

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes & Informatique

Département de CHIMIE

Domaine : Science de la matière

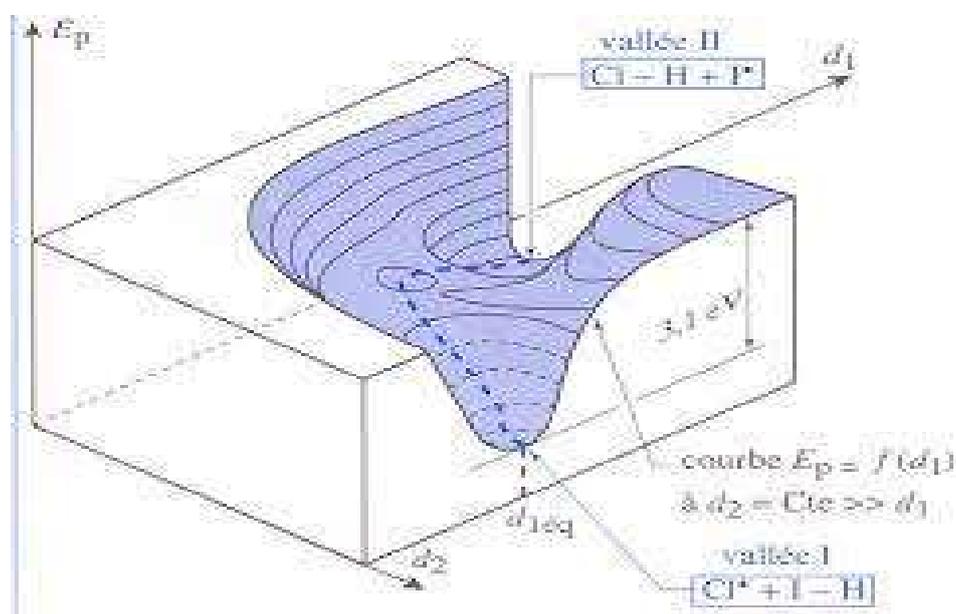
Filière : Chimie

Spécialité : Chimie physique



COURS ET EXERCICES

CINETIQUE ET CATALYSE CHIMIQUE



Enseignant : Dr SADOU Mohammed

2023/2024

TABLE E MATIERE

| | | |
|--|---------------------------------------|----------|
| Chapitre I : | Vitesse des Réactions | 5 |
| I-1. Introduction | | 5 |
| I-2. Définition et détermination de la vitesse | | 5 |
| I-2.a. Vitesse moyenne de réaction V_m | | 6 |
| I-2.b. Vitesse instantanée V_i | | 6 |
| I-2.c. Vitesse globale de la réaction V_R | | 7 |
| I-3. Ordre d'une réaction : | | 8 |
| I-4. Molécularité..... | | 8 |
| I-5. Règle de Van't Hoff | | 8 |
| Chapitre II : | Réactions d'ordre Simple | 9 |
| II-1. Introduction | | 9 |
| II-2. Relation concentration/temps : Equation Cinétique..... | | 9 |
| II-2.1. Réaction d'ordre zéro ($\alpha = 0$) | | 9 |
| II-2.2. Réaction d'ordre 1($\alpha = 1$) | | 11 |
| II-2.3. Réaction d'ordre 2($\alpha = 2$) | | 12 |
| II.3. Influence de la pression : | | 13 |
| II-4. Méthodes de détermination de l'ordre | | 14 |
| II-4.a. Détermination de l'ordre par intégration | | 14 |
| II-4.a.1. Méthode graphique | | 14 |
| II-4.a.2. Méthode du calcul..... | | 14 |
| II-4.b. Méthode du temps de demi-réaction..... | | 14 |
| II-4.c. Méthode d'isolement d'Ostwald : Dégénérescence de l'ordre d'une réaction . | | 15 |
| II-4.d. Méthode différentielle de VAN'T HOFF | | 15 |

| | | |
|---|---|-----------|
| Chapitre III : | Réactions Composées..... | 16 |
| III-1. Introduction..... | | 16 |
| III-2. Réactions opposées..... | | 16 |
| III-2.a. Réaction opposée d'ordre 1 (1/A et 1/B)..... | | 17 |
| III-2.b. Réaction opposée d'ordre 2 (2/A et 2/B)..... | | 18 |
| III-3. Les réactions parallèles..... | | 19 |
| III-3.1. Les réactions jumelles..... | | 19 |
| III-3.2. Les réactions compétitives (concurrentes)..... | | 21 |
| III-4. Les réactions successives ou consécutives..... | | 23 |
| III-4.1. Réactions successives d'ordre 1..... | | 23 |
| III-5. Mécanisme des Réactions Complexes..... | | 25 |
| III-5.1. Réactions en chaîne (séquences fermée)..... | | 25 |
| III-5.2. Réactions par stade (séquences ouverte)..... | | 27 |
| Chapitre IV : | Théorie de l'acte élémentaire..... | 28 |
| IV.1. Loi d'Arrhenius(1881) :..... | | 28 |
| IV.2. Théorie des collisions..... | | 29 |
| IV.2.1. La fréquence de collision..... | | 29 |
| IV.2.2. Chocs efficaces..... | | 30 |
| IV.2.3. Réaction monomoléculaire :..... | | 30 |
| Chapitre V | Introduction sur la Catalyse..... | 34 |
| V.1. Généralité..... | | 34 |
| V.2. Catalyse homogène..... | | 35 |
| V.3. Propriétés d'un catalyseur..... | | 35 |
| a). Catalyse acido-basique..... | | 36 |
| b). Catalyse redox..... | | 36 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| EXERCICES D'APPLICATIONS | 37 |
| Série de TD N°1 | 37 |
| Corrigé série N°1 | 39 |
| Série de TD N° 2..... | 41 |
| Série de TD N° 3..... | 42 |
| Corrigé série N°3 | 44 |
| REFERENCES: | 46 |

1-1. Introduction

- La notion de cinétique chimique fut introduite pour la première fois par les travaux de Wenzel au XVIII siècle, après avoir étudié la corrosion des métaux par les acides. Par la suite Wilhelmy met en évidence la proportionnalité entre les vitesses de réaction et les concentrations des réactifs dans l'inversion du saccharose par les acides.
- La cinétique chimique est une branche de la chimie qui s'intéresse à l'étude de l'évolution temporelle (au cours du temps) d'un système chimique.

1-2. Définition et détermination de la vitesse

La **vitesse** d'une réaction chimique V est le rapport entre la variation de concentration et le temps:

$$V = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

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

- La variation de concentration du réactif, $[A] - [A]_0 < 0$, le réactif disparaît.
- La variation de concentration du produit, $[B] - [B]_0 > 0$, le produit apparaît.

Il est clair donc que :

$$V = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Remarque

- La vitesse de réaction est toujours positive.
- Unité de la vitesse : mole / unité de temps.

I-2.a. Vitesse moyenne de réaction V_m

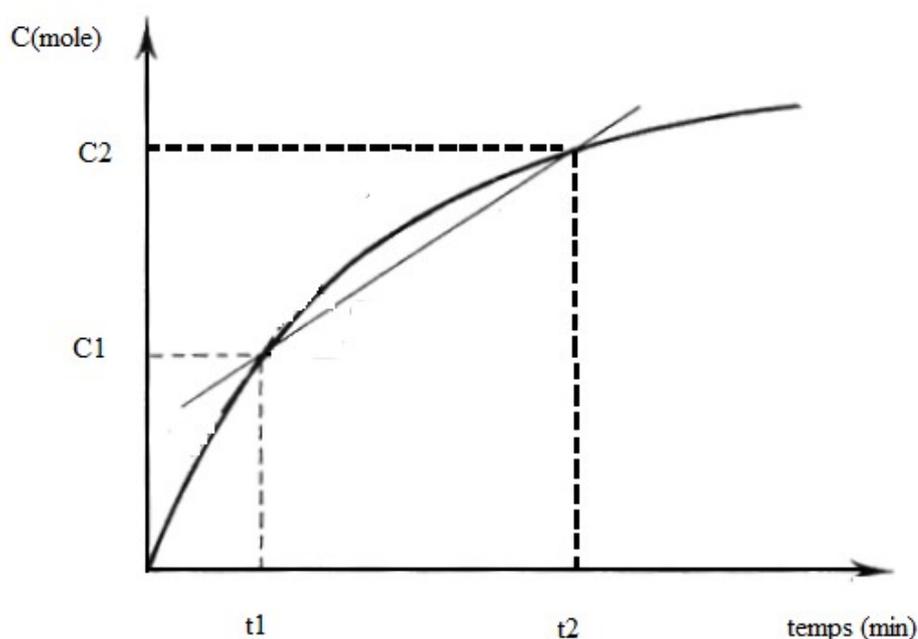
On appelle vitesse moyenne une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.

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

On suit à température constante, la formation de B au cours du temps : $C(B) = f(t)$.

La vitesse moyenne V_m de formation de B entre t_1 et t_2 est donnée comme suit :

$$V_m = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$



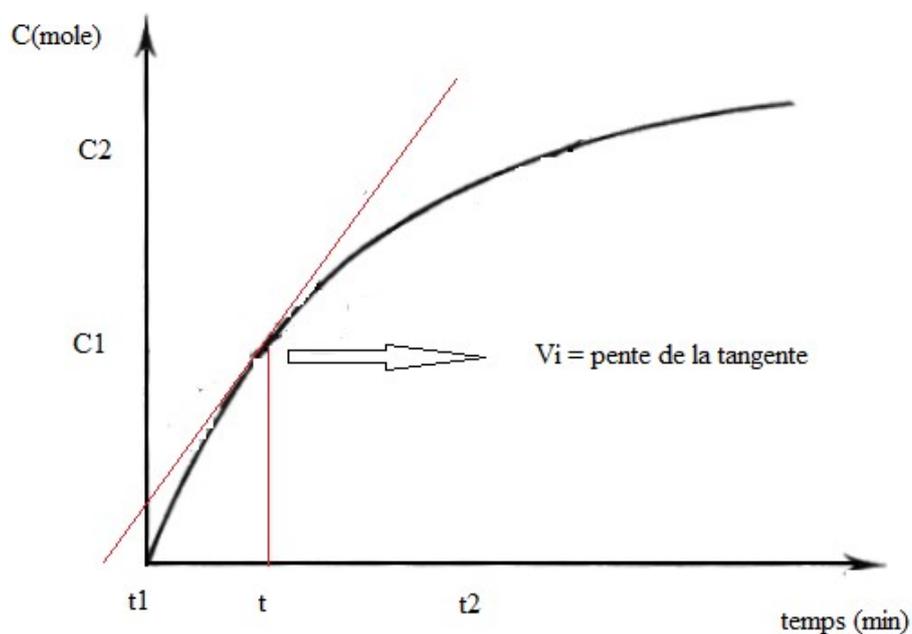
I-2.b. Vitesse instantanée V_i

Cette grandeur donne l'information sur l'évolution de la réaction chimique à chaque instant (t). Soit la réaction : $a A \longrightarrow b B$

$$V_{i(f)} = \frac{dB}{dt} \quad \text{Vitesse de formation de } B$$

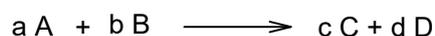
$$V_{i(d)} = -\frac{dA}{dt} \quad \text{Vitesse de disparition de } A$$

La vitesse instantanée V_i peut-être obtenue graphiquement. Elle est égale à la pente de la tangente à la courbe au point de l'abscisse t .



I-2.c. Vitesse globale de la réaction V_R

Soit la réaction :



- Pour chaque réactif et produit on a :

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt}, \quad V_B = -\frac{d[B]}{dt}, \quad V_C = \frac{d[C]}{dt}, \quad V_D = \frac{d[D]}{dt}$$

La vitesse globale est :

$$V_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

1-3. Ordre d'une réaction :

Influence de la concentration sur la vitesse de la réaction (loi de Vant'Hoff).

L'ordre d'une réaction est le nombre de molécules de réactifs intervenant dans la vitesse de réaction. Les mesures expérimentales ont montrées que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs.



L'expression de la vitesse est donnée comme suit : $V = K[A]^\alpha[B]^\beta$

α : Ordre partiel par rapport à A.

β : Ordre partiel par rapport à B.

$n = \alpha + \beta$ Ordre global de la réaction.

K : la constante de vitesse.

Remarque : Unité de la constante (K)

$$K = \frac{V}{[A]^\alpha[B]^\beta} \quad \text{donc : } K : \text{mol}^{1-n} \cdot \text{l}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

si : $n = 0$: $K : \text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$

- $n = 1$: $K : \text{s}^{-1}$

1-4. Molécularité

La molécularité représente le nombre de particules qui participent effectivement à la réaction chimique. En effet, in ne faut pas confondre la molécularité avec l'ordre de la réaction, sauf en cas d'une réaction élémentaire (molécularité = ordre globale).

1-5. Règle de Van't Hoff

Pour une réaction élémentaire, les ordres partiels ne sont que les coefficients stœchiométriques et l'ordre global est égal à leur somme.

II-1. Introduction

Comme nous l'avons mentionnés dans le chapitre I, la cinétique chimique s'intéresse à l'étude de la vitesse des réactions chimiques, cette dernière dépend de plusieurs paramètres, dont notamment :

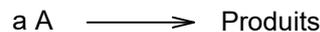
- La concentration s des réactifs.
- La température.
- Le solvant.
- Le catalyseur.

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude de l'effet de la concentration sur la vitesse.

II-2. Relation concentration/temps : Equation Cinétique.II-2.1. Réaction d'ordre zéro ($\alpha = 0$)

La vitesse possède un ordre $\alpha = 0$ par rapport à A.

Soit la réaction :



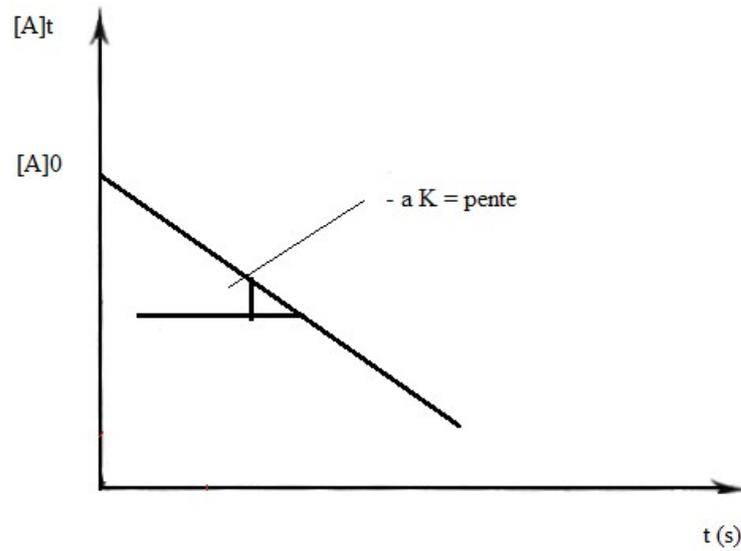
L'équation cinétique :

$$V_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]^\alpha = K[A]^0 = K$$

Après intégration : $[A]_t - [A]_0 = - a k t$

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

Pour montrer qu'une réaction est d'ordre zéro, il suffira de tracer $[A]_t = f(t)$ et vérifier que l'on obtient une droite.



$[A]_t$ varie linéairement avec le temps.

$[A]_0$: l'ordonnée à l'origine .

La pente = $-ak$.

Remarque :

Ordre zéro la vitesse ne dépend pas de la concentration et K en $\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction représente le temps au bout duquel :

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$$

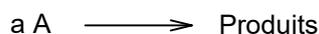
D'où :

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

Pour une réaction d'ordre zéro, le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale $[A]_0$.

II-2.2. Réaction d'ordre 1 ($\alpha = 1$)

Soit la réaction :



L'équation cinétique :

$$V_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -akt$$

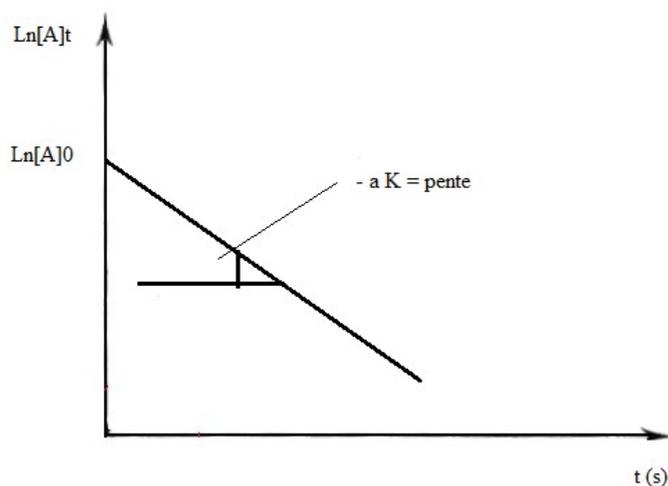
Après intégration :

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

D'où :

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

Pour montrer qu'une réaction est d'ordre 1, il suffira de tracer $\text{Ln}[A]_t = f(t)$ et vérifier que l'on obtient une droite.



$\text{Ln}[A]_t$ varie linéairement avec t .

$\text{Ln}[A]_0$: ordonnée à l'origine et la pente = $-ak$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

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

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$.

Remarque : K en s^{-1}

II-2.3. Réaction d'ordre 2 ($\alpha = 2$)

a- Cas d'un système comportant un seul réactif.

Soit la réaction : $a A \longrightarrow$ Produits

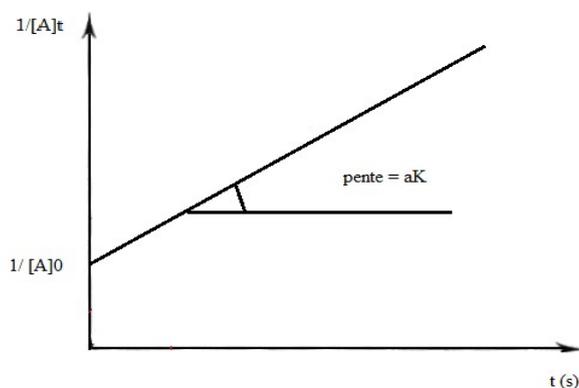
L'équation cinétique : $V_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]^2$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]^2$$

Après intégration : $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = aKt$

D'où : $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + aKt$

Pour montrer qu'une réaction est d'ordre 2, il suffira de tracer $1/[A]_t = f(t)$ et vérifier que l'on obtient une droite.



La variation de $1/[A]_t$ est linéaire avec le temps, la pente de la droite donne le constante de vitesse (K en $\text{mol}^{-1} \text{l s}^{-1}$) et $1/[A]_t$: ordonnée à l'origine.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

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

Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à $[A]_0$.

b- Cas d'un système comportant un seul réactif.

Soit la réaction : $a A + b B \longrightarrow$ Produits

Les concentrations initiales ne sont pas identiques :
 $[A]_0 \neq [B]_0$

L'équation cinétique :

$$V_R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = K(a-x)(b-x) = \frac{dx}{dt}$$

D'où : $\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$

Après intégration : $Kt = \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$

11.3. Influence de la pression :

Soit la réaction en phase gazeuse homogène, la vitesse peut aussi exprimée en fonction des pressions partielles comme suit : $V_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[p_A]^\alpha$

- Pour une réaction d'ordre zéro : $[P_A]_t = [P_A]_0 - aKt$
- Pour une réaction d'ordre 1 : $\ln[P_A]_t = \ln[P_A]_0 - aKt$
- Pour une réaction d'ordre 2 : $\frac{1}{[P_A]_t} = \frac{1}{[P_A]_0} + aKt$

II-4. Méthodes de détermination de l'ordre

II-4.a. Détermination de l'ordre par intégration

Cette méthode nécessite l'utilisation de l'équation cinétique intégrée, elle conduite graphiquement ou par calcul.

II-4.a.1. Méthode graphique

On trace une combinaison ($[A]$, $\ln[A]$, $1/[A]$) en fonction du temps. Quand on a la bonne droite, on peut alors conclure quant à l'ordre.

II-4.a.2. Méthode du calcul

Cette méthode nécessite l'examen des expressions des équations cinétiques intégrées regroupées dans le tableau suivant :

| Ordre | Equation intégrée |
|---------|---|
| $n = 0$ | $[A]_t = [A]_0 - a k t$ |
| $n = 1$ | $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - a k t$ |
| $n = 2$ | $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$ |

On calcul K pour chaque t , quand on trouve une valeur constante, on peut alors conclure quant à l'ordre.

$$\text{Avec : } \quad K = K_{\text{moy}} = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + \dots + K_n}{n}$$

II-4.b. Méthode du temps de demi-réaction

- Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$, réaction d'ordre 0.
- Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, réaction d'ordre 1.
- Si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$, réaction d'ordre 2.

II-4.c. Méthode d'isolement d'Ostwald : Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

On peut déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif par cette méthode.

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow \text{produits}$

L'expression de la vitesse est :

$$V = K[A]^\alpha[B]^\beta$$

Pour déterminer l'ordre partiel α , on part d'un large excès de réactif B . Sa concentration $[B]$ peut donc être considérée comme constante au cours du temps.

D'où : $V = K'[A]^\alpha$

Avec : $K' = K[B]^\beta$

On peut alors assimiler α à un ordre global et le calculer comme tel par les méthodes précédentes.

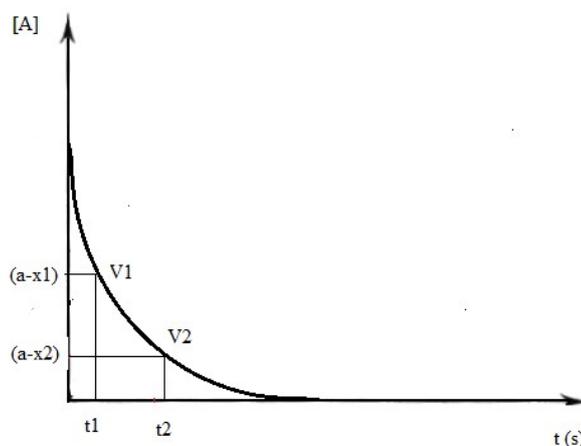
II-4.d. Méthode différentielle de VAN'T HOFF

Cette méthode permet de trouver l'ordre global n quelle que soit sa valeur.

Si l'expression de la vitesse est donnée par :

$$V_R = \frac{dx}{dt} = K[A]^n = K(a-x)^n$$

Si on trace $[A] = f(t)$ et on détermine la vitesse de disparition de A à différentes instant comme le montre la figure suivante :

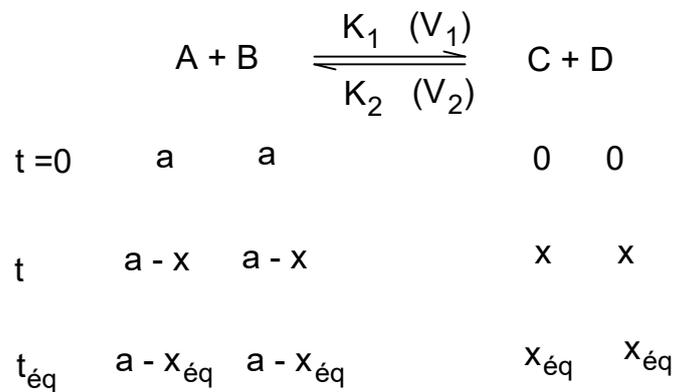


III-1. Introduction

C'est un ensemble de réactions élémentaires qui agissent soit au même temps (réactions opposées, réversibles), soit successivement.

III-2. Réactions opposées

Soit la réaction :



Avec $[A]_0 = [B]_0 = a$ et $V = V_1 - V_2$

K_1 : Constante de vitesse dans le sens direct.

K_2 : Constante de vitesse dans le sens inverse.

A l'équilibre $x = x_{\text{éq}} = \text{Constante}$, l'équation cinétique s'écrit donc :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = K_1[A]^p[B]^q - K_2[C]^r[D]^s$$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^p(a-x)^q - K_2x^rx^s$$

$$V = K_1(a-x)^{p+q} - K_2x^{r+s}$$

$$\text{Avec : } V_1 = K_1(a-x)^{p+q} \quad \text{et} \quad V_2 = K_2x^{r+s}$$

A l'équilibre t tend vers l'infini et $V=0$ et $x = x_{\text{éq}} = \text{cste}$

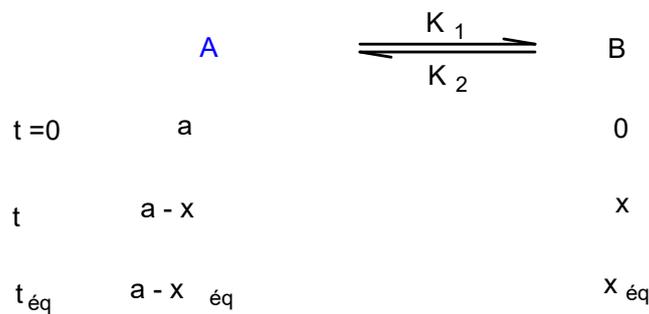
$$V = K_1(a - x)^{p+q} - K_2x^{r+s} = 0$$

$$\text{D'où : } K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{(a-x_{\text{éq}})^{p+q}}{x_{\text{éq}}^{r+s}}$$

K : constante de vitesse déterminée quand t tend vers l'infini.

III-2.a. Réaction opposée d'ordre 1 (1/A et 1/B)

Soit la réaction :



L'équation cinétique :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_1[A] - K_2[B] \quad (1)$$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a - x) - K_2(x) = K_1a - (K_1 + K_2)x$$

A l'équilibre t tend vers l'infini et $V=0$ et $x = x_{\text{éq}} = \text{Cste}$

$$\text{D'où : } K_1a = (K_1 + K_2)x_{\text{éq}} \quad (2)$$

$$\text{Remplaçant 2 dans 1 : } \frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(a - x) - (x_{\text{éq}} - x) \quad (3)$$

Après intégration on obtient l'équation cinétique intégrée de la forme suivante :

$$\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} = Kt \quad (4)$$

$$\text{Avec : } K = k_1 + k_2$$

Si on pose $x_{\text{éq}} = a$, l'équation 4 prendra la forme suivante :

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt \quad \text{Ou bien : } \ln \frac{[A]_0}{[A]} = Kt$$

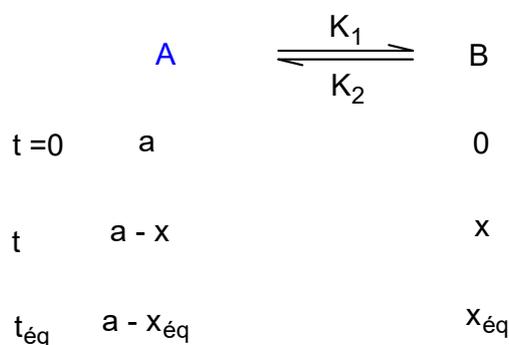
Donc la même méthode que celle d'une réaction d'ordre 1.

III-2.b. Réaction opposée d'ordre 2 (2/A et 2/B)

Les deux réactions opposées sont d'ordre 2(2/A, 2/B).

Soit la réaction :

Pour simplifier le calcul, on suppose que : $a = [A]_0$.



La loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$V_1 = K_1(a - x)^2$$

$$V_2 = K_2x^2$$

$$V = V_1 - V_2 = K_1(a - x)^2 - K_2x^2 \dots\dots\dots(1)$$

A l'équilibre t tend vers l'infini et $V = 0$ et $x = x_{\text{éq}} = \text{cste}$

$$\text{D'où : } K_1(a - x_{\text{éq}})^2 - K_2x_{\text{éq}}^2 = 0$$

$$K_2 = \frac{K_1(a - x_{\text{éq}})^2}{x_{\text{éq}}^2} \quad (3)$$

On remplace 3 dans 1 :

$$V = K_1(a - x)^2 - \frac{K_1(a - x_{\text{éq}})^2}{x_{\text{éq}}^2} x^2 \quad (4)$$

Le développement mathématique de l'équation (5) permet d'obtenir l'équation cinétique intégrée suivante :

$$\frac{dx}{(A - x)(B - x)} = K dt$$

III-3. Les réactions parallèles

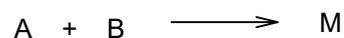
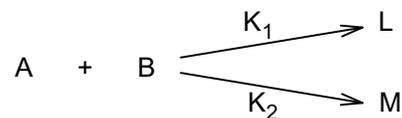
On distingue deux types :

- Les réactions jumelles et les réactions concurrentes (compétitives).

III-3.1. Les réactions jumelles

Pour ce type de réactions, les réactifs sont communs et donnant des produits différents.

On considère la réaction :



| | | | | |
|-------|-------|-------|---|---|
| | A | B | L | M |
| t = 0 | a | b | 0 | 0 |
| t | a - x | b - x | y | z |

On pose : $a = [A]$ et $b = [B]$ avec $x = y + z$

La vitesse globale de disparition du réactif est la somme des vitesses des deux réactions jumelles, puisque ce dernier est consommé simultanément par ces deux réactions.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{dy}{dt} = K_1(a-x)^\alpha(b-x)^\beta$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dz}{dt} = K_2(a-x)^r(b-x)^s$$

$$x = y + z \quad \text{alors :} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$$

Pour déterminer les ordres partiels, il faut choisir les conditions du travail selon les hypothèses suivantes :

Hypothèse : $\alpha = r$ et $\beta = s$

Pour ces conditions on a la loi cinétique de type :

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^\alpha(b-x)^\beta + K_2(a-x)^r(b-x)^s = (K_1 + K_2)(a-x)^\alpha(b-x)^\beta$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{K_1}{K_1 + K_2} \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dz} = \frac{K_1}{K_2} \quad (2)$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{K_2}{K_1 + K_2} \quad (3)$$

L'intégration de l'expression (1) donne la relation illustrée ci-dessous : $y = \frac{K}{(K_1 + K_2)}x + Cste$

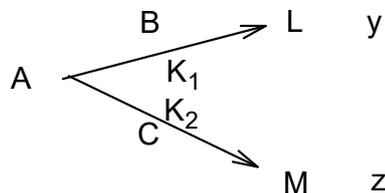
A $t = 0, x = 0, y = 0, z = 0$ et $Cste = 0$, D'où :

$$\frac{y}{x} = \frac{K_1}{(K_1 + K_2)} \quad \text{et} \quad \frac{y}{z} = \frac{K_1}{K_2}$$

Le rapport des nombres de moles des produits formés, dépend des constantes de vitesse et non du temps.

III-3.2. Les réactions compétitives (concurrentes)

Les réactions se déroulent avec un réactif commun en présence des réactifs spécifiques pour chaque réaction. Soit la réaction :



$$\begin{array}{cccc}
 t = 0 & [A]_0 & & \\
 t & a - x & b - y & c - z
 \end{array}$$

Avec : $a = [A]_0$, $b = [B]_0$ et $c = [C]_0$

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{dy}{dt} = K_1(a - x)^\alpha (b - y)^\beta$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dz}{dt} = K_2(a - x)^r (c - z)^s$$

Pour déterminer les ordres partiels, il faut choisir les conditions de travail selon les hypothèses suivantes :

Hypothèses : $\alpha = r$ pour le réactif commun, l'équation différentielle s'écrit :

$$\frac{dy}{dz} = \frac{K_1(b-y)^\beta}{K_2(c-z)^s} \quad (1)$$

1^{er} cas :

- Pour résoudre l'équation (1), on pose : $\beta = s = 1$, d'où :

$$\frac{dy}{dz} = \frac{K_1(b-y)}{K_2(c-z)} \quad (2)$$

L'intégration de l'équation 2 donne :

$$\ln\left(\frac{b}{b-y}\right) = \frac{K_1}{K_2} \ln\left(\frac{c}{c-z}\right) \quad (3)$$

Connaissant y et z à chaque instant t , on trace la courbe : $\ln\left(\frac{b}{b-y}\right) = f\left(\ln\left(\frac{c}{c-z}\right)\right)$

On obtient une droite de pente : $\frac{K_1}{K_2}$

2^{er} cas :

- Pour résoudre l'équation (1),

on pose : $\beta = s = 2$, d'où :

$$\frac{dy}{dz} = \frac{K_1(b-y)^2}{K_2(c-z)^2}$$

La séparation des variables y et z conduit à l'équation suivante :

$$\frac{dy}{(b-y)^2} = \frac{K_1 dz}{K_2(c-z)^2}$$

L'intégration de cette équation donne :

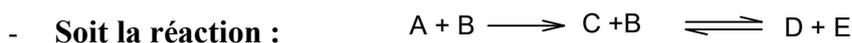
$$\frac{1}{b-y} - \frac{1}{b} = \frac{K_1}{K_2} \left(\frac{1}{c-z} - \frac{1}{c} \right)$$

III-4. Les réactions successives ou consécutives

Définition : les réactions successives se composent d'étapes élémentaires faisant intervenir des réactifs communs.



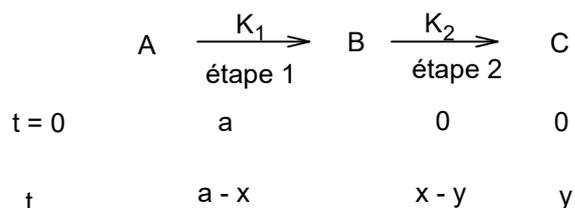
B réactif, intervient uniquement dans la **première étape**. Le système est dit **non compétitif**.



B réactif commun, intervient dans les **réactions suivantes (étapes suivantes)**. Le système est dit **compétitif**.

III-4.1. Réactions successives d'ordre 1

Soit les réactions non compétitives :



- Pour la première étape la loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$V_1 = -\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] = K_1(a - x)$$

$$-\frac{d(a - x)}{(a - x)} = K_1 dt$$

$$x = a(1 - e^{-K_1 t})$$

- Pour la deuxième étape on a :

$$V_2 = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = K_2[B] = \frac{dy}{dt} = K_2(x - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = K_2(x - y)$$

$$\frac{dy}{dt} + K_2y = K_2x \quad (\text{I})$$

On remplace x par son expression dans (I) :

$$\frac{dy}{dt} + K_2y = K_2a(1 - e^{K_1t})$$

Cette équation différentielle admet une solution générale de type :

$$y = \alpha e^{-K_2t}$$

Et une solution particulière du type :

$$y = \beta + \delta e^{K_2t}$$

On obtient alors :

$$[A] = ae^{K_1t}$$

$$[B] = \frac{aK_1}{K_2 - K_1} [e^{-K_1t} - e^{-K_2t}]$$

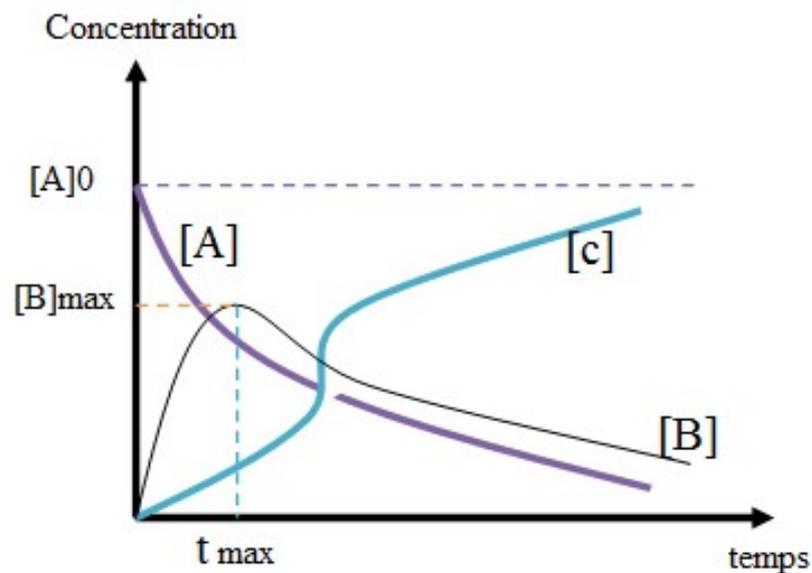
$$[C] = a \left[1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1t} + \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_2t} \right]$$

Comme le montre la figure suivante :

B est un réactif intermédiaire sa concentration passe par un maximum, donc :

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$[B]_{max} = a \frac{K_1}{K_2} e^{-K_1 t_{max}} \quad \text{Et} \quad t_{max} = \frac{1}{K_2} \ln \frac{K_2}{K_1}$$



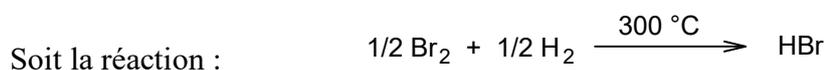
III-5. Mécanisme des Réactions Complexes

Les réactions complexes font intervenir simultanément, au moins deux réactions composés : opposés, parallèles et successives. Ces réactions forment deux classes :

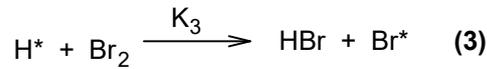
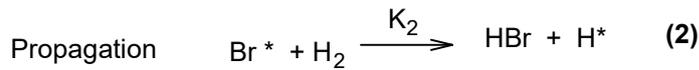
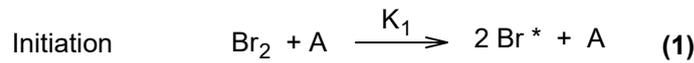
- *Réactions en chaînes (séquences fermée).*
- *Réactions par stade (séquences ouverte).*

III-5.1. Réactions en chaîne (séquences fermée)

Synthèse de HBr gazeux.



Mécanisme réactionnel :



HBr est formé selon les deux étapes 2 et 3, sa consommation se fait selon l'étape 5. La loi de la vitesse globale est donnée par les relations suivantes :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K_2[\text{Br}^*][\text{H}_2] + K_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] - K_4[\text{H}^*][\text{HBr}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{Br}^*]}{dt} = 2K_1[\text{Br}_2][\text{A}] - K_2[\text{Br}^*][\text{H}_2] + K_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] + K_4[\text{H}^*][\text{HBr}] - 2K_5[\text{Br}^*]^2[\text{A}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = K_2[\text{Br}^*][\text{H}_2] - K_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] - K_4[\text{H}^*][\text{HBr}] \quad (8)$$

En appliquant l'hypothèse de Bodenstein on a :

$$\frac{d[\text{Br}^*]}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{H}^*]}{dt} = 0$$

$$(7) + (8) = 0$$

$$2K_1[\text{Br}_2][\text{A}] - 2K_5[\text{Br}^*]^2[\text{A}] = 0$$

D'où :

$$[\text{Br}^*] = \sqrt{\frac{K_1}{K_5}} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

$$(6) - (8) = -\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2K_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] \quad (9)$$

$$[H^*] = \frac{K_2 \sqrt{\frac{K_1}{K_5}} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{K_3 [Br_2] + K_4 [HBr]}$$

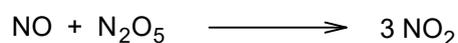
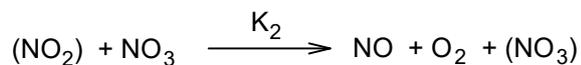
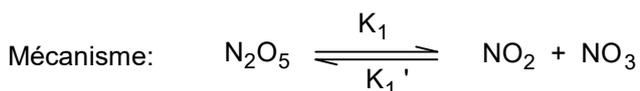
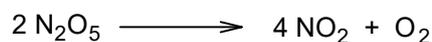
On remplace $[H^*]$ dans (9).

$$K = 2K_2 \sqrt{\frac{K_1}{K_5}}$$

$$K' = \frac{K_4}{K_3}$$

III-5.2. Réactions par stade (séquences ouverte)

Soit la réaction :



Les mesures expérimentales ont montrées que la réaction est du premier ordre dont la loi de vitesse est :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = K_2 [NO_2] [NO_3]$$

L'application de l'hypothèse de Bodenstein permet d'écrire ce qui suit :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = K [N_2O_5] \quad (*)$$

$$\text{Avec : } K = \frac{K_2 K_1}{K_1' + K_2}$$

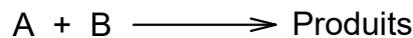
IV.1. Loi d'Arrhenius (1881) :

Influence de la température sur la vitesse de réaction.

- Suivant la loi proposée par Arrhenius, l'influence de la température sur la constante de vitesse, est une équation de type exponentielle, purement empirique :

$$K = K_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \dots\dots\dots (I)$$

Pour une réaction de type :



La loi de vitesse s'écrit alors :

$$V = K[A]^\alpha[B]^\beta = K_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} [A]^\alpha [B]^\beta$$

K : Constante de vitesse

K_0 : Constante, facteur de fréquence

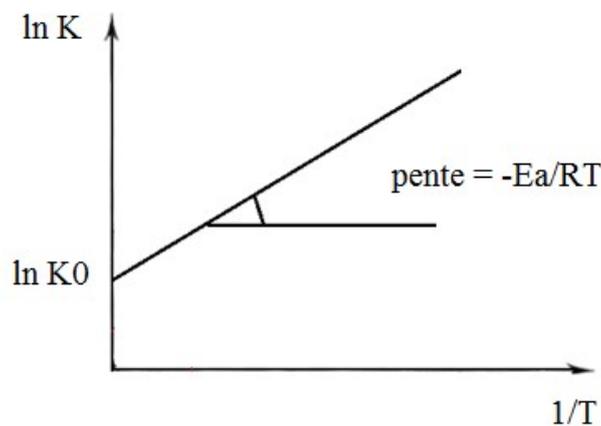
E_a : énergie d'activation

R : Constante des gaz parfait

T : La température

Par ailleurs, si on manipule l'équation I, on obtient : $\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln K_0$

La représentation graphique de : $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, permet d'obtenir une droite de pente $-\frac{E_a}{RT}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_0$, comme cela est bien illustré par la figure citée ci-dessous.



IV.2. Théorie des collisions

Cette théorie repose sur l'hypothèse suivante :

Pour qu'une réaction se déroule, il faut que les molécules de réactifs doivent entrer en collision (choc).

IV.2.1. La fréquence de collision

C'est le nombre de collisions par second intervenant entre deux molécules.

Soit la réaction :



Le nombre de collision par second est donné comme suit :

$$f_{AB} = N_A N_B \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}$$

N_A : Le nombre de molécules de réactif A.

N_B : Le nombre de molécules de réactif B.

d_A et d_B : diamètres de molécules supposées sphérique.

M_A et M_B : Masses molaire

R : Constante des gaz parfait.

Remarque :

Pour une réaction à un seul réactif, le nombre de collisions est :

$$f_{AA} = N_A^2 d_A^2 \sqrt{\frac{4\pi RT}{M_A}}$$

IV.2.2. Chocs efficaces

Pour se transformer en produits, les réactifs doivent subir des chocs efficaces. Ces chocs s'effectuent avec une énergie supérieure à l'énergie minimale E_{\min} illustrée par l'équation suivante :

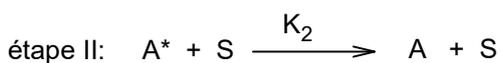
$$E_{\min} = E_a - \frac{1}{2}RT$$

Remarque :

La théorie des collisions n'explique pas la réaction d'ordre 1, puisque tout acte élémentaire est bimoléculaire.

IV.2.3. Réaction monomoléculaire :

Mécanisme de Landmann



Etape I : Activation de A par collision avec une molécule S.

Etape II : Désactivation de la particule A par choc.

Etape III : Décomposition de la particule activée A*.

La loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$v = \frac{d[A^*]}{dt} = K_3[A^*]$$
$$v = \frac{d[A^*]}{dt} = K_1[A][S] - K_2[A^*][S] - K_3[A^*]$$

L'application de l'hypothèse de Bodenstein permet d'écrire :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad \text{d'où : } [A^*] = \frac{K_1[A][S]}{K_2[S] + K_3}$$

$$V = \frac{K_3 K_1 [A][B]}{K_2 [S] + K_3}$$

Il est clair que la réaction n'admet pas d'ordre. Cependant, on peut considérer les deux cas suivants :

- A haute pression (forte concentration de [S]) : $K_2 [S] \gg K_3$

La vitesse prend la forme d'une loi du premier ordre comme suit :

$$V = \frac{K_3 K_1 [A][B]}{K_2 [S]}$$

- A faible pression (faible concentration) : $K_2 [S] \ll K_3$

La vitesse prend la forme d'une loi du second ordre comme suit :

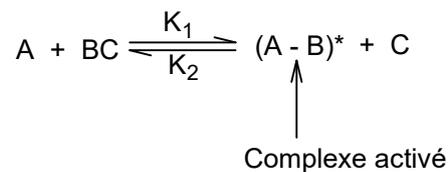
$$V = K_1 [A][S]$$

Si :

$$[S] = [A] \quad \text{Alors:} \quad V = K_1 [A]^2$$

IV.3. Théorie du complexe activé (l'état de transition)

Soit la réaction :



Cette théorie suppose que :

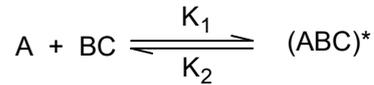
- L'équilibre thermodynamique est réalisé entre A, B et le complexe activé (A-B)*.
- La décomposition moléculaire de complexe activé (A-B)* est suffisamment lente pour ne pas perturber l'équilibre.
- Le chemin réactionnel met en jeu le minimum d'énergie.

Si on considère la réaction suivante: $A + BC \longrightarrow AB + C$

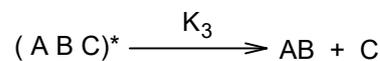
La loi de vitesse s'écrit : $V = K[A][BC]$ (I)

Le mécanisme de cette réaction se déroule en deux étapes :

- **Equilibre rapide :**



- **Décomposition lente du complexe activé (A-B)***



Selon cette étape, la vitesse de la réaction est égale à la concentration du complexe activé multiplié par la fréquence universelle de transformation des espèces (donnée par la thermodynamique statistique), selon l'expression suivante :

$$V = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[BC]}{dt} = \rho[(ABC)^*] \quad (II)$$

Avec :
$$\rho = \frac{k_B T}{h}$$

ρ : Constante universelle

$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ j} \cdot \text{K}^{-1}$: Constante de Boltzmann

h : Constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j} \cdot \text{s}$).

- Pour l'étape de l'équilibre rapide on a :

$$K'_{\text{éq}} = \frac{[(ABC)^*]}{[A][BC]} \quad \text{D'où : } [(ABC)^*] = K'_{\text{éq}}[A][BC] \quad (III)$$

On remplace (III) dans (II) :

$$V = \rho K'_{\text{éq}}[A][BC] = \frac{k_B T}{h} K'_{\text{éq}}[A][BC] = K[A][BC]$$

Avec :
$$K = \frac{k_B T}{h} K'_{\text{éq}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

ΔG^* : L'énergie libre d'activation

Finalement on retrouve une relation simple de vitesse :

$$V = K[A][BC] = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}[A][BC]$$

Commentaire :

- L'énergie libre d'activation (ΔG^*) correspond à la barrière énergétique de la réaction. Plus cette énergie est élevée, plus la réaction est lente.
- A 25 °C une réaction est rapide lorsque l'énergie libre d'activation (ΔG^*) est inférieure à **40** kJ/mol.
- Réaction impossible si lorsque l'énergie libre d'activation (ΔG^*) est supérieure à **250** kJ/mol.

V.1. Généralité

La catalyse est l'action par laquelle une petite quantité d'une substance (catalyseur) accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. Pour être catalysée, la transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible. Le catalyseur peut être une substance liquide (complexe moléculaire), solide (alumine) ou gazeuse (monoxyde d'azote).

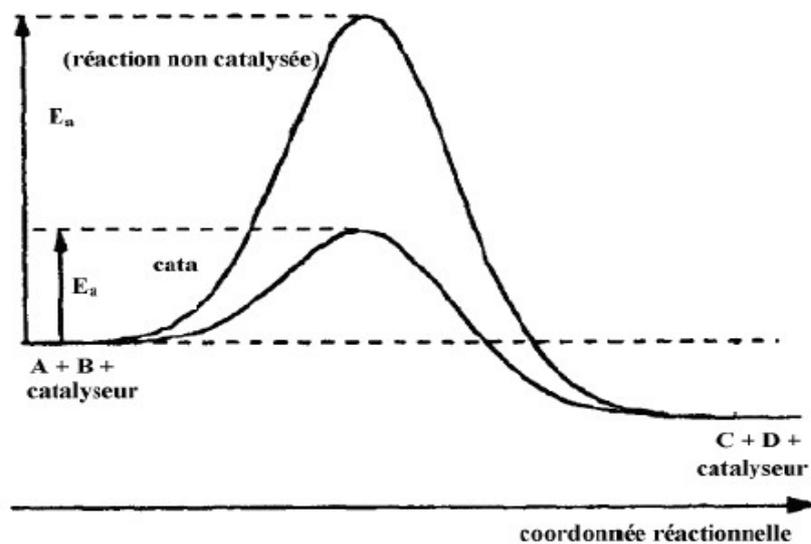
Un catalyseur est une substance, solide liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée enfin de réaction chimique.

Un catalyseur n'apparaît pas dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition: les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stoechiométrique.

La faisabilité de la réaction chimique reste la même. Autre information: le catalyseur de l'étape directe d'une réaction réversible reste le même que celui de l'étape inverse. Grâce au catalyseur, il apparaît un nouveau chemin réactionnel plus facile qui est en général un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaisons, transformations et régénérations. Un catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction mais plutôt le mécanisme réactionnel de cette réaction, c.à.d. la nature et le nombre des étapes permettant de passer de l'état des réactifs à l'état des produits. Un catalyseur donc ne modifie pas le sens d'évolution d'un système réactionnel ni son état d'équilibre.

Un catalyseur n'influe donc que sur la cinétique de la réaction chimique étudiée. Il n'est pas consommé et se retrouve donc à la fin de la réaction. Il peut être donc recyclé et réutilisé une autre fois. Pour transformer une grande quantité de réactifs on a besoin que d'une très faible quantité de catalyseur.

Un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes les réactions. En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs. On dit qu'un catalyseur est spécifique d'un type de réaction. Un catalyseur peut également être sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il accélère préférentiellement l'une d'elles.



V.2. Catalyse homogène

Cette définition est donnée à une réaction catalysée par un catalyseur qui appartient à la même phase que les réactifs.

V.3. Propriétés d'un catalyseur

- ✓ Lorsque le catalyseur et milieu réactionnel sont dans une phase identique c'est à dire dans la même phase on dit qu'on a une catalyse homogène.

- ✓ Le catalyseur est sélectif ou spécifique lorsque dans un mécanisme il agit sur une étape élémentaire particulière.
- ✓ Le catalyseur ne modifie pas un équilibre chimique puisqu'il ne modifie pas la constante d'équilibre et sa quantité reste constante après la réaction.
Par conséquent, si un catalyseur catalyse une réaction il catalyse en même temps sa réaction inverse.
- ✓ L'accroissement de la vitesse d'une réaction chimique élémentaire se traduit par une diminution de l'énergie d'activation E_a .

La catalyse change le chemin réactionnel qui devient plus rapide. Ce chemin implique un processus dans lequel le catalyseur perd d'abord son identité en formant des intermédiaires puis il la recouvre en fin de réaction.

a). Catalyse acido-basique

Les acides et les bases sont les plus simples des catalyseurs de la phase liquide et les plus anciennement connus. Plusieurs définitions leur sont associées. Selon Bronsted, un acide est une substance qui a tendance à perdre un proton, une base est une substance capable de capter un proton. La définition de Lewis englobe les acides de Bronsted ainsi que tous les composés pouvant donner ou accepter des paires d'électrons.

Dans les réactions de catalyse acido-basique, l'une au moins des étapes est un transfert de proton du catalyseur au substrat S (catalyse acide) ou du substrat au catalyseur (catalyse basique). Le substrat intervient, de ce fait, soit comme base, soit comme acide.

b). Catalyse redox

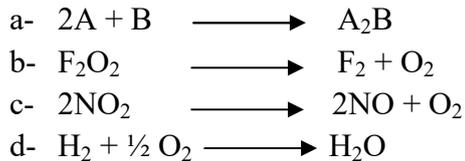
Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant.

EXERCICES D'APPLICATIONS

Série de TD N°1

Exercice N° 01

I- Exprimer les vitesses relatives aux réactions suivantes :



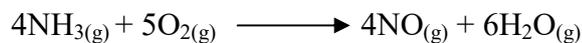
II- Pour une réaction s'effectuant à T= cste et V= cste quels seront les relations entre :

V_1 : Vitesse de réaction exprimée en concentration molaire.

V_2 : Vitesse de réaction exprimée en nombre de mole.

V_3 : Vitesse de réaction exprimée en pression partielle.

III- Soit la réaction d'oxydation de l'ammoniac :



Sachant qu'à l'instant t, NH_3 disparaît à la vitesse de $0.2 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calculer la vitesse de disparition de O_2 et les vitesses d'apparition de NO et H_2O au même instant.

Exercice N° 02

I- On considère la réaction de dissociation du pentaoxyde de diazote (N_2O_5) en solution dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4) à $20^\circ C$ sous la pression de 1atm.



La disparition de (N_2O_5) est exprimée en concentration en fonction de temps selon le tableau suivant :

| | | | | |
|--------------------------|-----|------|-----|------|
| $[N_2O_5] \text{ mol/l}$ | 1.5 | 1.34 | 1.1 | 0.22 |
| Temp(s) | 0 | 180 | 516 | 855 |

Calculer la vitesse moyenne pour chaque intervalle du temps successif.

II- le temps de demi-réaction de la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote (N_2O_5) en solution est indépendant de la concentration initiale $[N_2O_5]_0$; on fait les mesures suivantes :

| | | |
|------------------|------|-------|
| Temp(s) | 0 | 4450 |
| $[N_2O_5]$ mol/l | 0.03 | 0.027 |

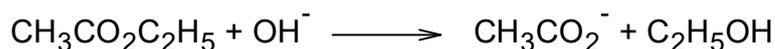


- 1- **Quelle** est l'ordre de cette réaction ?
- 2- **Calculer** la constante de vitesse K.
- 3- **Calculer** le temps de demi-réaction.
- 4- **Calculer** le temps de demi-réaction si l'on double la concentration initiale de N_2O_5 .

Exercice N° 03

Étude de la saponification de l'éthanoate d'éthyle.

On étudie la cinétique de la réaction suivante :



On suit l'évolution de la concentration en éthanol en fonction du temps à 25 °C sachant qu'à $t=0$, les concentrations initiales d'ion hydroxyde et d'ester sont égales à $C_0 = 10^{-2}$ mol/l. on obtient pour l'éthanol les résultats suivants :

| | | | | | |
|---------------------------|--|-----|------|------|------|
| Temps(sec) | | 180 | 240 | 300 | 360 |
| $[C_2H_5OH]$ 10^3 mol/l | | 2.6 | 3.17 | 3.66 | 4.11 |

On note C la concentration de l'ion hydroxyde et l'ester au cours du temps.

- 1- **Exprimer** la vitesse globale de la réaction.
- 2- **Monter** que la réaction admet un ordre de 2.
- 3- **Calculer** la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

Corrigé série N°01

Exercice N° 01

I-

$$\begin{aligned} \text{a) } V_R &= -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[A_2B]}{dt} \\ \text{c) } V_R &= -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} \end{aligned}$$

II-

$$V_1 = \frac{1}{v} V_2$$

$$V_1 = \frac{1}{RT} V_3$$

III-

$$V_{O_2} = \frac{5}{4} V_{NH_3} = 0.25 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$V_{NO} = V_{NH_3} = 0.20 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$V_{H_2O} = \frac{3}{24} V_{NH_3}$$

Exercice N° 02

I-

$$[0-180 \text{ s}] \quad V_{\text{moy}} = 0.0023 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$[180-516 \text{ s}] \quad V_{\text{moy}} = \dots\dots\dots$$

$$[516-855 \text{ s}] \quad V_{\text{moy}} = \dots\dots\dots$$

II-

- 1- Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, d'où la réaction est d'ordre 1.
- 2- $K = 2.3710^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 3- $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = 29276 \text{ s}$
- 4- $t_{1/2}$ la même valeur.

Exercice N° 03

1-

L'expression de la vitesse d'une manière générale :

$$V_R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^\alpha[B]^\beta$$

Avec :

[A] = Ester et [B] = OH⁻

2-

Pour une réaction d'ordre 2, l'équation cinétique intégrée est :

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

La méthode graphique permet démontrer que l'ordre 2 est vérifié avec $K = 0.193 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$.

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

Série de TD N°2

Exercice N° 01

A 750 K, la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal s'écrit selon la réaction totale suivante :

$$\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)} \longrightarrow \text{CH}_4(g) + \text{CO}(g)$$

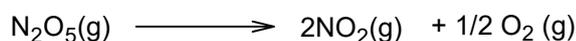
On réalise la réaction à volume constant, les gaz sont supposés parfaits et on introduit initialement n_0 mol d'éthanal pur à la pression initiale P_0 . l'évolution de cette décomposition est suivi par mesure de la pression totale du mélange gazeux en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

| | | | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| T(min) | 0 | 4 | 9 | 14 | 19.7 | 26.5 | 33.9 |
| P(hp) | 283 | 297 | 312 | 326 | 340 | 354 | 368 |

- 1- On note n la quantité de matière de l'éthanal à un instant t . Etablir un tableau d'avancement et exprimer la quantité de matière des différents espèces gazeuses en fonction de l'avancement x .
- 2- Déterminer la relation entre n_0 , x , P et P_0 .
- 3- On suppose que la réaction est d'ordre **1** ou d'ordre **2** par rapport à l'éthanal. Donner pour chaque cas une relation liant la pression totale P, P_0 , le temps et la constante de vitesse de la réaction K .
- 4- Vérifier que la cinétique d'ordre **2** correspond aux valeurs expérimentales et donner la valeur de la constante de vitesse.

Exercice N° 02

Étude cinétique par mesure de pression. On étudie la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 qui se comporte comme un gaz parfait à 45 °C.



En mesurant à volume constant la pression partielle de N_2O_5 , en fonction du temps, on a obtenu les résultats suivants :

| | | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|-----|
| t(min) | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
| P (N_2O_5) (mmHg) | 348 | 247 | 185 | 105 | 58 | 33 | 18 | 10 |

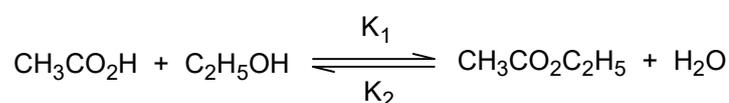
On note P_0 sa pression initiale.

Montrer que les valeurs expérimentales sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 . **Calculer** la constante de vitesse k .

Série de TD N° 3

Exercice N° 01

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction :



Dans chaque sens, les ordres partiels égaux à 1 et la constante de cette équilibre vaut $K_{\text{éq}} = 4$.

A l'instant $t = 0$, on mélange dans un réacteur fermé de volume égal à 1 litre, une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol. Au bout de 6 heures, 70 % de l'acide éthanoïque sont encore présents et au bout d'un temps très long, il reste 1/3 de l'acide. On note x la concentration d'ester à l'instant t .

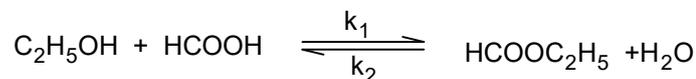
- 1- **Etablir** un tableau d'avancement et donner les concentrations des différents espèces aux temps : $t = 0, 6 \text{ h}, t, t_{\infty}$. Donner aussi l'expression de la constante de cet équilibre.
- 2- **Ecrire** l'expression de la vitesse globale de la réaction en fonction des concentrations des différentes espèces. **Que devient** cette expression à l'équilibre ? **En déduire** une relation entre K_1, K_2 et $K_{\text{éq}}$.
- 3- **Ecrire** l'expression de la vitesse globale en fonction de x , puis établir la relation :

$$\ln \frac{(2-x)}{(2-3x)} = 4K_2t$$

- 4- En utilisant les données, **calculer** les deux constantes de vitesse K_1 et K_2 .

Exercice N° 02

Calculer la constante de vitesse k_1 et k_2 de la réaction équilibrée suivante :



La réaction est réalisée en présence d'un excès d'alcool et d'eau. Les résultats trouvés expérimentalement sont regroupés dans le tableau suivant :

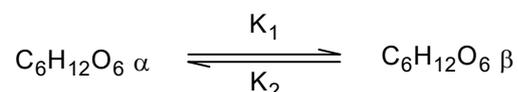
| | | | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|
| Temps (min) | 0 | 50 | 70 | 100 | 130 | 160 | 190 | 300 |
| $(x_e - x)$ mmol/l | 19.23 | 16.11 | 15.11 | 13.46 | 12.11 | 10.81 | 9.69 | 6.6 |

Données :

La constante d'équilibre $K = k_1/k_2 = 1,6$.

Exercice N° 03

On étudie la réaction d'isomérisation du glucose à **25 °C** à volume constant selon la réaction suivante :



K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse des réactions dans le sens direct et dans le sens inverse.

Le glucose α est initialement seul en solution, la variation de sa concentration au cours du temps est indiquée dans le tableau :

| | | | | | | | | |
|--|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temps/min | 0 | 10 | 20 | 30 | 50 | 70 | 90 | 150 |
| $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\alpha]$ mmol l ⁻¹ | 10 | 9.1 | 8.3 | 7.7 | 6.6 | 5.8 | 5.2 | 4.2 |

Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec les valeurs suivantes :

$$K_1 = 9.710^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ et } K_2 = 5.410^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Corrigé série N°3

Exercice N° 01

1- Tableau d'avancement

| | | | | | |
|----------|--|-------------|---------------------------------|---|-----|
| | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | | $\xrightleftharpoons[K_2]{K_1}$ | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ | |
| t=0 | 1 | 1 | | 0 | 0 |
| t | 1 - x | 1 - x | | x | x |
| t = 6 h | 1 - x = 0.7 | 1 - x = 0.7 | | 0.3 | 0.3 |
| t infini | 1/3 | 1/3 | | 2/3 | 2/3 |

$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

2-
$$V = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{dt} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$V_1 = K_1(1 - x)^2$$

$$V_2 = K_2x^2$$

$$V = V_1 - V_2 = K_1(1 - x)^2 - K_2x^2$$

A l'équilibre : $V=0$ et : $K_{\text{éq}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(1-x_{\text{éq}})^2}$

3-
$$V = \frac{dx}{dt} = 4K_2(1 - x)^2 - K_2x^2$$

$$V = K_2[4(1 - x)^2 - x^2]$$

4-
$$K_1 = 7.2 \cdot 10^2 \text{ h}^{-1}$$

$$K_2 = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

Exercice N° 02

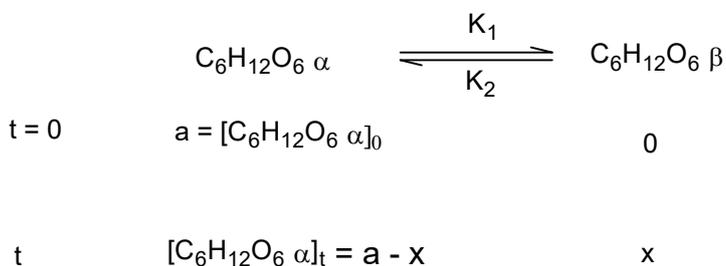
L'expression de la loi de vitesse d'une réaction opposée du premier ordre est donnée comme suit :

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_2)t$$

On trace la courbe $-\ln(x_e - x)$ en fonction du temps.

La courbe obtenue est une droite de pente $(k_1 + k_2)$.

Exercice N° 03



L'équation cinétique intégrée:

$$\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} = (K_1 + K_2)t \quad (\text{I})$$

A l'équilibre :

$$x_{\text{éq}} = \frac{K_1 a}{K_1 + K_2}$$

On remplace $x_{\text{éq}}$ par son expression dans (I), on obtient :

$$\ln \frac{K_1 a}{K_1 a - x(K_1 + K_2)} = (K_1 + K_2)t$$

On calcule le rapport pour chaque instant t:

$$\ln \frac{K_1 a}{K_1 a - x(K_1 + K_2)} / t$$

Si ce rapport est constant et égal à $(K_1 + K_2)$, le modèle cinétique suivi est correcte.

REFERENCES:

P.L. FABRE, Thermodynamique et Cinétique Chimique, Résumés de cours et exercices corrigés, Ed. Ellipses, Technosup, (1998).

J-C. DECHAUX, L. DELFOSSE, A. PERCHE, Problèmes de cinétique chimique, Ed. Masson & Colin, Inter éditions, (1980).

B. FREMAUX, Éléments de cinétique et de catalyse, Éd. Tec. & Doc, (1989).

G. SCACCHI, M. BOUCHY, J.-F. FOUCAUT, O. ZAHRAA, Cinétique et Catalyse, Ed. Tec & Doc., (1996).

O. MOHAMMEDI, Cinétique Chimique Cours avec exercices d'application. Office des publications universitaires, (2017).