Planche 1

Questions de cours

1. Expliquer le principe d'un titrage direct, d'un titrage indirect et d'un titrage en retour. Donner un exemple pour chacun.

2. Qu'est-ce qu'une réaction adaptée à un titrage ? Quelles conditions doit-elle satisfaire ?

Exercice 1 : Synthèse du bromure d'hydrogène

En 1906, Bodenstein étudie la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène en phase gazeuse HBr. L'équation-bilan de cette réaction est la suivante :

$$\mathrm{H_2(g) + Br_2(g) = 2\,HBr\,(g)}$$

On propose le mécanisme suivant :

$$\mathrm{Br_2 + M \xrightarrow{k_1} 2\,Br + M} \quad (1) \tag{1}$$

$$\mathrm{Br + H_2 \xrightarrow{k_2} H + HBr} \quad (2) \tag{2}$$

$$\mathrm{H + Br_2 \xrightarrow{k_3} Br + HBr} \quad (3) \tag{3}$$

$$\mathrm{H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br} \quad (4) \tag{4}$$

$$\mathrm{2\,Br + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M} \quad (5) \tag{5}$$

M est une molécule quelconque présente dans le milieu qui permet de faire le choc efficace aboutissant à l'étape élémentaire dans laquelle elle est mentionnée. On suppose la concentration totale en molécule constante et on note $[M]$ celle-ci.

Déterminer la vitesse de la réaction globale. Cette réaction admet-elle un ordre ?

Planche 2

Questions de cours

1. Définir un acte élémentaire et un mécanisme complexe. Qu'est-ce qu'un intermédiaire réactionnel ?

2. Énoncer la loi de Van't Hoff pour la loi de vitesse d'un acte élémentaire. Peut-on appliquer cette loi à la réaction bilan ?

Exercice 2 : Décomposition de SO_2Cl

On considère le mécanisme :

$$SO_2Cl \xrightarrow{k_1} {}^{\cdot}SO_2Cl + {}^{\cdot}Cl \quad (1) \qquad (6)$$

$${}^{\cdot}SO_2Cl \xrightarrow{k_2} SO_2 + {}^{\cdot}Cl \quad (2) \qquad (7)$$

$$SO_2Cl + {}^{\cdot}Cl \xrightarrow{k_3} {}^{\cdot}SO_2Cl + Cl_2 \quad (3) \qquad (8)$$

$${}^{\cdot}SO_2Cl + {}^{\cdot}Cl \xrightarrow{k_4} SO_2 + Cl_2 \quad (4) \qquad (9)$$

1. Montrer que c'est le mécanisme d'une réaction en chaîne. Nommer les différentes étapes. Identifier le maillon.

2. Écrire le bilan de cette réaction. Peut-on définir l'ordre de cette réaction à partir de ce bilan ?

3. À quelles espèces peut-on appliquer l'A.E.Q.S. ? Montrer que la réaction est d'ordre 1 et exprimer sa constante de vitesse en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires.

4. Que devient l'expression de la loi de vitesse dans le cadre de l'approximation des « longues chaînes » ?

5. Donner le profil énergétique de l'étape 3 en considérant que $\Delta X = E_{s,Cl} - E_{Cl,Cl} = 0{,}1$ eV.

6. Dans le cadre de l'approximation des « longues chaînes », montrer que la réaction suit la loi d'Arrhenius et exprimer E_A en fonction des énergies d'activation des étapes 1 à 4.

Planche 3

Questions de cours

1. Définir les concepts de contrôle cinétique et contrôle thermodynamique. Quels facteurs influencent le contrôle de la réaction ?

2. Expliquer les différents modes de catalyse. Quels sont les aspects énergétiques de la catalyse ?

Exercice 3 : Synthèse de l'eau

On considère la synthèse de l'eau à partir de dioxygène et de dihydrogène sur une paroi adsorbante. La réaction s'effectue en phase gazeuse dans une enceinte fermée de volume V. On suppose le mécanisme suivant :

$$\mathrm{H_2} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{H} \quad (1) \tag{10}$$

$$\mathrm{H} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{HO} + \mathrm{O} \quad (2) \tag{11}$$

$$\mathrm{O} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{HO} + \mathrm{H} \quad (3) \tag{12}$$

$$\mathrm{HO} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_4} \mathrm{H_2O} + \mathrm{H} \quad (4) \tag{13}$$

$$\mathrm{H} \xrightarrow{k_5} \mathrm{H_{ads}} \quad (5) \tag{14}$$

$$\mathrm{HO} \xrightarrow{k_6} \mathrm{HO_{ads}} \quad (6) \tag{15}$$

1. Déterminer l'équation bilan de la réaction.

2. Exprimer les vitesses de chaque étape.

3. Déterminer les relations issues de l'AEQS.

4. Déterminer la loi de vitesse globale.

5. On considère un mélange initial stœchiométrique. Montrer qu'il y a risque d'emballement de la réaction pour une certaine concentration et la déterminer.

6. Déterminer la pression initiale telle que, dans des conditions stœchiométriques, la réaction soit explosive.