

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE D'ORAN
Département des Sciences Exactes



Polycopié

Cinétique Chimique

(Cours et exercices corrigés)

Destiné aux étudiants de 2^{ème} année Physique
PEM et PES

Rédigé par :

Dr. HAMZA REGUIG Samira
Maître de Conférences Classe «B», ENSO

Année Universitaire : 2021-2022

AVANT-PROPOS

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de la 2^{ème} année Professeur d'Enseignement Moyen et Secondaire Sciences Exactes de l'École Normale Supérieure filière Physique. Il comporte des cours détaillées de Cinétique Chimique ainsi que des exercices corrigés.

Dans l'étude de la Cinétique Chimique, l'étudiant devra être capable de définir la vitesse de toute réaction chimique et d'assimiler les paramètres de la cinétique (ordre, constante de vitesse, énergie d'activation), aussi d'être amené à utiliser des notions mathématiques de niveau assez élevé, savoir exprimer la concentration d'une solution, maîtriser les systèmes d'unité, savoir tracer et exploiter les graphiques.

L'ouvrage est divisé en six parties :

Chapitre I : Généralités et définitions

Chapitre II : Cinétique des réactions simple (irréversibles)

Chapitre III : Cinétique formelle des réactions composées

Chapitre IV : Cinétique des réactions complexes

Chapitre V : Cinétique élémentaire

Chapitre VI : Chimie Cinétique hétérogène

Tables des matières

Chapitre I : Généralités et définitions

I-Introduction	1
II-Définitions	1
III-Evolution dans le temps des réactions chimiques.....	1
III.1-Réaction rapide	1
III.2-Réaction lente.....	1
IV-Définition de la vitesse de réaction (moyenne, instantanée, généralisation).....	2
IV.1-Vitesse moyenne	2
IV.2-Vitesse instantanée	2
IV.3-Vitesse volumique	3
V-Unité de la vitesse de réaction.....	4

Chapitre II : Cinétique des réactions simples (irréversible)

I-Introduction	6
II-Facteurs influençant sur la vitesse d'une réaction.....	6
II.1-Influence de la concentration ; Ordre de réaction et la loi de vitesse.....	6
II.1.1-Réaction d'ordre zéro ($\alpha = 0$)	6
II.1.2-Réaction d'ordre 1 ($\alpha = 1$)	8
II.1.3-Réaction d'ordre 2 ($\alpha = 2$)	9
II.1.4-Réaction d'ordre n : ($n > 2$).....	10
III-Tableau récapitulatifs.....	12
IV-Loi de vitesse en fonction des pressions partielles	12
IV.1-Réaction d'ordre nul ($\alpha = 0$)	12
IV.2-Réaction d'ordre 1 ($\alpha = 1$)	12
IV.3-Réaction d'ordre 2 ($\alpha = 2$)	13
V-Méthodes de recherche de l'ordre (quelques méthodes essentielles)	13
V.1-Méthode graphique	13
V.2-Méthode du temps de demi-vie	13
V.3-Méthode des vitesses initiales	13
Exercices d'application	14

Chapitre III : Cinétique formelle des réactions composées

I-Introduction	25
II-Les différents types de réactions composés	25
II.1- Les réactions équilibrées ou opposées	25
II.1.1-Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1	26
II.1.2-Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2	26
II.1.3-Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1	27
II.2-Les réactions parallèles	28
II.2.1- Réactions jumelles.....	28
II.2.2- Réactions compétitives ou concurrentes	29
II.3-Les réactions successives ou consécutives.....	30
Exercices d'application	31

Chapitre IV : Cinétique des réactions complexes

I- Introduction	38
II-Définition	38
III-Les différents types de réaction complexe.....	38
III.1- Les réactions en chaîne	38
III.1.1-Mécanisme de la réaction en chaîne	39
III.1.2-Cinétique d'une réaction en chaîne.....	40
III.1.2.1-Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (A.E.Q.S).....	40
III.2- Réactions par stade (à séquence ouverte)	41
III.2.1-Principe de l'étape déterminante	42
III.2.2-Exemple d'application	42
Exercices d'application	43

Chapitre V : Cinétique élémentaire

I- Introduction	50
II-Influence de la température sur la vitesse des réactions.....	50
II.1-Loi d'ARRHENIUS	50
II.2- Définition de l'énergie d'activation	50
III- Théorie des collisions moléculaires	52
IV-Théorie du complexe activé.....	52

Exercices d'application	53
-------------------------------	----

Chapitre VI : Cinétique chimique hétérogène

I-Introduction	58
II-Définition de l'adsorption	58
II.1- L'adsorption physique ou physisorption	59
II.2- L'adsorption chimique ou chimisorption	59
III-Isothermes d'adsorption.....	59
III.1-Isothermes de Langmuir	59
III.2-Isothermes de B.E.T	61
III.3-Isothermes de Freundlich	62
Exercices d'application	63
Références bibliographiques	68

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS ET DÉFINITIONS

I-Introduction

Certaines réactions chimiques sont instantanées alors que d'autres sont extrêmement lentes, certaines réactions se déclenchent brutalement puis ralentissent, alors que d'autres, au contraire, commencent lentement puis accélèrent.

La cinétique se propose d'étudier l'intervention du facteur **''temps''** dans les réactions chimiques.

II-Définitions :

Une réaction chimique ou une transformation chimique est la modification de l'assemblage des atomes constituant les molécules de réactifs pour conduire à de nouvelles molécules qui sont les produits.

La cinétique chimique permet d'étudier l'évolution temporelle des quantités de réactifs au sein d'un système soumis à des transformations chimiques.

III-Evolution dans le temps des réactions chimiques

III.1-Réaction rapide

Une réaction est dite rapide (ou instantanée) lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

Exemple :

À température ambiante : si on mélange le Nitrate d'Argent (AgNO_3) et le Chlorure de Sodium (NaCl) on obtient un précipité blanc d' AgCl (Chlorure d'Argent).

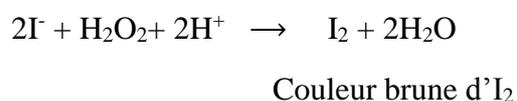


III.2-Réaction lente

Une réaction est dite lente lorsqu'elle dure de quelques secondes à quelques minutes ou quelques heures.

Exemple :

Si on mélange à T.a une solution d'iodure de potassium (KI) avec l'eau oxygénée H_2O_2 en présence de H^+ ; la coloration brune de l'iode apparaît progressivement (la réaction est lente).



IV-Définition de la vitesse de réaction (moyenne, instantanée, généralisation)

On définit la vitesse d'une réaction par la variation de la concentration d'un constituant en fonction du temps. La vitesse est une grandeur positive et définie par rapport à un constituant.

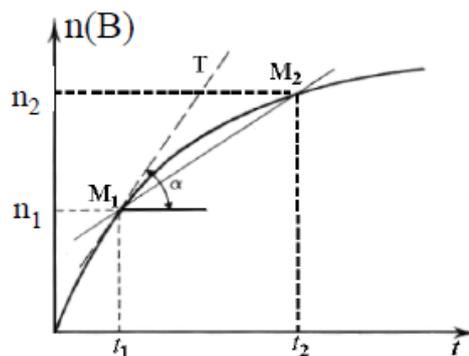
IV.1-Vitesse moyenne V_m

Soit la réaction : $a A \rightarrow b B$

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

Vitesse moyenne de la réaction entre t_1 et t_2 :

$$V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \text{la pente de la droite } M_1 M_2$$



On appelle vitesse moyenne une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné. Cette vitesse est égale à la quantité de matière en produit formé entre t_1 et t_2 divisée par l'écart entre ces deux temps

IV.2-Vitesse instantanée V_i

La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

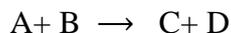
$$V_i = \frac{dn_b}{dt} = \lim_{t_2 - t_1 \rightarrow \infty} \left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \right)$$

La grandeur V_i est appelée vitesse de transformation du constituant i .

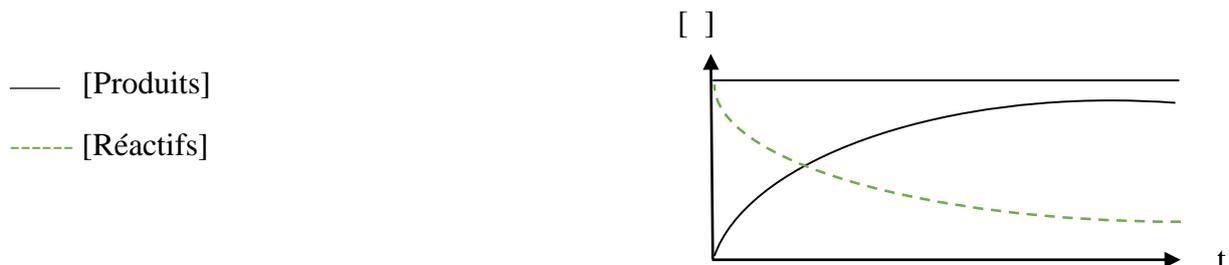
C'est une grandeur algébrique positive dans le cas des produits et négatives dans le cas des réactifs.

IV.3-Vitesse volumique

Soit la réaction suivante :



Les concentrations des réactifs [A] et [B] diminuent au cours du temps et les concentrations des produits [C] et [D] augmentent au cours du temps.

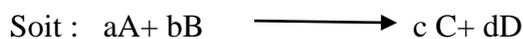


La vitesse d'une réaction chimique est définie soit par rapport à la disparition des réactifs R (V_R), soit par rapport à la formation des produits P (V_P)

Réactifs \longrightarrow **Produits**

$$V = - \frac{d[\text{Réactifs}]}{dt} \quad (\text{réactifs})$$

$$V = + \frac{d[\text{Produits}]}{dt} \quad (\text{Produits})$$



$$V(t) = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = + \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Disparition des réactifs **Apparition des produits**

La vitesse s'exprime en unité de concentration par unité de temps $\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$.

La vitesse de réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

Exemple : l'hydrogène et l'iode se combinent pour former l'iodure d'hydrogène



$$V(t) = - \frac{d[I_2]}{dt} = - \frac{d[H_2]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

V-Unité de la vitesse de réaction

$V_A = - \frac{d[A]}{dt}$; l'unité de vitesse est la concentration/temps.

C/t ou C. t⁻¹ (C (mol/l)/ (t : h, m, s).

CHAPITRE II

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS SIMPLES

(IRRÉVERSIBLE)

I-Introduction :

Les réactions simples irréversible sont les réactions qui suivent les lois du premier, du second ou du troisième ordre (éventuellement aussi d'ordre zéro). Leurs description est importante car conduisent à des lois simples de variations des concentrations au cours du temps.

II-Facteurs influençant sur la vitesse d'une réaction :

La vitesse d'évolution d'un système chimique dépend essentiellement de trois facteurs :

- Les concentrations des réactifs
- La température
- L'utilisation des catalyseurs

II.1-Influence de la concentration ; Ordre de réaction et la loi de vitesse :

L'ordre de réaction indique l'influence d'un réactif dans la cinétique de réaction

La loi de vitesse (ou l'expression de vitesse) est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations de différentes espèces.

$$V = k [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Avec :

k est appelé la constante de vitesse

α : ordre partiel par rapport à A

β : ordre partiel par rapport à B

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

II.1.1-Réaction d'ordre zéro ($\alpha = 0$) :

La réaction est d'ordre 0 est celle dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs, de sorte que des changements de sa concentration n'influent pas sur la vitesse.

Soit la réaction suivante : $A \rightarrow B + C$

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^{\alpha} = k [A]^0 = k$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \quad \text{On sépare les variables : } d[A] = -k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t_0}^t dt \quad \text{après intégration on trouve : } [A]_{[A]_0}^t = [A]_t - [A]_0 = -k (t-t_0)$$

$$[A]_t = [A]_0 - k t$$

La variation de $[A]_t$ en fonction du temps est une droite de pente $-k$ et l'ordonnée à l'origine est $[A]_0$

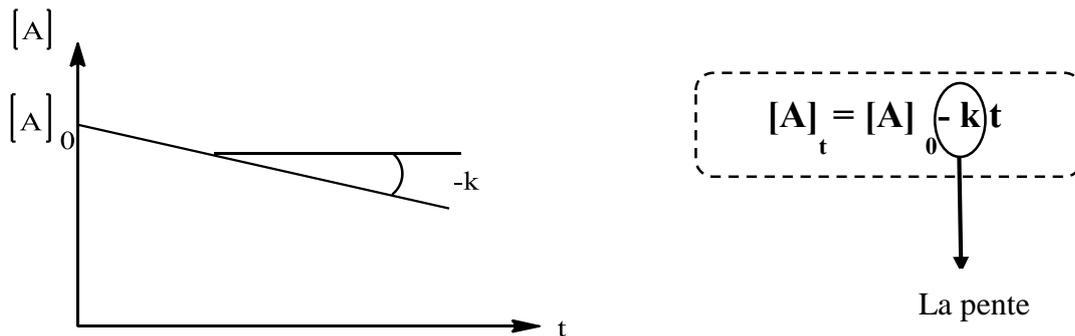


Figure 1 : Variation de la concentration $[A]$ en fonction du temps.

- L'unité de k dans l'ordre zéro est $V = k$ donc k est en $\text{mol/l}\cdot\text{s}^{-1}$

III.1.1.1-Temps de demi-réaction ou de demi-vie $t_{1/2}$:

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

Selon la définition le à $t = t_{1/2}$: $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

On peut calculer le $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées.

❖ Pour une réaction d'ordre 0 :

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

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

$t_{1/2}$ dépend et **proportionnel** de $[A]_0$: (quand l'ordre = 0)

II.1.2-Réaction d'ordre 1 ($\alpha = 1$) :

Une réaction est dite d'ordre 1 lorsque sa vitesse est **proportionnelle** à la concentration du réactif.

Soit la réaction : $A \rightarrow B + C$

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha = k [A]^1 = k [A]$$

On sépare les variables : $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$

$$\text{On intègre : } \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration :

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

La variation de $\ln [A]$ en fonction du temps est une droite de pente $-k$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln [A]_0$

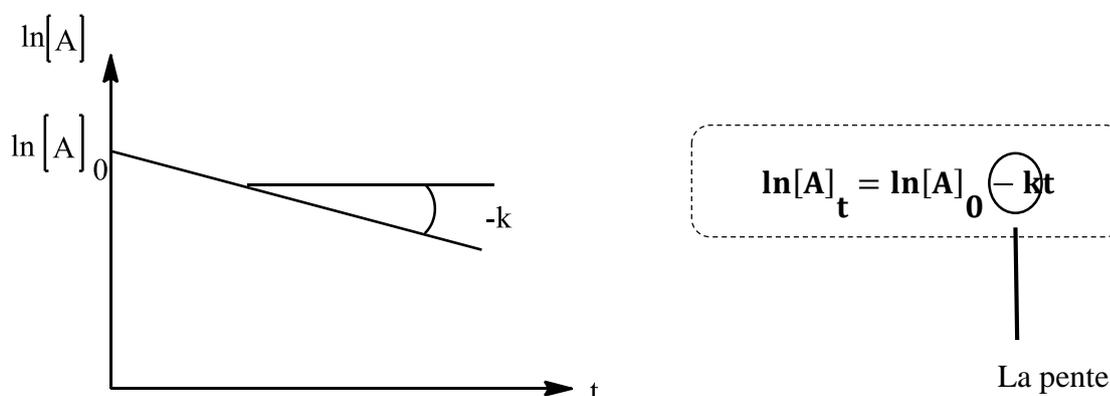


Figure 2 : Variation de $\ln [A]$ en fonction du temps.

- L'unité de k dans l'ordre 1 : est **temps⁻¹**

II.1.2.1-Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

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

On a : $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$ d'où $\ln [A]_t / [A]_0 = -k t$

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

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

$t_{1/2}$ est **indépendant** de $[A]_0$: (quand l'ordre = 1)

II.1.2.2-Temps de réaction t_x : cas général

t_x : correspond au temps écoulé depuis le début de la réaction jusqu'à ce que **la quantité x du réactif ait été consommée**

$t_{1/4}$: $\frac{1}{4}$ qui a réagi ; il **reste** $\frac{3}{4} \Rightarrow [A]_t = \frac{3}{4} [A]_0$

Exemple : on considère la réaction $A \rightarrow B$ qui est du premier ordre

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

$$t_{1/4} = \frac{1}{k} \frac{\ln [A]_0}{\frac{3}{4}[A]_0} \Rightarrow t_{1/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{4}{3} \quad \text{ordre 1}$$

II.1.3-Réaction d'ordre 2 ($\alpha = 2$) :

Une réaction est dite de second ordre si son ordre est égal à 2. La vitesse d'une réaction de second ordre est **proportionnelle au carré** de la concentration du réactif.

Soit la réaction : $A \rightarrow B + C$

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

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha = k [A]^2 \text{ On intègre : } - \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = k \int_0^t dt$$

Après intégration :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

La variation de $\frac{1}{[A]_t}$ en fonction du temps est une droite de pente k et l'ordonnée à l'origine est $1/[A]_0$

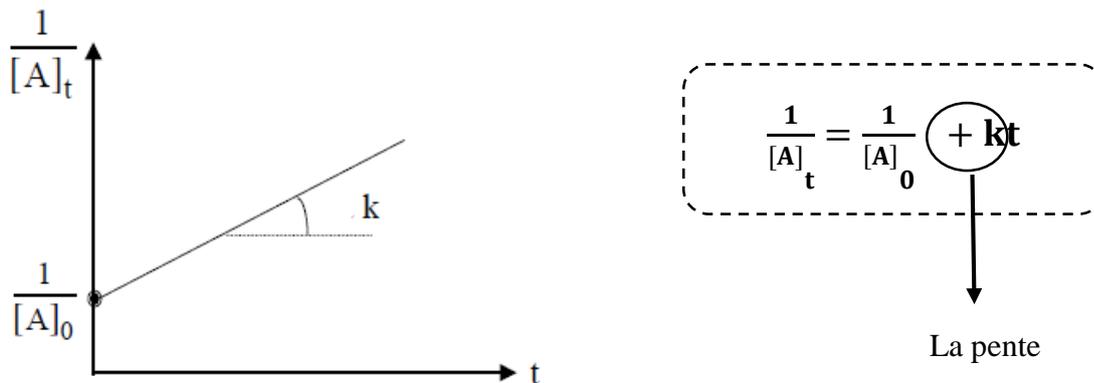


Figure 3 : Variation de $\frac{1}{[A]_t}$ en fonction du temps

- l'unité de k dans l'ordre 2 : est (**concentration⁻¹. temps⁻¹**)

II.1.3.1-Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

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

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t \text{ d'où } \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = \frac{1}{[A]_0} + k t_{1/2}$$

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + k t_{1/2}$$

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

$t_{1/2}$ est **inversement proportionnel** à $[A]_0$: (quand l'ordre = 2)

II.1.4-Réaction d'ordre n : ($n > 2$)

Soit la réaction : $A \rightarrow B + C$

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^n} = k dt ;$$

$$\text{On int\grave{e}gre : } -\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_{t_0}^t dt$$

$$\text{Apr\`es int\`egration : } -\left(-\frac{1}{(n-1)} [1/[A]_t^{n-1} - 1/[A]_0^{n-1}]\right) = k t$$

$$\frac{1}{[A]_t^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1) k t$$

La variation de $\frac{1}{[A]_t^{n-1}}$ en fonction du temps est une droite de pente $(n-1) k$ et l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{[A]_0^{n-1}}$

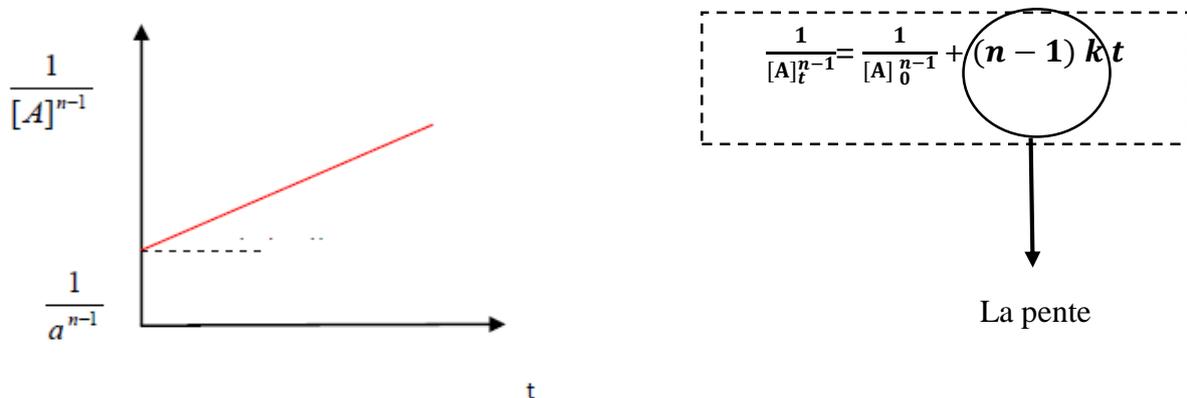


Figure 4 : Variation de $\frac{1}{[A]_t^{n-1}}$ en fonction du temps t.

II.1.4.1-Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ qui est le temps au bout duquel $[A] = 1/2 a$ vaut :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}}$$

III-Tableau récapitulatifs

ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unité de k	t _{1/2}
0	V = k	[A] _t = [A] ₀ - k t	[A] en fonction de temps	-pente	mol/l.s	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	V = k [A]	Ln [A] _t = Ln [A] ₀ - k t	Ln [A] en fonction du temps	-pente	s ⁻¹	$\frac{\ln 2}{k}$
2	V = k [A] ²	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t$	$\frac{1}{[A]}$ en fonction de temps	pente	mol ⁻¹ l.s ⁻¹	$\frac{1}{k [A]_0}$
n	V = k [A] ⁿ	$\frac{1}{[A]_t^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1) k t$	$\frac{1}{[A]_t^{n-1}}$ en fonction du temps t.	pente	En fonction de n	$\frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}}$

IV-Loi de vitesse en fonction des pressions partielles

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



$$V = - \frac{dP_A}{dt} = k (P_A)^\alpha$$

IV.1-Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$

$$V = - \frac{dP_A}{dt} = k (P_A)^0 = k$$

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

- L'unité de k : pression. temps⁻¹

IV.2-Réaction d'ordre 1 : $\alpha = 1$

$$V = - \frac{dP_A}{dt} = k (P_A)^1 = k P_A$$

Après intégration on trouve :

$$\ln (P_A)_t = \ln (P_A)_0 - k t$$

L'unité de **k** : **temps⁻¹**

IV.3-Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$

$$V = -\frac{dP_A}{dt} = k (P_A)_t^2 = k P_A^2$$

Après intégration on trouve :

$$\frac{1}{(P_A)_t} = \frac{1}{(P_A)_0} + kt$$

- L'unité de **k** : **pression⁻¹.temps⁻¹ (atm⁻¹.s⁻¹)**

V-Méthodes de recherche de l'ordre (quelques méthodes essentielles)

V.1-Méthode graphique :

-Si on nous propose une série de valeurs expérimentales on suit les étapes suivantes :

On trace d'abord le graphe de la concentration du réactif en fonction du temps ; s'il en résulte une droite c'est-à-dire on a une réaction d'ordre 0,

-Si c'est une courbe, on construit alors un graphe du logarithme de la concentration du réactif en fonction du temps ; s'il en résulte une droite ; la réaction est d'ordre 1

-Si ce n'est pas une droite ; on trace le graphe de $1/[A]$ en fonction du temps, s'il en résulte une droite ; la réaction est d'ordre 2.

V.2-Méthode du temps de demi-vie :

D'après les données de $t_{1/2}$, k et $[A]_0$

-Si $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$; c'est-à-dire que $t_{1/2}$ est **proportionnelle** à $[A]_0$, la réaction est d'ordre **0**

-Si $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$; la réaction est d'ordre **1** (c'est-à-dire que le $t_{1/2}$ est **indépendant** de la concentration de $[A]_0$).

-Si $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ cela veut dire que $t_{1/2}$ est **inversement proportionnelle** à $[A]_0$ la réaction est d'ordre 2.

V.3-Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est très recommandée en pratique, elle permet de déterminer les ordres partiels relatifs aux réactifs dans une réaction simple au début de la réaction.

La vitesse initiale V_0 est de la forme $V_0 = K [R_1]_0^{\alpha_1} [R_2]_0^{\alpha_2}$

On réalise l'expérience avec divers valeurs de $[R_1]_0$ en gardant le $[R_2]_0$ constant et en mesurant les valeurs de V_0 puis on change le rôle de R_1 et R_2

On faisant le rapport $V_i/V_i' = (C/C')^{\alpha_1 \text{ ou } \alpha_2}$; on peut déterminer le α_1 et le α_2 .

Exercices d'application

Exercice 1 :

I-L 'expression de la vitesse pour la réaction suivante est :



-Calculer la constante K pour une concentration de $\text{N}_2\text{O}_5 = 0,04\text{M}$, $V = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

II- L 'expression de la vitesse pour la réaction suivante est :



-Calculer la constante k pour une concentration de $\text{NO}_2 = 0,04\text{M}$, $V = 3 \cdot 10^{-13} \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

III-Pourquoi la relation de la vitesse pour la 2ème réaction contient une concentration au carré

Correction :

I- La première réaction est une réaction d'ordre 1 ; $V = K [\text{N}_2\text{O}_5]$ donc :

$$1,4 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0,04 \Rightarrow k = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

II- la deuxième réaction est une réaction d'ordre 2 ; $V = K [\text{NO}_2]^2$

$$3 \cdot 10^{-13} = k (0,04)^2 \Rightarrow k = 0,18 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

III-la dissociation de NO_2 est de l'ordre 2 par contre celle de N_2O_5 est de l'ordre 1.

Exercice 2 :

La dissociation de H_2O_2 en présence de catalyseur est une réaction d'ordre 1.

La constante de vitesse de cette réaction est $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

1-Calculer le temps de demi-vie de cette réaction

2-Calculer le $t_{3/4}$ de cette réaction

3-Calculer le $t_{7/8}$ de cette réaction

Correction :

1- La dissociation de H_2O_2 en présence de catalyseur est une réaction d'ordre 1 donc :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{2,4 \cdot 10^{-4}}$$

$$t_{1/2} = 2,89 \cdot 10^3 \text{ s}$$

2-calcul de $t_{3/4}$

C'est une réaction d'ordre 1 donc on remplace $[A]_{3/4} = \frac{1}{4} [A]_0$ dans :

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

$$\text{On trouve } t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k} = \frac{\ln 4}{2,4 \cdot 10^{-4}}$$

$$t_{3/4} = 5750 \text{ s}$$

3-Calcul de $t_{7/8}$ on remplace $[A]_{7/8} = \frac{1}{8} [A]_0$ dans $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$

$$\text{On trouve : } t_{7/8} = \frac{\ln 8}{k} = \frac{\ln 8}{2,4 \cdot 10^{-4}}$$

$$t_{7/8} = 8625 \text{ s}$$

Exercice 3 :

Quand on étudie la réaction suivante :



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

- 1- Quel est l'ordre de cette réaction, justifié votre réponse
- 2- Ecrire la loi de vitesse de cette réaction
- 3-Calculer la constante de vitesse k.

Correction :

1-la réaction est **d'ordre 1** car le $t_{1/2}$ est **indépendant** de la concentration du réactif $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$

$$2-V = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]$$

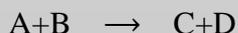
3-Pour une réaction d'ordre 1 le temps $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$\text{Donc } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

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

Exercice 4 :

Soit la réaction suivante :



On considère que la réaction est d'ordre 0 par rapport au réactif B.

A partir du tableau suivant rendez aux questions :

t (Heure)	0	1	4	12
C _A	1	0,80	0,50	0,25

1- Quel est l'ordre de la réaction par rapport à A.

2- Calculer le $t_{1/2}$ et le $t_{3/4}$

3- Calculer la vitesse instantanée des instants $t = 4h$. $t = 12h$.

Correction :

1- On a $V = k [A]^\alpha [B]^\beta$

$\beta = 0$ donc $V = k [A]^\alpha$?

On suppose que la réaction est d'ordre 1 ou d'ordre 2 et on calcul la constante k

Expérience	Ordre 1	Ordre 2
	$\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} = kt \rightarrow k = \frac{1}{t} \text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]}$	$1/[A]_t = 1/[A]_0 + k t \rightarrow$ $k = \frac{1}{t} (1/[A]_t - 1/[A]_0)$
1	$k_1 = \frac{1}{1} \text{Ln} \frac{1}{0,8} = 0,223 \text{ h}^{-1}$	$k_1 = \frac{1}{1} (1/0,8 - 1/1) = \mathbf{0,25} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$
2	$k_1 = \frac{1}{4} \text{Ln} \frac{1}{0,5} = 0,173 \text{ h}^{-1}$	$k_1 = \frac{1}{4} (1/0,5 - 1/1) = \mathbf{0,25} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$
3	$k_1 = \frac{1}{12} \text{Ln} \frac{1}{0,25} = 0,116 \text{ h}^{-1}$	$k_1 = \frac{1}{12} (1/0,25 - 1/1) = \mathbf{0,25} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$

Nous remarquons que le k change dans l'ordre 1 par contre dans l'ordre 2 est le même ; donc la réaction est d'ordre **2** par rapport au réactif A donc $V = k [A]^2$

2-Le calcul de $t_{1/2}$:

C'est une réaction d'ordre 2 donc :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{0,25 \cdot 1} = 4h$$

-Le calcul de $t_{3/4}$:

$t_{3/4}$: on remplace $[A]_t = \frac{1}{4} [A]_0$

$$1/[A]_t = 1/[A]_0 + k t \rightarrow t = \frac{1}{k} (1/[A]_t - 1/[A]_0)$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{0,25} (4/[A]_0 - 1/[A]_0)$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{0,25} (3/[A]_0)$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{0,25} (3/1) = \mathbf{12h}$$

3-la vitesse instantanée des instants $t = 4h$

$$\text{On a } V = k [A]^2$$

$$= 0,25 (0,5)^2$$

$$\mathbf{V = 0,0625 \text{ mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}}$$

La vitesse instantanée des instants $t = 12h$

$$V = k [A]^2 = 0,25 (0,25)^2$$

$$\mathbf{V = 0,016 \text{ mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}}$$

Exercice 5 :

Nous avons la réaction suivante :



La concentration de N_2O_3 au cours du temps est mentionnée dans le tableau suivant :

t (min)	0	30	60	90	130	180
$[\text{N}_2\text{O}_3]$ (mol/l)	1	0,9	0,805	0,723	0,627	0,532

1- Montrer que cette réaction est d'ordre 1

2- Calculer le temps de demi-réaction.

Correction :

1-La réaction de décomposition de N_2O_3 en NO et NO_2 est une réaction d'ordre 1 donc

$V = k [\text{N}_2\text{O}_3]$; la loi de vitesse intégrée d'une réaction d'ordre 1 est : $\mathbf{\text{Ln } [A]_t = \text{Ln } [A]_0 - k t}$

On va calculer la constante k pour chaque concentration de N_2O_3 ; si elle est constante cela veut dire que c'est une réaction d'ordre 1.

$$\mathbf{k = \frac{1}{t} \text{Ln } \frac{[A]_0}{[A]}}$$

t (min)	Valeur de k
30	$k = \frac{1}{t} \operatorname{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{30} \operatorname{Ln} \frac{1}{0,9} = 0,0035 \operatorname{min}^{-1}$
60	$k = \frac{1}{60} \operatorname{Ln} \frac{1}{0,805} = 0,0035 \operatorname{min}^{-1}$
90	$k = \frac{1}{90} \operatorname{Ln} \frac{1}{0,723} = 0,0035 \operatorname{min}^{-1}$
130	$k = \frac{1}{130} \operatorname{Ln} \frac{1}{0,627} = 0,0035 \operatorname{min}^{-1}$
180	$k = \frac{1}{180} \operatorname{Ln} \frac{1}{0,532} = 0,0035 \operatorname{min}^{-1}$

On remarque que k est constant donc l'ordre de cette réaction est bien du 1^{er} ordre.

2-Calcul de $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,0035} = \mathbf{198 \text{ min.}}$$

Exercice 6 :

On étudie la décomposition de l'ammoniac. La durée nécessaire à la décomposition de la moitié de NH_3 dépend de la pression initiale d'ammoniac comme le montre le tableau :

Numéro d'expérience	$P_0 \text{ NH}_3$ (KPa)	$t_{1/2}$ (min)
1	35,33	7,6
2	17,66	3,7
3	8,83	1,8

1-Déterminer l'ordre de cette réaction

2-Calculer la constante de vitesse de cette réaction

Correction :

1-On a :

➤ Pour l'ordre 0 :

$$t_{1/2} = \frac{P_0}{2k}$$

➤ Pour l'ordre 1 :

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

➤ Pour l'ordre 2 :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k P_0}$$

D'après le tableau, on remarque que le changement de $t_{1/2}$ est proportionnel au changement de la pression partielle de NH_3 ; c'est-à-dire lorsque la pression baisse de moitié le temps $t_{1/2}$ baisse également de moitié, on conclut que la réaction est de l'ordre 0 ; donc $t_{1/2} = \frac{P_0}{2k}$

2-Pour la première expérience : $k_1 = \frac{P_0}{2t_{1/2}} = 2,32 \text{ KPa.min}^{-1}$

-Pour la deuxième expérience $k_2 = \frac{P_0}{2t_{1/2}} = 2,38 \text{ KPa.min}^{-1}$

-Pour la troisième expérience $k_3 = \frac{P_0}{2t_{1/2}} = 2,45 \text{ KPa.min}^{-1}$

Donc la réaction est bien de l'ordre 0 puisque k reste constant $k = 2,39 \text{ KPa.min}^{-1}$

Exercice 7 :

Pour la réaction suivante :



On a les résultats expérimentaux suivants :

Expérience	$[\text{N}_2\text{O}_5] = C_0$	$V_0 \text{ mol/l.min}$
1	0,01	0,018
2	0,02	0,036
3	0,04	0,072

1-Déterminer l'ordre de la réaction (justifier votre réponse)

2-Calculer la constante cinétique k

3-Calculer le temps de demi-vie de cette réaction.

Correction :

1-Si on prend la 3^{ème} expérience $V_{03} = k [\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha \Rightarrow 0,072 = k (0,04)^\alpha \dots (1)$

Maintenant d'après l'expérience N°2 ; $V_{02} = k [\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha \Rightarrow 0,036 = k (0,02)^\alpha \dots (2)$

Si on fait V_{03}/V_{02} , c'est-à-dire (1)/(2) on trouve :

$$2 = 2^\alpha \text{ donc } \alpha = 1$$

Donc l'ordre de cette réaction est l'ordre 1

2- $V_{03} = k [\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow k = V_{03}/[\text{N}_2\text{O}_5]$

$$k = 1,8 \text{ min}^{-1}$$

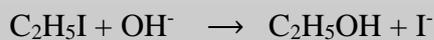
3-le calcul de $t_{1/2}$:

Puisque c'est une réaction d'ordre 1 donc le $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$t_{1/2} = 0,38 \text{ min}$$

Exercice 8 :

On considère la réaction de substitution de l'Iodoéthane par les ions hydroxydes selon l'équation suivante :



On a obtenu les résultats suivants à 298 K

Expérience	1	2	3
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}] \text{ mol.L}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$[\text{OH}^-] \text{ mol.L}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$V_0 \text{ mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$

1-Ecrire la loi de vitesse de cette réaction en fonction de α et β

2-Déterminer α et β (les ordres partiels) justifié votre réponse

3-Quel est l'ordre global de cette réaction

Correction :

$$1-V = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]^\alpha \cdot [\text{OH}^-]^\beta$$

2-Détermination de α et β

❖ D'après l'expérience (1) et (2) : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{01} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}$

$$\text{On a : } V_{01} = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{01}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{01}^\beta$$

$$\text{Et on a } V_{02} = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{02}^\beta$$

$$\text{Si on fait } \frac{V_{01}}{V_{02}} = \frac{k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{01}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{01}^\beta}{k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{02}^\beta} \Rightarrow \frac{V_{01}}{V_{02}} = \left(\frac{[\text{OH}^-]_{01}}{[\text{OH}^-]_{02}} \right)^\beta$$

Application numérique :

$$\frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{0,9 \cdot 10^{-7}} = \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} \right)^\beta$$

Donc $\beta = 1$

❖ D'après l'expérience (2) et (3) : $[\text{OH}^-]_{02} = [\text{OH}^-]_{03}$

$$\text{On a } V_{02} = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{02}^\beta$$

$$\text{Et } V_{03} = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{03}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{03}^\beta$$

$$\text{Si on fait } \frac{V_{03}}{V_{02}} = \frac{k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{03}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{03}^\beta}{k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{02}^\beta} \Rightarrow \frac{V_{03}}{V_{02}} = \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{03}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{02}} \right)^\alpha$$

Application numérique :

$$\frac{9 \cdot 10^{-7}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = \left(\frac{2 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} \right)^\alpha$$

Donc $\alpha = 1$

3-l'ordre globale de cette réaction est $(\alpha + \beta) = 2$.

4-la vitesse de la réaction est de la forme :

$$V = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}] \cdot [\text{OH}^-] \text{ (Puisque } \alpha \text{ et } \beta = 1)$$

On prend n'importe quelle expérience et on calcul la constante k

$$\mathbf{k = 0,09 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}}$$

Exercice 9 :

On étudie la réaction suivante : $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{Br}^-$

(A)

Le tableau suivant donne les résultats cinétiques de cette réaction (on considère la réaction indépendante de la concentration en OH⁻)

[A] ₀ (mol/l)	10 ⁻¹	5.10 ⁻²	2,5.10 ⁻²	1,25.10 ⁻²
[A] (mol/l)	5.10 ⁻²	2,5.10 ⁻²	1,25.10 ⁻²	6,25.10 ⁻³
t (min)	200	400	800	1600

1-Quel est l'ordre de cette réaction

2-En déduire l'expression de la vitesse.

3-Déterminer la constante de vitesse k

Correction :

1-Selon les expériences on remarque que dans tous les cas $[\text{A}] = \frac{1}{2} [\text{A}]_0$ et c'est la définition du temps de demi-vie, donc les temps qui sont indiqués dans le tableau sont les temps $t_{1/2}$.

Maintenant on remarque que lorsque le temps $t_{1/2}$ augmente la concentration $[\text{A}]_0$ diminue.

Donc le $t_{1/2}$ est inversement proportionnelle à $[\text{A}]_0 \Rightarrow$ on est dans **l'ordre 2**

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

$$2-V = k [A]^2$$

$$3- t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} = \frac{1}{200 \cdot 10^{-1}} = \frac{1}{400 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = \frac{1}{800 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}} = \frac{1}{1600 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2}} = 0,05$$

$$t_{1/2} = 0,05 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Exercice 10 :

La réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote en phase gazeuse est la suivante :



Cette réaction est suivie en mesurant la concentration du pentaoxyde de diazote en fonction du temps. On observe les variations de concentration suivantes :

Temps (min)	0	10	20	30	60	90
[N ₂ O ₅] mol/l	1,24.10 ⁻²	0,92.10 ⁻²	0,68.10 ⁻²	0,5.10 ⁻²	0,2.10 ⁻²	0,08.10 ⁻²

1-vérifier graphiquement que cette réaction est bien du 1^{er} ordre par rapport au pentaoxyde de diazote

2-Calculer graphiquement la constante cinétique k

Correction :

1-La réaction est du 1^{er} ordre c'est-à-dire que : $V = k [\text{N}_2\text{O}_5]^1$

$$\text{Ln} [\text{N}_2\text{O}_5] = \text{Ln} [\text{N}_2\text{O}_5]_0 - kt$$

Donc on trace le graphe de $\text{Ln} [\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$

Temps (min)	0	10	20	30	60	90
Ln [N ₂ O ₅] mol/l	-4,39	-4,69	-4,99	-5,30	-6,21	-7,13

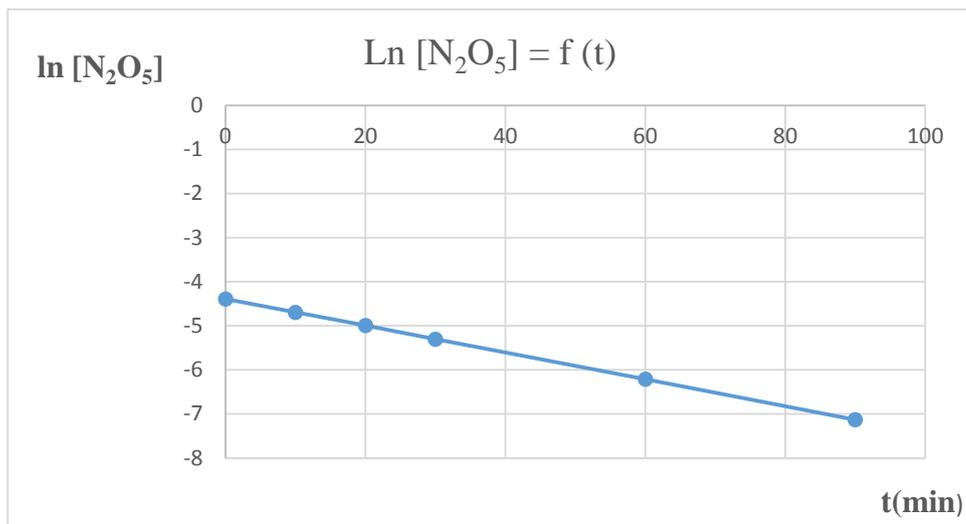


Figure 5 : Le graphe à donner une droite donc c'est une réaction d'ordre 1.

2-à partir du graphe on calcul la tangente on trouve $k = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$

CHAPITRE III

CINÉTIQUE FORMELLE DES RÉACTIONS COMPOSÉES

I-Introduction :

Une réaction dite composée est la résultante de plusieurs réactions simples, se produisant dans le milieu réactionnel. Elle se classe en 3 catégories :

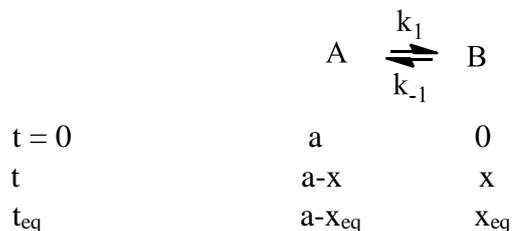
- 1- Les réactions équilibrées
- 2- Les réactions parallèles
- 3- Les réactions successives

II- Les différents types de réactions composées**II.1- Les réactions équilibrées ou opposées :**

Une réaction équilibrée est une réaction où au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits se transforment en réactifs. On représente une réaction équilibrée par \rightleftharpoons

Exemple : $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$

Soit la réaction suivante :



Vitesse directe : $A \xrightarrow{k_1} B$; $V = k_1 [A]^\alpha = k_1 (a-x)^\alpha$

Vitesse inverse : $B \xrightarrow{k_{-1}} A$; $V = k_{-1} [B]^\beta = k_{-1} (x)^\beta$

Vitesse globale : $V = \vec{V} - \overset{\leftarrow}{V} = k_1 [A]^\alpha - k_{-1} [B]^\beta = k_1 (a-x)^\alpha - k_{-1} (x)^\beta \dots \dots (1)$

↗

Au fur et à mesure que la réaction avance ; x c'est-à-dire que la vitesse directe va diminuer et la vitesse inverse va augmenter jusqu'à ce qu'on obtient l'équilibre ; $\vec{V} = \overset{\leftarrow}{V}$

A l'équilibre : Vitesse globale = 0 ; $k_1 (a-x_{eq})^\alpha - k_{-1} (x_{eq})^\beta = 0 \dots \dots \dots (2)$

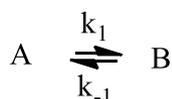
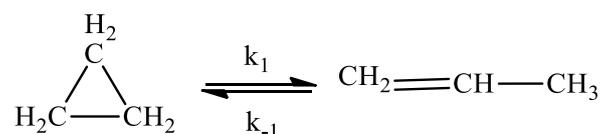
De (2) on fait sortir le k_{-1} $k_{-1} = \frac{k_1 (a-x_{eq})^\alpha}{(x_{eq})^\beta} \dots (*)$

On remplace (*) dans (1) : $k_1 (a-x)^\alpha - \left(\frac{k_1 (a-x_{eq})^\alpha}{(x_{eq})^\beta} \right) (x)^\beta$

$$V = \frac{k_1}{x_{eq}^\beta} [(a-x)^\alpha \cdot (x_{eq})^\beta - (a-x_{eq})^\alpha \cdot (x)^\beta]$$

II.1.1-Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1 :

On suppose que les réactions directe et inverse sont du premier ordre, par exemple l'isomérisation du cyclopropane en propène :



t = 0	a	0
t	a-x	x
t _{eq}	a-x _{eq}	x _{eq}

Vitesse directe : $\vec{V} = k_1 [A]^1 = k_1 (a-x)^1$

Vitesse inverse : $\overleftarrow{V} = k_{-1} [B]^1 = k_{-1}(x)^1$

Vitesse globale : $V = \vec{V} - \overleftarrow{V} = k_1 [A] - k_{-1} [B] = k_1 (a-x) - k_{-1}(x) \dots \dots (1)$

A l'équilibre : $V = 0 \Rightarrow k_1 (a-x_{eq}) - k_{-1}(x_{eq}) = 0 \dots (2)$

De (2) on fait sortir le k₋₁ : $k_{-1} = \frac{k_1 (a-x_{eq})}{(x_{eq})} \dots (*)$

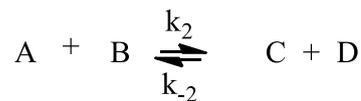
On remplace (*) dans (1)

On trouve : $V = \frac{k_1}{x_{eq}} [(a-x) \cdot (x_{eq}) - (a-x_{eq}) (x)]$

II.1.2-Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2 :

Nous prenons [A] = [B]

On suppose que les deux réactions directes et inverses sont d'ordre 2



$t = 0$	a	a	0	0
t	$a-x$	$a-x$	x	x
t_{eq}	$a-x_{eq}$	$a-x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

Vitesse directe : $\vec{V} = k_2 [A] [B] = k_2 (a-x)^2$

Vitesse inverse : $\overleftarrow{V} = k_{-2} [C] [D] = k_{-2}(x)^2$

Vitesse globale : $V = \vec{V} - \overleftarrow{V} = k_2 (a-x)^2 - k_{-2}(x)^2 \dots\dots(1)$

À l'équilibre : $V = 0 ; k_2 (a-x_{eq})^2 - k_{-2} (x_{eq})^2 = 0 \dots(2)$

$$k_{-2} = \frac{k_2 (a-x_{eq})^2}{(x_{eq})^2} \dots (*)$$

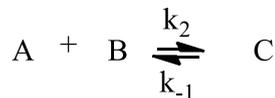
On remplace (*) dans (1) :

$$V = \frac{k_2}{x_{eq}^2} / [(a-x)^2 \cdot (x_{eq})^2 - (a-x_{eq})^2 (x)^2]$$

II.1.3-Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1 :

Nous prenons $[A] = [B]$

On suppose que la réaction directe est d'ordre 2 et la réaction inverse est d'ordre 1



$t = 0$	a	a	0
t	$a-x$	$a-x$	x
t_{eq}	$a-x_{eq}$	$a-x_{eq}$	x_{eq}

Vitesse directe : $\vec{V} = k_2 [A] [B] = k_2 (a-x)^2$

Vitesse inverse : $\overleftarrow{V} = k_{-2} [C] = k_{-1}(x)$

Vitesse globale : $V = \vec{V} - \overleftarrow{V} = k_2 (a-x)^2 - k_{-1}(x) \dots\dots(1)$

À l'équilibre : $V = 0 ; k_2 (a-x_{eq})^2 - k_{-1}(x_{eq}) ; k_{-1} = k_2 (a-x_{eq})^2 / (x_{eq}) \dots (*)$

On remplace (*) dans (1) :

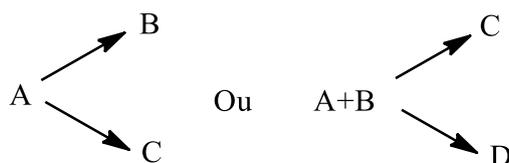
$$V = \frac{k_2}{x_{eq}} / [(a-x)^2 x_{eq} - (a-x_{eq})^2 (x)]$$

II.2-Les réactions parallèles :

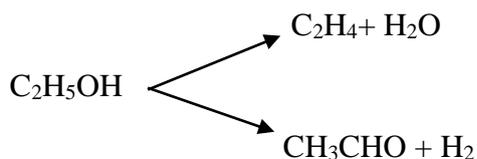
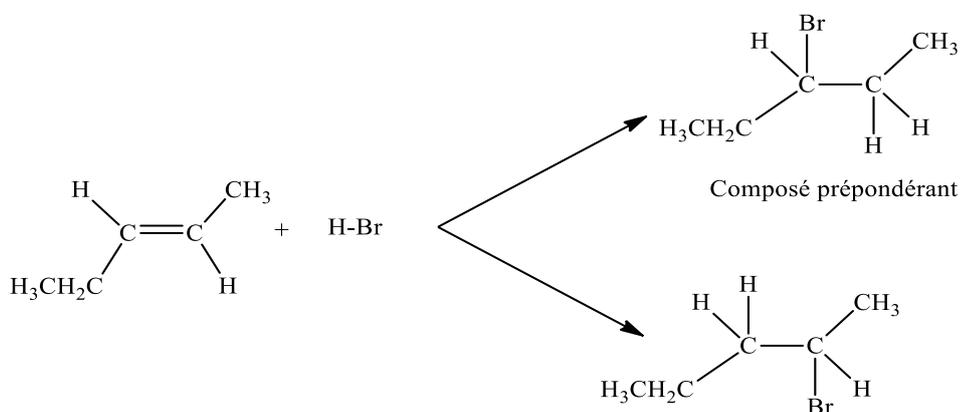
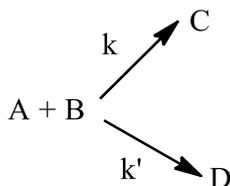
Il Ya deux types

II.2.1- Réactions jumelles :

Elles sont constituées de réactif commun ; c'est-à-dire deux réactions ayant les mêmes réactifs mais formant des produits différents.



-Nous remarquons que ces réactions font appel au même réactif.

Exemple 1 :**Exemple 2 :****II.2.1.1-Détermination de la vitesse de réaction dans le cas des réactions jumelles :**

t = 0	a	b	0	0
t	a-x	b-x	x	x



$$V_1 = + \frac{d[C]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta = k (a-x)^\alpha (b-x)^\beta$$



$$V_2 = + \frac{d[D]}{dt} = k' [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} = k' (a-x)^{\alpha'} (b-x)^{\beta'}$$

$$V_g = V_1 + V_2 = k (a-x)^\alpha (b-x)^\beta + k' (a-x)^{\alpha'} (b-x)^{\beta'}$$

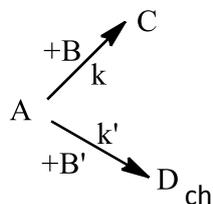
➤ Si $\alpha = \alpha'$ et $\beta = \beta'$

$$V_g = k (a-x)^\alpha (b-x)^\beta + k' (a-x)^\alpha (b-x)^\beta$$

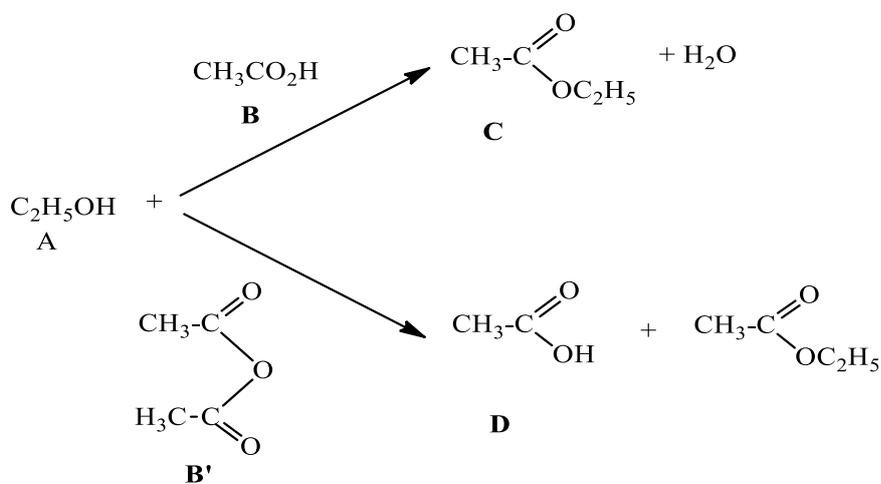
$$V = (k + k') [(a-x)^\alpha (b-x)^\beta]$$

I.2.2- Réactions compétitives ou concurrentes :

On appelle les réactions compétitives ou concurrentes lorsque certains réactifs ne sont pas communs aux deux réactions.

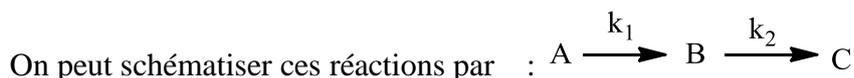


Exemple :



II.3-Les réactions successives ou consécutives

Ce sont des réactions au cours desquelles les réactifs se transforment en espèces chimiques intermédiaires qui à leur tour deviennent les produits de la réaction, ou simplement ce sont des réactions dont les produits de la première réaction sont les réactifs de la seconde réaction ; les produits de la seconde peuvent à leur tour être les réactifs d'une troisième réaction.



Ces réactions sont la plus part du temps **d'ordre 1**.

Condition initial : $[A]_0 ; [B]_0 = [C]_0 = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \dots (1) \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \dots (2) \\ + \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \dots (3) \end{array} \right.$$

L'équation (1) s'intègre immédiatement :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \dots (4)$$

On remplace (4) dans l'équation (2) :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

L'intégration de l'équation (2) conduit à :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \dots (5)$$

$$+ \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \Rightarrow d[C] = k_2 [B] dt = \int_0^t C = k_2 \int_0^t \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt$$

$$[C] - 0 = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right) - \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(-\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right)$$

$$[C] = -\frac{k_2 [A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_2 t} - k_2 [A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

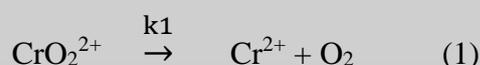
Les courbes d'évolution typique des concentrations de [A], [B], [C] au cours du temps sont représentées ci-dessous :

Correction :

- ❖ (1) et (2) : réactions composées parallèles jumelles $A+B \begin{matrix} \nearrow C \\ \searrow D \end{matrix}$
- ❖ (1) et (1') : réactions composées équilibré ou opposé \rightleftharpoons
- ❖ (1) et (3) : réactions composées successive : $A+B \rightarrow C \rightarrow E$
- ❖ (1') et (2) : réactions composées successive : $A+B \rightarrow C \rightarrow D$

Exercice 2 :

I-Dans une première expérience on réalise une étude cinétique de la réaction (1) suivante



La réaction à une constante de vitesse $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A l'instant $t_1 = 10^3 \text{ S}$; la concentration en ion CrO_2^{2+} est : $[\text{CrO}_2^{2+}]_{t_1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

1-Quel est l'ordre de cette réaction

2-Calculer la concentration initiale de $[\text{CrO}_2^{2+}]_0$

3- Déterminer le temps $t_{1/2}$

II- Dans une deuxième expérience on effectue l'étude cinétique de la réaction (2) suivante



Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

La réaction à une constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

1-Quel est l'ordre de cette réaction

2- Déterminer le temps $t_{1/2}$

II- en supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2)

-Déterminer la constante d'équilibre de la réaction (3) $K_3 = [\text{CrO}_2^{2+}] / [\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]$

**Correction :**

$k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $[\text{CrO}_2^{2+}]_{t_1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

L'unité de k_1 (s^{-1}) nous donne l'ordre de la réaction 1

Donc la réaction est **d'ordre 1** $\Rightarrow \ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$

$$2- \ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t \Rightarrow \ln [A]_0 = \ln [A]_{t1} + k t1$$

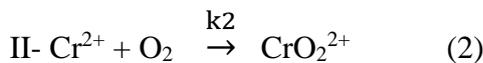
Application numérique :

$$\ln [A]_0 = \ln 1,5 \cdot 10^{-4} (2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3)$$

$$\ln [A]_0 = -8,80 + 0,25$$

$$= -8,55 \Rightarrow [A]_0 = 1,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

$$3- \text{Pour une réaction d'ordre 1} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{2,5 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow t_{1/2} = 2773 \text{ s}$$



$$[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l et } k_2 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

1-l'unité de k_2 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) nous donne l'ordre de la réaction (2) ; donc cette réaction est **d'ordre 2**

$$\begin{aligned} \text{Pour une réaction d'ordre 2 l'expression } t_{1/2} &= \frac{1}{kC_0} \\ &= \frac{1}{1,6 \cdot 10^8 \cdot 1,5 \cdot 10^{-4}} \\ \Rightarrow t_{1/2} &= 0,416 \cdot 10^{-4} \text{ s} \end{aligned}$$

III- en supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2), c'est-à-dire **ordre 1** par rapport à Cr^{2+} et de même par rapport à O_2

$$\text{Détermination de la constante d'équilibre de la réaction (3)} \quad K_3 = \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]}$$



A l'équilibre les deux réactions ont la même vitesse $V_1 = V_2$

$$V_1 = k_1 [\text{CrO}_2^{2+}] \text{ et } V_2 = k_2 [\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]$$

$$V_1 = V_2 \Rightarrow k_1 [\text{CrO}_2^{2+}] = k_2 [\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]$$

$$\Rightarrow K_3 = \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{1,6 \cdot 10^8}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 0,64 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

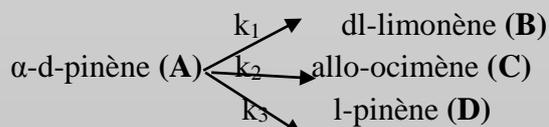
En générale :

La constante d'équilibre pour une réaction opposée est :

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

Exercice 3 :

L' α -d-pinène $C_{10}H_{16}$ s'isomérise lentement à chaud en donnant trois composés de même formule globale



En utilisant l' α -d-pinène (A) pur chauffé à 204°C, on observe les variations suivantes de concentration en fonction du temps

t(s)	0	0,28	2,8	13,8	21	27,5	55,55	83,35	139
[A]	6,28	6,22	5,79	4,18	3,41	2,78	1,23	0,54	0,11

1-Donner le nom de ce type de réaction

2-donner l'expression de vitesse globale en prenant l'ordre de réaction en fonction de [A] égale à 1

3-Calculer graphiquement la constante de vitesse **k** qui relie les trois constante k_1 , k_2 et k_3

Correction :

1-Le nom de ce type de réaction est réaction composées parallèles jumelles.

$$2-V_g = k_1 [A] + k_2 [A] + k_3 [A] \Rightarrow V_g = (k_1+k_2+k_3) [A]$$

3-Puisque c'est une réaction **d'ordre 1** donc l'expression de la vitesse intégrée est :

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

Pour calculer graphiquement la constante **k** qui relie les trois constante k_1 , k_2 et k_3 , on trace le graphe **Ln [A]** en fonction du temps.

t(s)	0	0,28	2,8	13,8	21	27,5	55,55	83,35	139
Ln [A]	1,837	1,827	1,756	1,430	1,226	1,022	0,207	-0,616	-2,207

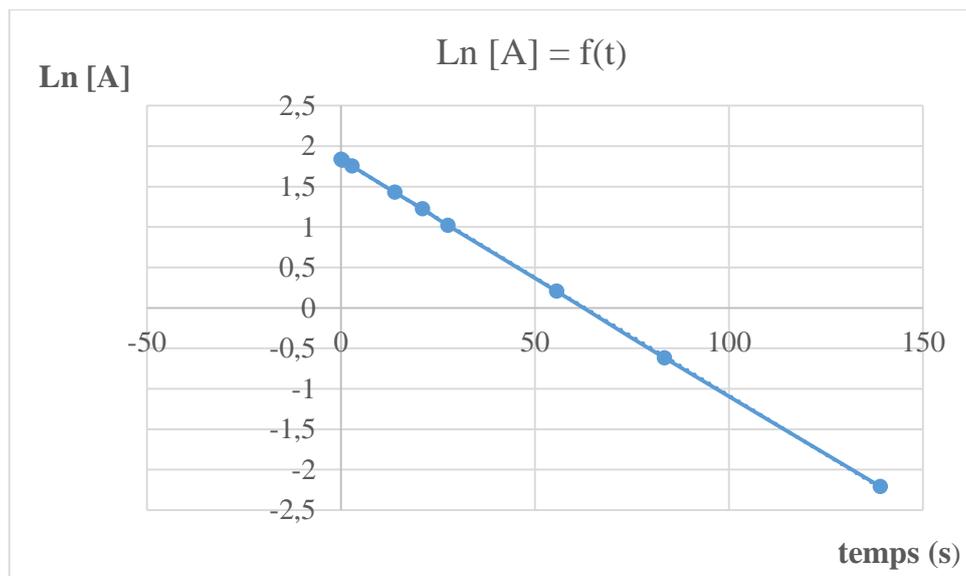
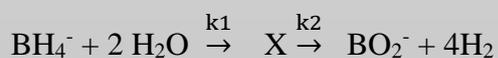


Figure 7 : le graphique de Ln [A] en fonction du temps

D'après le graphe : $k = \tan \alpha = 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} = k_1 + k_2 + k_3$

Exercice 4 :

L'hydrolyse de l'ion tétrahydroborate BH_4^- s'effectue dans le solvant eau selon la réaction :



t (min)	0	2	2,4	5	10	15	20	30
[BH_4^-] Mol/l	1,5	1,44	1,43	1,35	1,23	1,11	1	0,82

1-Donner le nom de ce type de réaction

2-Déterminer graphiquement l'ordre de la première réaction et la valeur de K_1 .

Correction :

1-Le nom de ce type de réaction est : réaction composées successive.

2-Nous savons que la plus part des réactions composées successive sont des réactions d'ordre

1 \Rightarrow on va le confirmer on traçant le graphe **Ln [A]** en fonction du temps **t**.

t (min)	0	2	2,4	5	10	15	20	30
Ln [BH ₄ ⁻] mol/l	0,405	0,364	0,357	0,300	0,207	0,104	0	-0,198

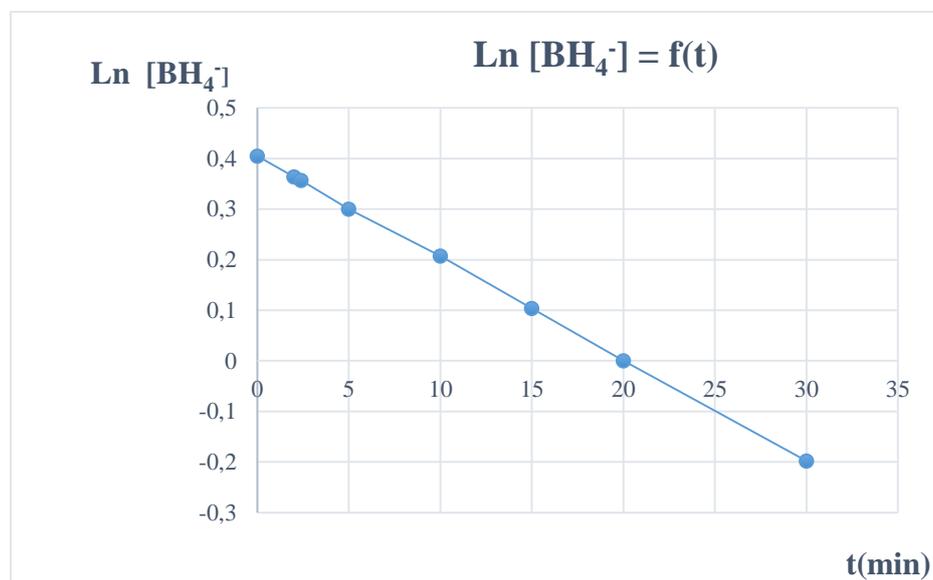


Figure 8 : graphique de Ln [BH₄⁻] en fonction du temps

Les valeurs ont données une droite donc c'est confirmé la réaction est **d'ordre 1**

A partir du graphe on calcul la tangente **$\tan \alpha = k_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$** .

CHAPITRE IV

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS COMPLEXES

I- Introduction :

Il a été établi que de nombreuses réactions chimiques se déroulent en étapes successives, et une seule étape qui est lente, dite déterminante impose sa vitesse à l'ensemble. Par contre si les étapes imaginées ont des vitesses finies comparables, elles interviennent toutes pour la détermination de la vitesse globale de la réaction.

II-Définition :

Les réactions complexes c'est des réactions qui se produisent par un nombre limité de **réaction élémentaire**

La réaction élémentaire : est une réaction qui se déroule en une seule étape.

Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stoechiométriques c'est la règle de **Vant'Hoff**

On distingue deux grandes classes de réaction complexes

-réaction en chaîne ou réaction à séquence fermée

-réaction par stade ou réaction à séquence ouverte.

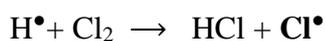
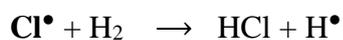
III-Les différents types de réaction complexe**III.1- Les réactions en chaîne :**

Une réaction chimique en chaîne est une réaction dans laquelle le produit intermédiaire se trouve renouvelé au cours d'une étape après l'étape de sa première formation et qu'il peut à nouveau réagir, il s'établit une suite de réaction cyclique ou à séquence fermée.

Exemple :

Soit la réaction suivante $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$

Le mécanisme de cette réaction est :



On remarque que le Cl^\bullet est renouvelé, Cl^\bullet est un **radical**

Un **radical** (souvent appelé **radical libre**) est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe. Il se note par un point.

Ce mécanisme en chaîne se rencontre dans les groupes de réactions suivantes :

-Réactions d'oxydation.

-Réactions de combustion. Réaction de décomposition thermique.

-Réaction de polymérisation.

-Réactions photochimiques.

III.1.1-Mécanisme de la réaction en chaîne

L'espèce radicalaire commence par une étape d'initiation, la réaction se poursuit par une étape de propagation et se termine par une étape de rupture ou de terminaison.

III.1.1.1-Étape d'initiation :

C'est l'étape qui permet la formation d'un centre actif. C'est la réaction par laquelle se forment les radicaux libres à partir des réactifs de départ. Ce centre peut être obtenu par les voies suivantes :

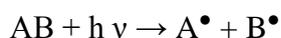
a-Effet thermique :

Il s'agit de fournir suffisamment d'énergie (la chaleur) pour que la liaison se casse.



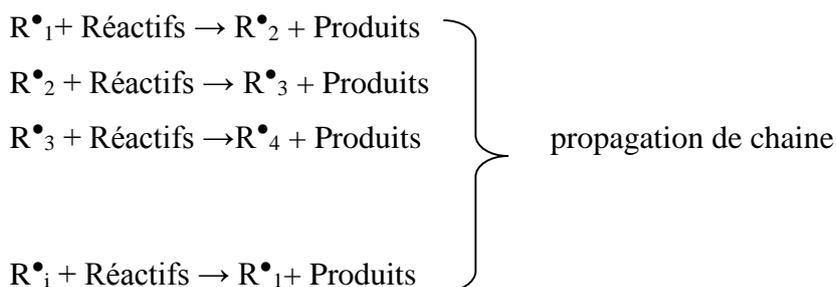
b- Effet photochimique :

La dissociation de la liaison est obtenue grâce à l'utilisation d'une radiation.



III.1.1.2- Etape de propagation de chaîne :

Au cours de cette étape se forment les produits principaux de la réaction selon le processus suivant :



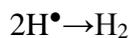
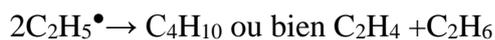
Les produits qui se forment au cours de la propagation constituent les produits principaux de la réaction.

III.1.1.3-Etape de terminaison (Rupture de chaîne) :

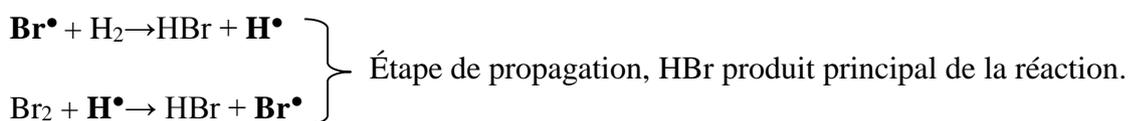
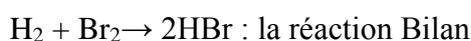
Cette étape rassemble les réactions entre espèces radicalaires et elle arrête la propagation.



Quelques exemples de l'étape de terminaison



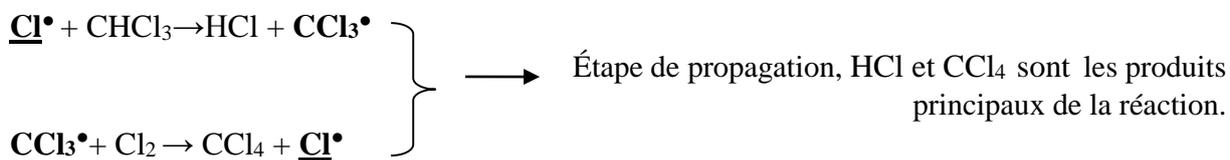
Exemple 1 : Réactions complexe en chaîne



Les radicaux Br^\bullet et H^\bullet sont des intermédiaires réactionnels.

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne sont ni des réactifs ni des produits ; ils sont des centres actifs de courtes durée de vie.

Exemple 2 :

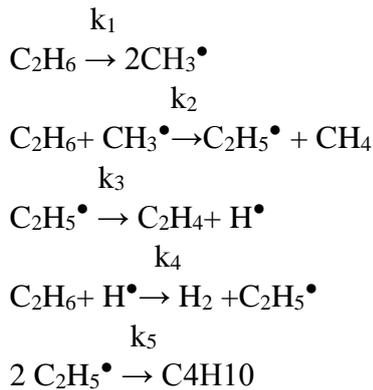


III.1.2-Cinétique d'une réaction en chaîne

III.1.2.1-Approximation de l'État Quasi-Stationnaire (A.E.Q.S)

Nous allons étudier la cinétique de la réaction suivante :





CH_3^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et H^\bullet se sont trois intermédiaires réactionnels : **A.E.Q.S**

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = 0$$

$$\diamond \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 2k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] - k_2 [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{CH}_3^\bullet] = 0 \Rightarrow [\text{CH}_3^\bullet] = 2 \frac{k_1}{k_2}$$

$$\diamond \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] - k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{H}^\bullet] = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]}$$

$$\diamond \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{CH}_3^\bullet] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] + k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{H}^\bullet] - 2k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2 = 0$$

$$= k_2 [\text{C}_2\text{H}_6] \cdot 2 \frac{k_1}{k_2} - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] + k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] \cdot \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]} - 2k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2 = 0$$

$$= 2 k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6] - 2k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2 = 0$$

$$\Rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{C}_2\text{H}_6] \right)^{1/2}$$

On revient à $[\text{H}^\bullet] = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] / k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]$

$$[\text{H}^\bullet] = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \cdot ([\text{C}_2\text{H}_6]) \right)^{1/2} / k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \left(\frac{k_3}{k_4} \right) \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{-1/2}$$

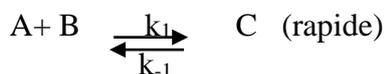
III.2- Réactions par stade (à séquence ouverte)

Leurs mécanismes fait également intervenir des espèces radicalaires actives. Cependant un centre actif consommé n'est pas régénéré.

III.2.1-Principe de l'étape déterminante :

Dans un système réactionnel comportant plusieurs étapes élémentaires, parmi les réactions intermédiaires il y a une seule étape lente on dit qu'elle est **déterminante** car elle impose sa vitesse à l'ensemble des réactions.

Exemple :



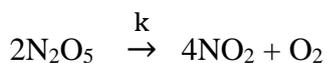
C est un intermédiaire réactionnel on lui applique le principe de l'**A.E.Q.S** ou on le nomme aussi le principe de **Bodenstein**

$$\frac{d[C]}{dt} = 0 = k_1 [A] [B] - k_{-1} [C] - k_2 [C] [D]$$

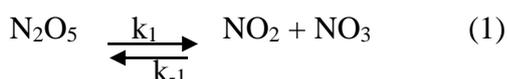
$$[C] = \frac{k_1 [A] [B]}{k_{-1} - k_2 [D]}$$

$$\text{Donc } V = \frac{k_2 [D] k_1 [A] [B]}{k_{-1} - k_2 [D]}$$

III.2.2-Exemple d'application



Le mécanisme de cette réaction est le suivant :



La vitesse est imposée par la réaction **lente** $V = k_2 [NO_3] [NO_2]$

NO_3 est un intermédiaire réactionnel l'**A.E.Q.S**

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 = k_1 [N_2O_5] - k_{-1} [NO_2] \cdot [NO_3] - k_2 [NO_2] \cdot [NO_3] = 0 \text{ D'où : } [NO_3] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{k_{-1} [NO_2] + k_2 [NO_2]}$$

$$[NO_3] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{[NO_2] (k_{-1} + k_2)}$$

Donc la vitesse $V = k_2 [NO_2] (k_1 [N_2O_5] / [NO_2] (k_{-1} + k_2))$

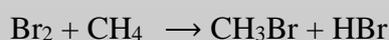
$$V = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5]$$

Soit $V = K [N_2O_5]$; avec $K = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}$

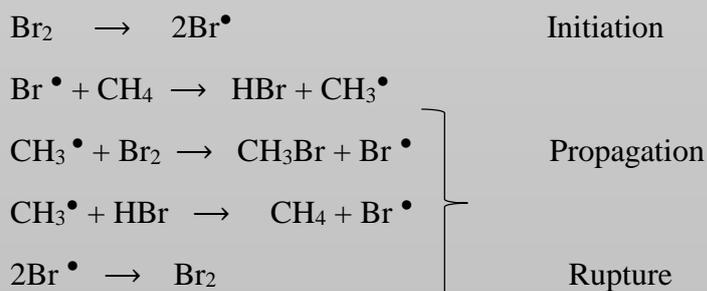
Exercices d'application

Exercice 1 :

La réaction du brome sur le méthane s'effectue selon l'équation globale suivante :



On peut l'interpréter par le mécanisme en chaînes suivant :



-Donner l'expression de la vitesse de formation de bromure de méthyle en fonction des composés stables.

Correction :

$$V = + \frac{d[CH_3Br]}{dt} = k_3 [CH_3^\bullet] \cdot [Br_2]$$

Application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire : **AEQS**

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = 0 = k_2 [Br^\bullet] [CH_4] - k_3 [CH_3^\bullet] [Br_2] - k_4 [CH_3^\bullet] [HBr] = 0 \dots (1)$$

$$\frac{d[Br^\bullet]}{dt} = 2k_1 [Br_2] - k_2 [Br^\bullet] [CH_4] + k_3 [CH_3^\bullet] [Br_2] + k_4 [CH_3^\bullet] [HBr] - 2k_5 [Br^\bullet]^2 = 0 \dots (2)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow 2k_1 [Br_2] - 2k_5 [Br^\bullet]^2 = 0$$

$$[Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2] \dots (*)$$

A partir de l'équation (1) :

$$[\text{CH}_3^\bullet] = \frac{k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \dots (3)$$

On remplace (*) dans (3)

$$[\text{CH}_3^\bullet] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

on revient à : $V = + \frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{Br}_2]$

$$= k_3 [\text{Br}_2] \left(\frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \right)$$

On obtient : $V = + \frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{CH}_4]}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}}$

Exercice 2 :

I- La vitesse de cette réaction $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ est fortement augmentée en présence de dichlore.

Le mécanisme est le suivant :



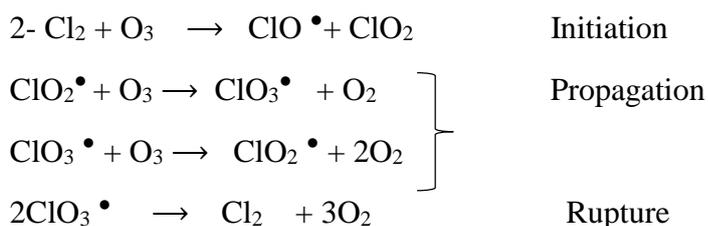
1- Donner le type de ce mécanisme

2- Nommer les différentes étapes de cette réaction

3- Exprimer $[\text{ClO}_3^\bullet]$ en fonction de $[\text{Cl}_2]$, $[\text{O}_3]$ et des k_i

Correction :

1- le type de ce mécanisme : mécanisme en chaîne ou à séquence fermé.



$$3- \frac{d[\text{ClO}_3^\bullet]}{dt} = 0 = k_2 [\text{ClO}_2^\bullet] [\text{O}_3] - k_3 [\text{ClO}_3^\bullet] [\text{O}_3] - 2k_4 [\text{ClO}_3^\bullet]^2 = 0 \dots (1)$$

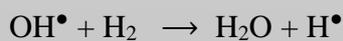
$$\frac{d[\text{ClO}_2^\bullet]}{dt} = 0 = k_1 [\text{Cl}_2] [\text{O}_3] - k_2 [\text{ClO}_2^\bullet] [\text{O}_3] + k_3 [\text{ClO}_3^\bullet] [\text{O}_3] = 0 \dots (2)$$

$$\text{On fait la somme de (1) + (2) } \Rightarrow k_1 [\text{Cl}_2] [\text{O}_3] - 2k_4 [\text{ClO}_3^\bullet]^2 = 0$$

$$\Rightarrow [\text{ClO}_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 [\text{Cl}_2] [\text{O}_3]}{2k_4}}$$

Exercice 3 :

La synthèse de l'eau à partir d'un mélange de dihydrogène et de dioxygène gazeux se fait selon les étapes suivantes



1-Appliquer la règle de A.E.Q.S sur les radicaux H^\bullet , O^\bullet , OH^\bullet

2-Montrer que la vitesse de formation de l'eau se met sous la forme :

$$V = \frac{A [\text{H}_2]^n [\text{O}_2]^m}{B + C [\text{H}_2] - D [\text{H}_2][\text{O}_2]}$$

3-Déterminer les entiers n et m et donner les expressions des coefficients A , B , C , D en fonction des constantes de vitesse k_i , avec i variant de 1 à 6.

Correction :

$$1- \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = 0 = 2k_1 [\text{H}_2] - k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}^\bullet] [\text{H}_2] + k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_5 [\text{H}^\bullet] = 0 \dots (1)$$

$$\frac{d[\text{O}^\bullet]}{dt} = 0 = k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] - k_3 [\text{O}^\bullet] [\text{H}_2] = 0 \dots (2)$$

$$\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = 0 = k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}^\bullet] [\text{H}_2] - k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_6 [\text{OH}^\bullet] = 0 \dots (3)$$

$$2-V = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2]$$

À partir de (2) on fait sortir le $[\text{O}^\bullet]$

$$k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] - k_3 [\text{O}^\bullet] [\text{H}_2] = 0 \Rightarrow [\text{O}^\bullet] = \frac{k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2]}{k_3 [\text{H}_2]} \dots (*)$$

On remplace (*) dans les deux équations (1) et (3) pour les simplifiés

$$(1) : 2k_1 [\text{H}_2] - k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] + k_3 \frac{k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2]}{k_3 [\text{H}_2]} [\text{H}_2] + k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_5 [\text{H}^\bullet] = 0$$

$$\Rightarrow 2k_1 [\text{H}_2] + k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_5 [\text{H}^\bullet] = 0 \dots (1')$$

$$(3) : k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] + k_3 \frac{k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2]}{k_3 [\text{H}_2]} [\text{H}_2] - k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_6 [\text{OH}^\bullet] = 0$$

$$\Rightarrow 2k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] - k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_6 [\text{OH}^\bullet] = 0 \dots (3')$$

$$\text{Donc on a : } 2k_1 [\text{H}_2] + k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_5 [\text{H}^\bullet] = 0 \dots (1')$$

$$\text{Et } 2k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{O}_2] - k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_6 [\text{OH}^\bullet] = 0 \dots (3')$$

De (1') on fait sortir $[\text{H}^\bullet]$:

$$[\text{H}^\bullet] = \frac{2k_1 [\text{H}_2] + k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2]}{k_5} \dots (**)$$

On remplace (**) dans (3') on trouve :

$$2k_2 \frac{2k_1 [\text{H}_2] + k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2]}{k_5} [\text{O}_2] - k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] - k_6 [\text{OH}^\bullet] = 0$$

$$[\text{OH}^\bullet] = \frac{4k_1 k_2 [\text{H}_2] [\text{O}_2]}{k_5 k_6 + k_4 k_5 [\text{H}_2] - 2k_4 k_2 [\text{H}_2] [\text{O}_2]}$$

On remplace $[\text{OH}^\bullet]$ dans l'expression de la vitesse :

$$V = k_4 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2] = k_4 \frac{4k_1 k_2 [\text{H}_2] [\text{O}_2]}{k_5 k_6 + k_4 k_5 [\text{H}_2] - 2k_4 k_2 [\text{H}_2] [\text{O}_2]} [\text{H}_2]$$

$$\Rightarrow V = \frac{4k_1 k_2 k_4 [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{k_5 k_6 + k_4 k_5 [\text{H}_2] - 2k_4 k_2 [\text{H}_2] [\text{O}_2]}$$

3-Donc :

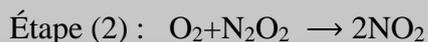
$$n = 2 ; m = 1$$

$$A = 4k_1 k_2 k_4 ; B = k_5 k_6 ; C = k_4 k_5 ; D = 2k_2 k_4$$

Exercice 4 :

On considère la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène en phase gaz.

Un mécanisme est proposé pour expliquer cette réaction



1-Que peut-on dire des étapes (1) et (-1)

2-En déduire l'équation bilan de la réaction

3-Identifier l'intermédiaire réactionnel

Correction :

1-Les étapes (1) et (-1) sont des réactions opposées ; cela correspond à un équilibre

2-l'équation bilan est : comme (1) et (-1) sont en équilibre, on n'additionne pas (-1)

Donc l'équation bilan est : $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

3- l'intermédiaire réactionnel est : N_2O_2

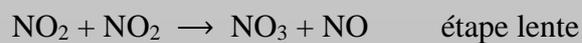
Exercice 5 :

Soit la réaction suivante :



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est : $V = k [\text{NO}_2]^2$

-Le mécanisme suivant est-il en accord avec l'expérience ?

**Correction :**

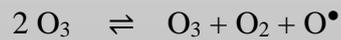
Dans ce type de réaction c'est-à-dire les réactions à séquence ouverte ou réaction par stade, la vitesse est déterminée par l'étape lente $\Rightarrow V = k [\text{NO}_2]^2$

Ce sont des réactions élémentaires \Rightarrow les ordres de réactions sont identiques aux coefficients stœchiométriques.

Exercice 6 :

En l'absence de catalyseur la réaction

$2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$ a lieu selon le mécanisme suivant :



1-S'agit-il d'un mécanisme en chaîne ?

2- appliquer à O^\bullet le principe de l'état quasi stationnaire A.E.Q.S

Correction :

1-Non ; ce n'est pas un mécanisme en chaîne par ce que Ya pas l'étape d'initiation de propagation et de rupture et l'intermédiaire réactionnel n'est pas régénérées.

$$2- \frac{d[\text{O}^\bullet]}{dt} = 0 = k_1 [\text{O}_3]^2 - k_{-1} [\text{O}^\bullet] [\text{O}_2] [\text{O}_3] - k_2 [\text{O}_3] [\text{O}^\bullet] = 0$$

$$[\text{O}^\bullet] = \frac{k_1 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2][\text{O}_3] + k_2 [\text{O}_3]} \Rightarrow [\text{O}^\bullet] = \frac{k_1 [\text{O}_3]}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2}$$

CHAPITRE V

CINÉTIQUE ÉLÉMENTAIRE

I- Introduction :

Il est admis que deux individus chimiques A et B susceptibles de réagir pour donner le produit C ($A + B \rightarrow C$) doivent posséder intimement la possibilité de réagir. Cependant A et B ne réagissent ensemble que si on les met en présence.

Le processus qui aboutit à C ne peut avoir lieu que si A et B sont assez rapprochés pour réagir physiquement et chimiquement.

II-Influence de la température sur la vitesse des réactions :

Au niveau microscopique, une transformation chimique résulte des chocs efficaces (énergie suffisante pour rompre les liaisons chimiques) entre réactifs. Mais certains chocs sont sans conséquence chimique. L'augmentation de la température se traduit au niveau microscopique par l'augmentation de l'agitation moléculaire. Il y a donc une augmentation de l'énergie cinétique des réactifs. Les chocs sont plus énergétiques et surtout plus fréquents. Expérimentalement on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température, la dépendance de la vitesse vis-à-vis de la température se trouve dans l'expression suivante :

II.1-Loi d'ARRHENIUS :

En 1889, le chimiste Arrhenius met en évidence la relation mathématique reliant k et la température. Cette relation a pour modèle :

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

Avec

k : constante de vitesse,

A: facteur d'ARRHENIUS

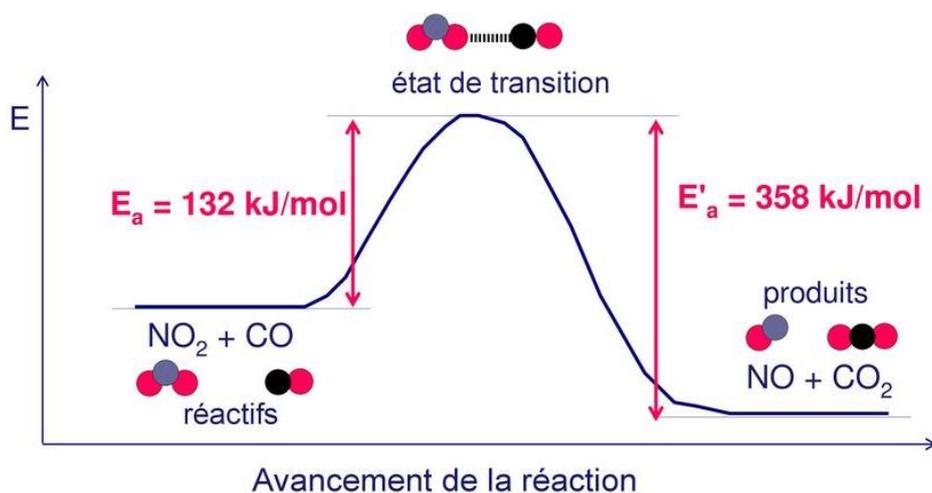
Ea : énergie d'activation en kJ/mol

R : constante des gaz parfaits ; $8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T : température en K

II.2- Définition de l'énergie d'activation Ea :

L'énergie d'activation est une barrière énergétique que doivent franchir les réactifs afin que leurs structures se modifient et se transforment en produits.



L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé **complexe activé**, c'est un état de transition instable et de durée de vie très courte.

Si on fait rentrer le \ln sur la loi d'ARRHENIUS on trouve :

$$\ln K = \ln A - E_a/RT$$

Si on trace $\ln k$ en fonction de $(1/T)$ on obtient une droite de pente $-E_a/R$

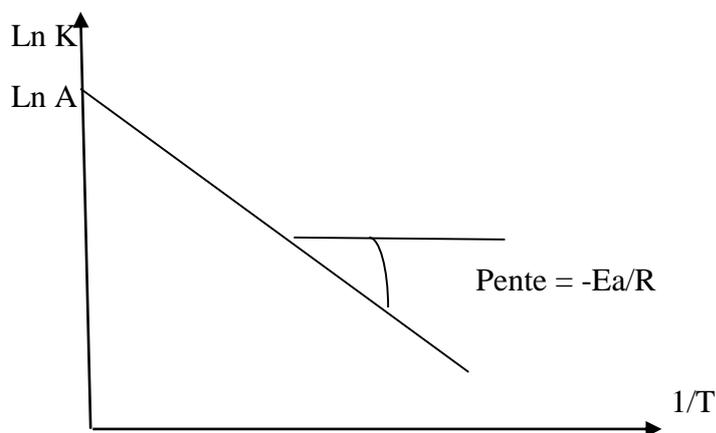


Figure 9 : Détermination de l'énergie d'activation.

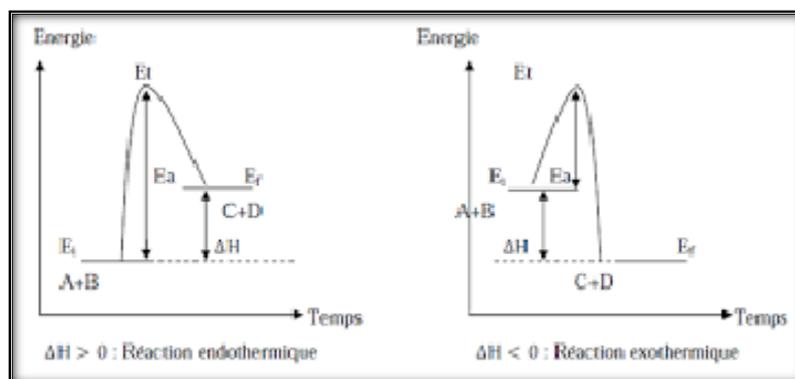


Figure 10 : Profil énergétique des réactions endothermiques et exothermiques

III- Théorie des collisions moléculaires :

Cette théorie est basée sur un certains nombres d'hypothèses. On suppose que la transformation chimique ne peut avoir lieu que par rencontre (collision ou choc) des réactifs.

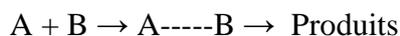
Aussi l'idée est de calculer le nombre de collisions par unité de temps et par unité de volume entre deux réactifs. Ensuite ce nombre est comparé au nombre de molécules réellement transformées par unité de temps et par unité de volume (c'est à dire la vitesse de réaction est exprimée dans les même unités).

Pour faire ce calcul théorique, on considère les hypothèses suivantes :

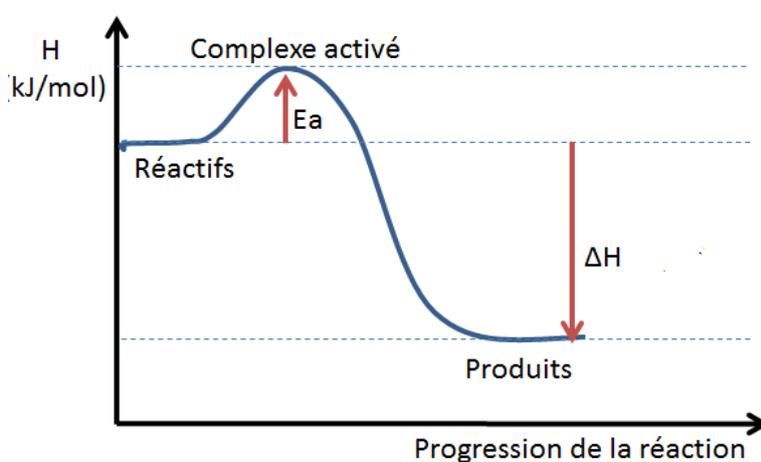
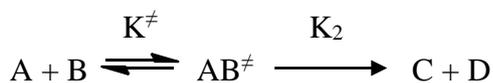
- Les espèces chimiques sont assimilées à des sphères indéformables ;
- Elles sont indépendantes les unes des autres (elles possèdent un comportement gazeux).

IV-Théorie du complexe activé :

La théorie dite du "complexe activé" a été développé principalement par Eyring et Polany dans les années 1930. Pour qu'une transformation se produise, il faut que les molécules entrent en contact. En effet les molécules qui réagissent atteignent un niveau d'énergie qui donne un agrégat (assemblage de particules) qui peut évoluer en donnant les produits de la réaction.



Autrement dit pour qu'A réagie avec B pour donner C+D (produit), il passe d'abord par un état transitoire appelé **complexe activé** ou **état de transition** AB^\ddagger



Exercices d'application

Exercice 1 :

La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation :



1) Déterminer graphiquement l'énergie d'activation de la réaction

T(K)	600	650	700	750	800
K (mol ⁻¹ .L.K ⁻¹)	0,028	0,22	1,3	6	23

2) Calculer la constante de vitesse de la réaction à 685K

Correction :

1- Nous avons la loi d'ARRHENIUS

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

T(K)	K (mol ⁻¹ .L.K ⁻¹)	$\frac{1}{T}$ (K ⁻¹)	$\ln k$
600	0,028	0,00166667	-3,57
650	0,22	0,0015384	-1,51
700	1,3	0,0014285	0,26
750	6	0,0013333	1,79
800	23	0,00125	3,13

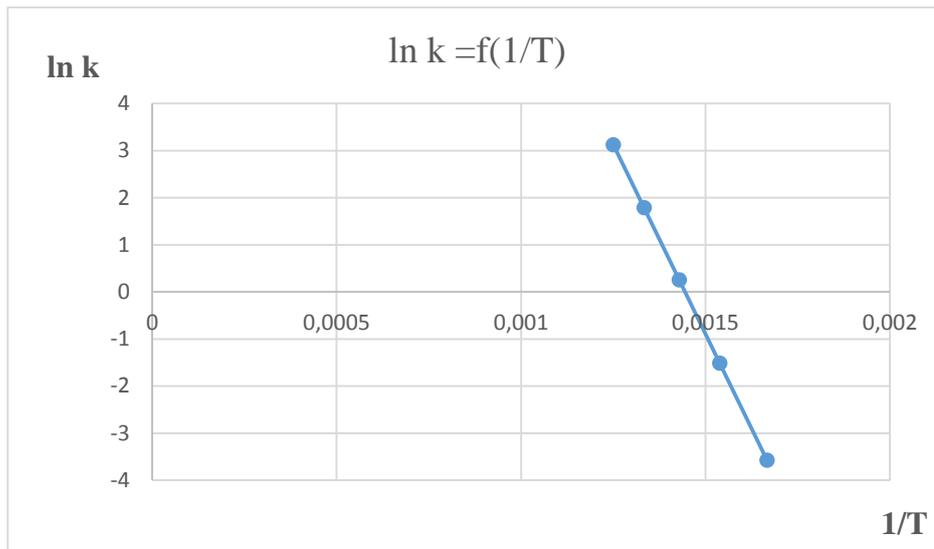


Figure 11 : graphique de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$

$$\tan \alpha = -16108 = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = \frac{133922\text{J}}{\text{mol}} \approx 134 \text{ KJ/mol}$$

2- Calcul de la constante de vitesse à 685 K

$$\text{On reprend la relation : } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln 23,27 - \left(\frac{-16108}{685}\right)$$

$$\Rightarrow \ln k = -0,244 \Rightarrow k = 0,78 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 2 :

La réaction de $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ est d'ordre 1.

On mesure k pour différentes température T :

T (K)	298	308	328	338
k (s ⁻¹)	1,72 . 10 ⁻⁵	6,65 . 10 ⁻⁵	75 . 10 ⁻⁵	240 . 10 ⁻⁵

Calculer l'énergie d'activation E_a graphiquement et le facteur d'Arrhenius A

Correction :

$$\text{On a } k = A \cdot e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

ln k	-10,97	-9,62	-7,20	-6,03
$\frac{1}{T}$	0,0036	0,00325	0,00305	0,00259

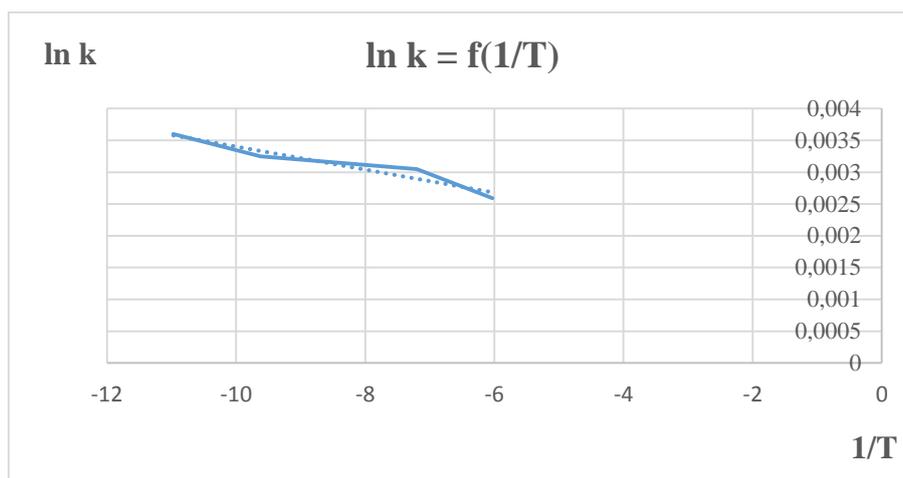


Figure 12 : graphique de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ $\tan \alpha = -12,4 \cdot 10^3 = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -R \cdot \text{tg} \alpha = (-8,32)(-12,4 \cdot 10^3)$

$$\Rightarrow E_a = 1,03 \cdot 10^5 \text{ J/mol} \approx 103 \text{ KJ/mol}$$

$$A = 3,98 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-1}$$

Exercice 3 :

Soit la réaction suivante :



-Trouver l'énergie d'activation E_a de cette réaction à l'aide des données suivantes :

Température (K)	k (s^{-1})
800	$2,7 \cdot 10^{-4}$
825	$4,9 \cdot 10^{-4}$
850	$8,6 \cdot 10^{-4}$
875	$14,3 \cdot 10^{-4}$
900	$23,4 \cdot 10^{-4}$
925	$37,2 \cdot 10^{-4}$

Correction :

On utilise la même loi : $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Et on trace le graphe de $\ln k$ en fonction de $1/T$

Ln k	0,000099	0,0001589	0,000215	0,000266	0,000315	0,000361
1/T	0,00125	0,0012	0,0011	0,00114	0,0011	0,0010

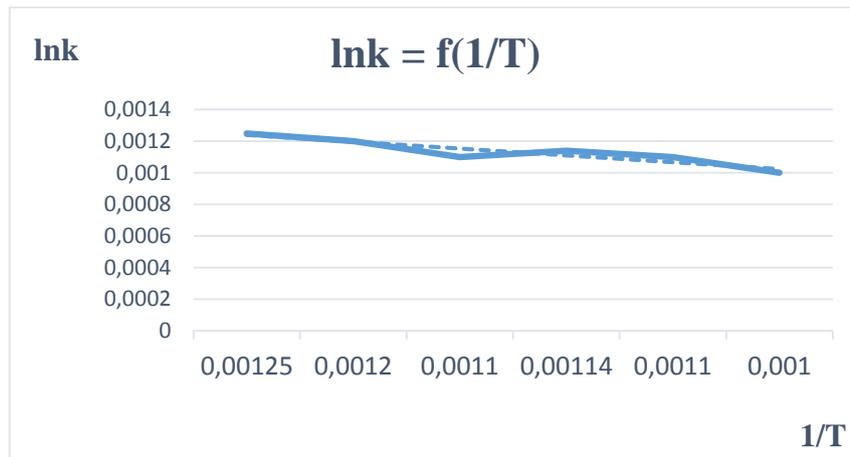


Figure 13 : graphique de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$

D'après le graphe on trouve : $\tan \alpha = -15507 = -\frac{E_a}{R} = 128925 \text{ J/mol}$

$$\approx E_a = 129 \text{ KJ/mol}$$

CHAPITRE VI

CHIMIE CINÉTIQUE HÉTÉROGÈNE

I-Introduction :

Le phénomène d'adsorption était utilisé depuis très longtemps dans la vie pratique, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification d'eau.

II-Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène au cours duquel une substance s'accumule dans le voisinage d'une interface (gaz-solide, gaz-liquide, solide-liquide, liquide-liquide). Dans le cas de notre étude, il s'agit de la fixation des molécules gazeuses sur la surface d'un solide.

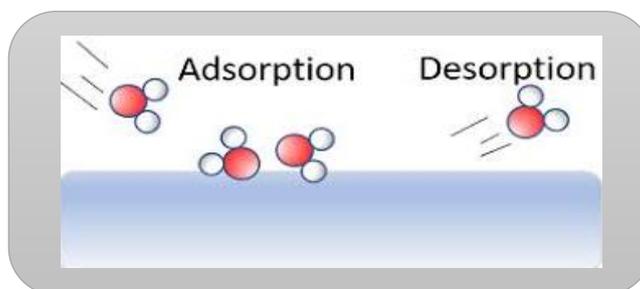
Le solide sur lequel se produit l'adsorption est appelé **l'adsorbant** et le gaz qui s'adsorbe est **l'adsorbat**.

Ce phénomène ne doit pas être confondu avec **l'absorption** dans lequel le composant d'une solution solide est absorbé dans le volume d'une autre phase liquide ou solide.



Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la **désorption**. Le terme « adsorption » fut utilisé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser.



-Phénomène d'adsorption et de désorption-

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

II.1- L'adsorption physique ou physisorption :

Met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température.

II.2- L'adsorption chimique ou chimisorption :

Met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible).

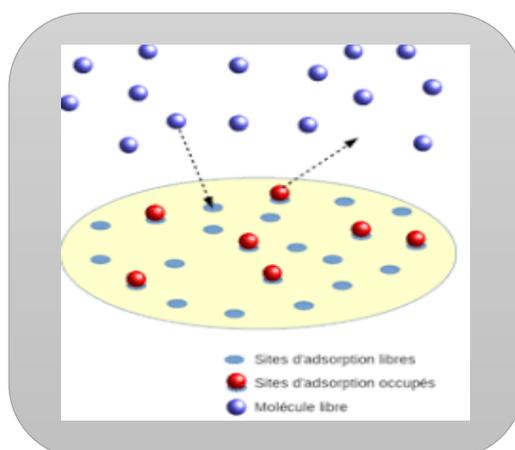
III-Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée.

III.1-Isothermes de Langmuir :

Le modèle de Langmuir a pour objectif de décrire de façon simple la formation d'une **monocouche** d'un adsorbat que l'on notera **A** sur une surface. Ce modèle considère que la surface comporte des sites d'adsorption notés **S** qui sont tous identiques, et que l'adsorbat est présent en phase gazeuse sous la forme d'un gaz parfait. Deux phénomènes peuvent se produire :

- une molécule d'adsorbat présente dans la phase gazeuse peut venir s'adsorber sur un site disponible de la surface ;
- une molécule adsorbée à la surface peut se désorber pour repartir dans la phase gazeuse, ce qui crée un site disponible.



Le modèle de Langmuir peut être considéré comme un l'équilibre entre l'adsorption et la désorption de molécules A pour calculer la proportion de sites occupés θ_A . On montre que pour une température donnée, cette grandeur est liée à la concentration en A dans le cas d'un gaz on utilise plutôt la pression partielle P_A)

$$\theta_A = \left(\frac{K_{eq} P_A}{1 + K_{eq}} \right) P_A$$

θ_A : site occupée

P_A : pression partielle

K_{eq} : constante de l'interaction entre A et la surface.

Et on a
$$\theta_A = \frac{V_{ads}}{V_{mono}}$$

$$V_{ads} = \left(\frac{V_{mono} K_{eq} P_A}{1 + K_{eq}} \right) P_A$$

V_{mono} : correspond au volume d'une monocouche de A

Pour obtenir les paramètres V_{mono} et K_{eq} , on inverse cette équation

$$\frac{1}{V_{ads}} = \frac{1}{V_{mono} \cdot K_{eq}} \left(\frac{1}{P_A} \right) + \frac{1}{V_{mono}} \quad \text{Isothermes de Langmuir}$$

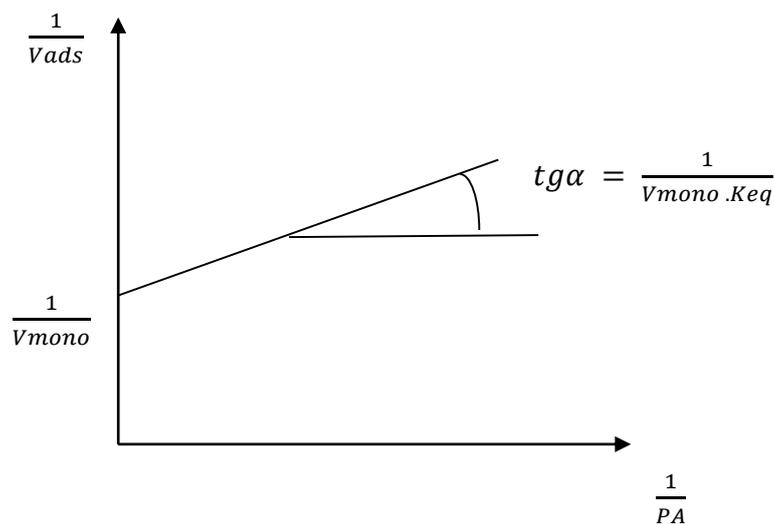
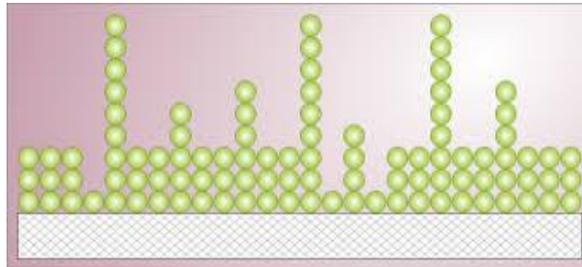


Figure 14 : graphique de $\frac{1}{V_{ads}}$ en fonction de $\frac{1}{P_A}$ (Isothermes de Langmuir)

III.2-Isothermes de B.E.T :

Brunauer, Emmett et Teller ont étudié l'isotherme pour une adsorption multicouche. Le principe est d'appliquer la méthode de Langmuir à chacune des couches de molécules adsorbées aboutissant à



L'équation suivante :

L'équation B.E.T est :

$$V_{\text{ads}} = \frac{V_m \cdot c \cdot P}{(P_0 - P)} \left[\left(1 + \frac{P}{P_0} (c - 1) \right) \right]$$

Avec :

V_{ads} : volume adsorbé

V_m : Volume adsorbé de la monocouche

c : constante caractéristique de B.E.T

P_0 : pression atmosphérique

On peut écrire aussi :

$$\frac{P}{(P_0 - P) V_{\text{ads}}} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{(c-1)}{c \cdot V_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Isothermes de B.E.T}$$

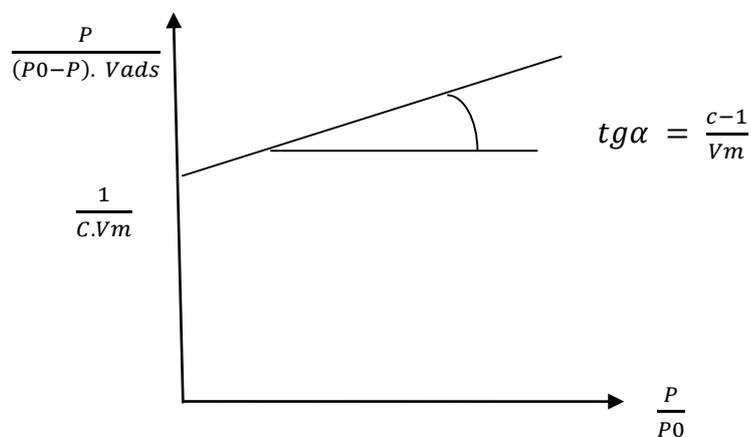


Figure 15 : graphique de $\frac{P}{(P_0 - P) \cdot V_{\text{ads}}}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ (Isothermes de B.E.T)

III.3-Isothermes de Freundlich :

Freundlich a donné une expression représentant la variation isotherme de l'adsorption d'une quantité de gaz adsorbée par unité de masse d'adsorbant solide avec pression. Cette équation est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption de Freundlich ou d'équation d'adsorption de Freundlich. Il est consacré pour les phases liquides.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par les équations :

$$\frac{x}{m} = K \cdot P^{\frac{1}{n}}$$

D'où : **$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln P$** Isothermes de Freundlich

Avec

x : masse de l'adsorbat

m : masse de l'adsorbant

P : Pression

K et n sont des constantes

Ou encore

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

Avec

C : concentration

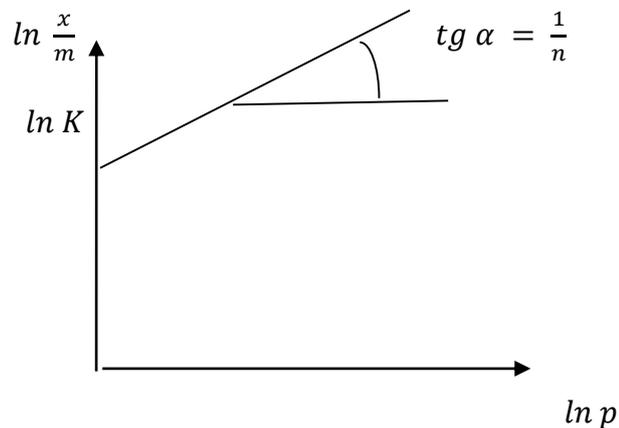


Figure 16 : graphique de $\ln \frac{x}{m}$ en fonction de $\ln p$ (Isothermes de Freundlich)

Selon la valeur de n, on distingue les différents cas suivants :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible.

Exercices d'application

Exercice 1 :

Le volume d'azote adsorbé V_{ads} évolue de la manière suivante en fonction de la pression partielle P_{N_2} d'azote :

V_{ads} (cm ³)	2,45	4,41	5,58	7,13	8,22
P_{N_2} (Torr)	112	217	289	396	478

1-Montrer que ces résultats vérifient l'isotherme de Langmuir

2-Calculer les constantes correspondantes.

Correction :

1- pour montrer que ces résultats vérifient l'isotherme de Langmuir il faudrait dessiner

le graphe : $\frac{1}{V_{ads}} = f\left(\frac{1}{P_{N_2}}\right)$ car l'équation de Langmuir est :

$$\frac{1}{V_{ads}} = \frac{1}{V_{mono} \cdot K_{eq}} \left(\frac{1}{P_A} \right) + \frac{1}{V_{mono}}$$

$\frac{1}{V_{ads}}$	0,408	0,226	0,179	0,140	0,121
$\frac{1}{P_{N_2}}$	0,0089	0,0046	0,0034	0,0025	0,0020

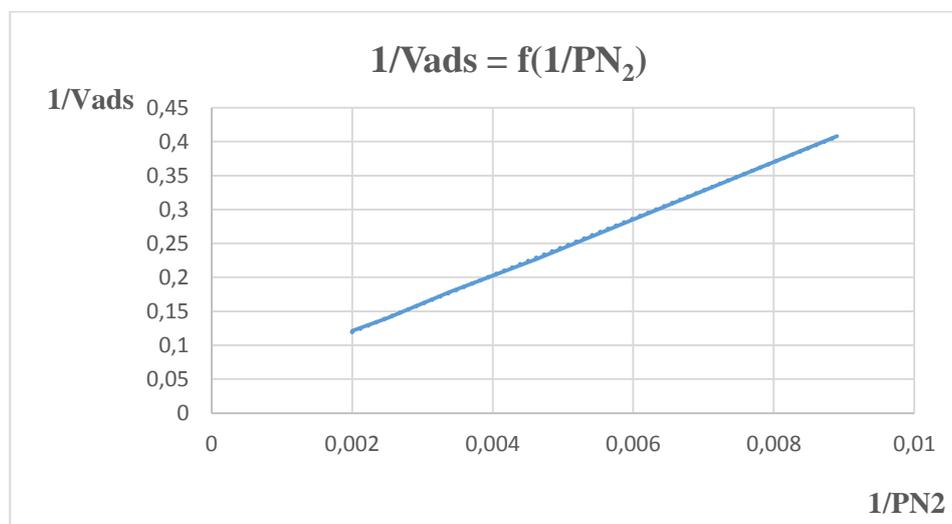


Figure 17 : graphique de $\frac{1}{V_{ads}}$ en fonction de $\frac{1}{P_{N_2}}$ (Isothermes de Langmuir)

Le graphique de $\frac{1}{v_{ads}}$ en fonction de $\left(\frac{1}{P_{N_2}}\right)$ à donner une droite donc effectivement ces résultats sont en accord avec une l'isotherme de Langmuir

2-si on fait prolonger la droite jusqu'à l'axe y ; on peut retrouver la valeur de V_m

A partir du graphe : $\frac{1}{v_m} = 0,35 \cdot 10^{-1} \text{cm}^3 \Rightarrow V_m = 28,57 \text{cm}^3$

Maintenant $\frac{1}{K \cdot V_m} = \tan \alpha = 0,42 \cdot 10^2 \Rightarrow K = 0,00083 \text{ torr}$

Exercice 2 :

Le Volume d'azote physiquement adsorbé évolue de manière suivante en fonction de la pression partielle P_{N_2} d'azote, la pression $P_0 = 783,8 \text{ torr}$

V (cm³)	0,891.10⁻⁴	0,96.10⁻⁴	1,01.10⁻⁴	1,22.10⁻⁴	1,34.10⁻⁴	1,52.10⁻⁴	1,75.10⁻⁴	1,95.10⁻⁴
P_{N2} (torr)	41	76,4	117	175	234	306	349,5	385,5

- 1- Tracer la courbe de $P/(P_0-P)V = f(P/P_0)$
- 2- De quelle isotherme s'agit-il ?
- 3- Déterminer les constantes C et V_m graphiquement

Correction :

$\frac{P}{P_0}$	5,23.10⁻²	9,74.10⁻²	14,9.10⁻²	22,3.10⁻²	29,8.10⁻²	39.10⁻²	44,5.10⁻²	49.10⁻²
$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	6,19.10 ²	11,25.10 ²	17,37.10 ²	23,56.10 ²	31,76.10 ²	41,13.10 ²	44,98.10 ²	49,69.10 ²

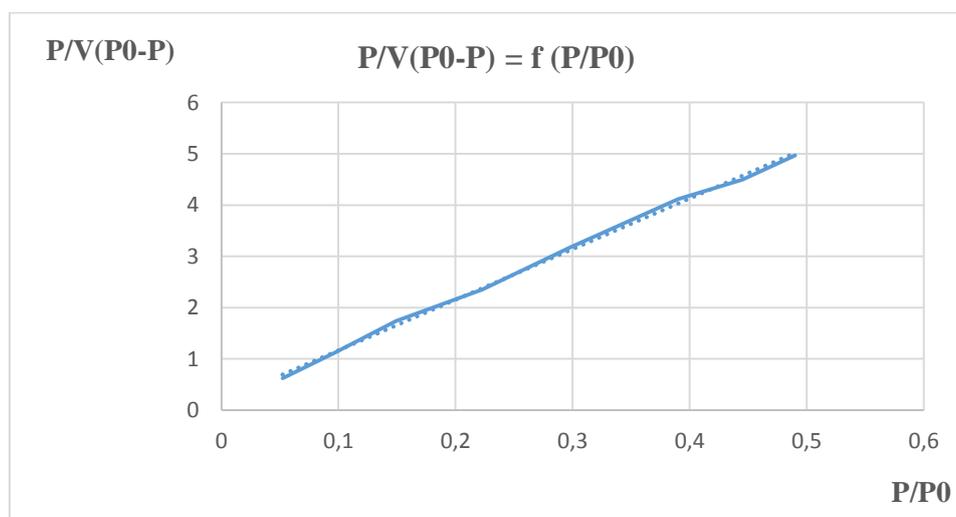


Figure 18 : graphique de $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$

2-le graphique de P/V (P_0-P) en fonction de P/P_0 a donné une droite donc il s'agit de l'isotherme de B.E.T :

$$\frac{P}{(P_0-P) V_{ads}} = \frac{1}{c.V_m} + \frac{(c-1)}{c.V_m} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

D'après le graphique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{cV_m} = 1,25 \cdot 10^2 = 125 \\ \frac{c-1}{cV_m} = 10^4 \Rightarrow c = 81 \Rightarrow V_m = 9,87 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \end{array} \right.$$

Exercice 3 :

Freundlich a montré que, dans certaines conditions, l'adsorption d'un soluté sur un solide dispersé dans une solution est gouvernée par la loi

$$Y = K \cdot C^{1/n}$$

Avec Y = masse de l'adsorbant par gramme d'adsorbant

Dans le cas de l'adsorption de l'acétone par du charbon, on obtient les valeurs suivantes :

Y(x/m)	0,205.10³	0,618.10³	1,075.10³	1,50.10³	2,08.10³	2,88.10³
C (mol/l)	2,34.10 ³	14,65.10 ³	41,03.10 ³	88,62.10 ³	177,69.10 ³	268,97.10 ³

-Évaluer dans ce cas les valeurs de k et de n de l'équation de Freundlich.

Correction :

L'équation de Freundlich est :

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad \text{Et nous avons} \quad \frac{x}{m} = Y$$

Donc L'équation de Freundlich devient :

$$Y = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \Rightarrow \ln Y = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$$

On trace le graphique de $\ln Y$ en fonction de $\ln C$

Ln Y	-1584,7	-481,26	72,32	405,46	732,36	1057,79
Ln C	850,15	2684,44	3714,30	4484,35	5180,04	5594,59

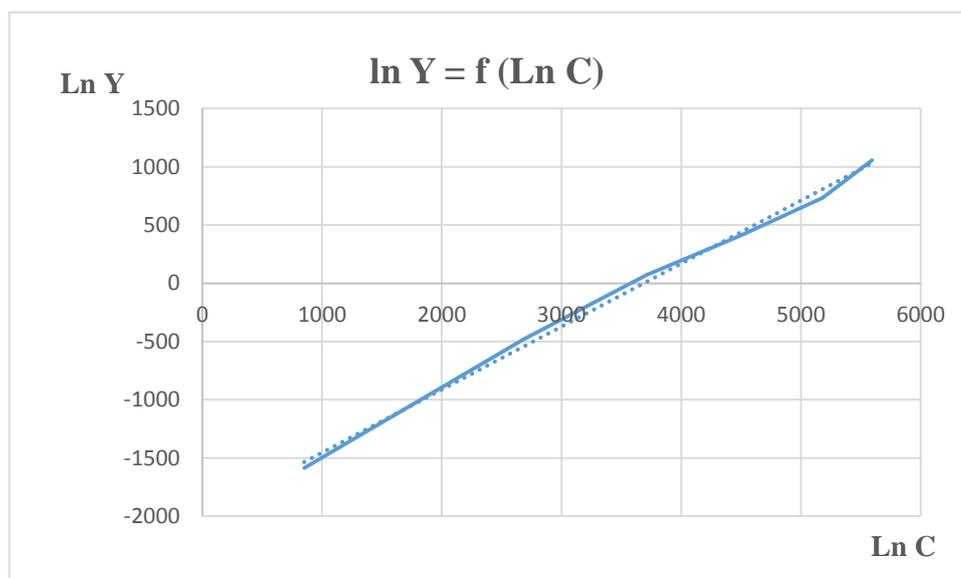


Figure 19 : graphique de **$\ln Y$** en fonction de **$\ln C$**

Le graphique de $\ln Y$ en fonction de $\ln C$ à donner une droite d'origine

$$\ln K = 1,2072 \Rightarrow K = 3,34$$

$$\tan \alpha = \frac{1}{n} = 0,5382 \Rightarrow n = 1,85$$

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] C. Vanhaverbeke, Cours Cinétique Chimique, Grenoble, 2011-2012
- [2] D.Malka, cours CH₅ Cinétique chimique homogène, 2019-2020.
- [3] J. Mesplède, Chimie PTSI les nouveaux précis Bréal, ISBN : 2 7495 0234 9, 2003
- [4] F. K. Ayevide. Mémoire caractérisation des matériaux adsorbants pour le Stockage de l'hydrogène, 2015
- [5] F. Cailliez, Cours de chimie générale, LCP UMR 8000, Université Paris-Sud
- [6] R. Bebain et M. Destrian, Introduction à la cinétique chimique, Dunod. 1967.