. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Po (mmHg)	200	200	400	400	600	600
t (s)	100	200	100	200	100	200
P (mmHg)	186	173	373	347	559	520

- Po : est la pression initiale du cyclopropane
- P : est la pression du cyclopropane à l'instant t.

A partir de ces données, déterminer l'ordre de la réaction et en déduire la constante de vitesse de la réaction

(12)



$P_t = P_0 e^{-kt}$ $P' =$

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

Si $\alpha = 1 \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = \frac{dP}{dt} = -k dt$ (2)

$\int_{P_0}^{P_t} \frac{1}{P} dP = -k \int_0^t dt \Rightarrow \log P_t - \log P_0 = -kt$

$\log \frac{P_0}{P_t} = kt \Rightarrow$ (2)

P_0 (mmHg)	200	200	400	400	600	600
t (s)	100	200	100	200	100	200
P_t (mmHg)	186	173	373	347	559	521
$\log(P_0/P_t)$	$2,23 \times 10^{-1}$	$7,21 \times 10^{-1}$	$6,98 \times 10^{-1}$	$7,11 \times 10^{-1}$	$7,07 \times 10^{-1}$	$7,11 \times 10^{-1}$
$(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0})$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$			

l'ordre de la réaction est 1 et vérifié en (2)

une constante de vitesse de réaction $k = 7,13 \times 10^{-4} s^{-1}$ (3)

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

$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = kt$

$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0}$

Ksimo

TP-SMC 4

Nom	prénom	CNE	N° Examen	Note
Khacha	Simohameal			

**CONTROLE
CINETIQUE CHIMIQUE
MANIPULATION III : Influence de la température sur la cinétique de la
réaction
{30 minutes}**

III-1. Quel est l'objectif de votre manipulation.

III-2. Décrire brièvement le principe de la détermination des grandeurs cinétiques de la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par les ions persulfates $S_2O_8^{2-}$.

III-3. Ecrire l'équation chimique de la réaction en précisant l'oxydant et le réducteur.
($S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq)$ et $I_2(aq)/I^-(aq)$)

III-4. A partir des lois de la cinétique chimique, écrire l'équation de la variation de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ en fonction du temps.

III-5-a. Définir un catalyseur et quel est son rôle.

III-5-b. Comment déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

III-5-c. Utiliser le tableau ci-dessous et calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

Tableau des constantes de vitesse à différentes températures.

T_i (en °C)	26,6 °C	0°C
k_i (l / mol.s)	0,03	0,2



لا تنسونا من صالح دعائكم

Ksimo

Le 16-03-2014

الأحد 14 جمادى الأولى 1435

في امان الله

Grave : SMC fsa 2013

www.facebook.com/groups/smcfsa2013/