

ÉPREUVE D'ADMISSION EN TIC 005

Catalyse

Exercice 1: 2,7 pts

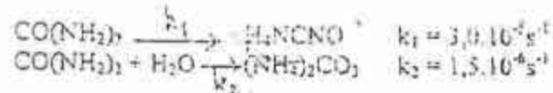
Au cours d'une réaction chimique de la forme $A \xrightarrow{k} 2B$, le dosage de A à des intervalles de temps de 10mn a donné les résultats suivants :

t (mn)	0	10	20	30	40	50
[A] (mol/l)	1.000	0.714	0.555	0.454	0.385	0.333

- 1- Tracer les courbes $[A] = f(t)$ et $[B] = f(t)$
- 2- Évaluez graphiquement la vitesse de disparition de A et la vitesse d'apparition de B à $t = 25$ mn. Quelle conclusion peut-on tirer de ce résultat, justifiez.
- 3- Vérifiez que cette réaction est bien d'ordre deux
- 4- Calculez la constante de vitesse.

Exercice 2: 6,5 pts

A 100°C, en solution aqueuse neutre, l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ s'isomérisse en isocyanate d'ammonium H_2NCNO et s'hydrolyse en carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

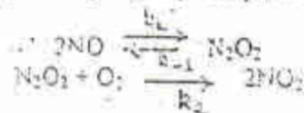


Ces réactions sont d'ordre premier par rapport à l'urée.

- 1- Au bout de combien de temps la concentration de l'urée sera-t-elle divisée par 4 ?
- 2- Calculez la quantité maximale d'isocyanate d'ammonium obtenu en pourcentage de l'urée initialement introduite.

Exercice 3: 5 pts

La réaction chimique $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ comporte deux étapes :

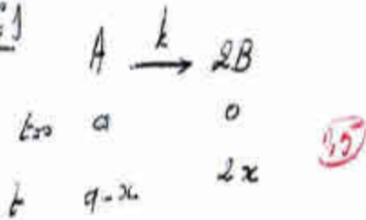


- 1- Sachant que $k_2 \ll k_1$, établissez la forme que doit avoir la loi de vitesse
- 2- L'étude expérimentale permet de montrer que la réaction est d'ordre 2 par rapport à NO et d'ordre 1 par rapport à O_2 . Interprétez les résultats.

Corrigé de 1^{ère} ET/D 2007

Tec 705 "Catalyse & chimie des surfaces"

Exercice N°1



1^o $[A] = f(t)$ et $[B] = f(t)$ à $t=0 \Rightarrow a = 1 \text{ mol/l}$

t (mn)	0	10	20	30	40	50
$[A] = a-x$ mol/l	1,000	0,774	0,555	0,454	0,375	0,333
x mol/l	0,000	0,226	0,445	0,546	0,615	0,667
$[B] = 2x$ mol/l	0,000	0,572	0,890	1,092	1,230	1,334

2^o Après le tracé: à $t = 25 \text{ mn}$

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{(0,774-1)}{(25-0)} \Rightarrow V_A = 9,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{mn}$$

$$V_B = \frac{d[B]}{dt} = \frac{1 \cdot 0,572}{25-0} \Rightarrow V_B = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{mn}$$

on a: $V = -\frac{d[A]}{dt}; \frac{d[B]}{2 dt} \Rightarrow V_B = 2 V_A$

et on remarque que: $V_B = 20 \cdot 10^{-3} = 2 \times 9,37 \cdot 10^{-3}$

3^o $V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n; n=2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int dt \Rightarrow \frac{-1}{[A]} \Big|_{[A_0]}^{[A]} = -kt$$

Donc: $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$

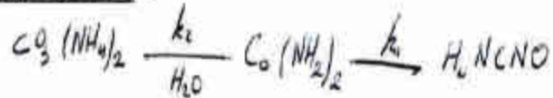
Tracant: $\frac{1}{[A]} = f(t)$ qui est une droite si pour ordonné $\frac{1}{[A]}$ si $f(\text{mol})$ où la relation est obtenue.

4^o la constante de vitesse 'k'

$\frac{1}{[A]}$ (l/mol)	1,000	1,400	1,802	2,203	2,597	3,003
-------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

$t_{90\%} = k = \frac{3-1}{50-0} \Rightarrow k = 0,04 \text{ l/mol} \cdot \text{mn}$

Exercice N°2



$t=0$ 0 a 0
 t x $a-x$ y

1^o $t = ?$ pour $[A] = [A_0]/4$

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_2) \int dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -(k_1 + k_2)t$$

$$\Rightarrow t = \frac{\ln \frac{[A]}{[A_0]}}{-(k_1 + k_2)}$$

$$[A] = \frac{[A_0]}{4} \Rightarrow t = \frac{\ln \frac{[A_0]/4}{[A_0]}}{-(k_1 + k_2)}$$

$$\Rightarrow t = \frac{-\ln 4}{-(k_1 + k_2)} = \frac{\ln 4}{k_1 + k_2}$$

$$A.N: t = \frac{\ln 4}{(30 + 15) \cdot 10^6} = 44009,34 \text{ s}$$

$$\Rightarrow t = 733,69 \text{ mn} \quad \textcircled{1}$$

2°) $[B]_{\max}$?

$$\text{On a: } -\frac{dy}{dt} = k_2[A] \text{ or } v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]$$

$$\Rightarrow \frac{dy}{dt} = k_1[A_0] e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\text{Donc: } [A] = k_1[A_0] e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\int_0^y dy = k_1[A_0] \int_0^t e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

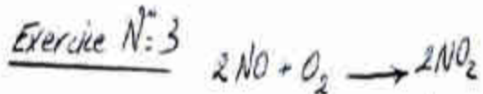
$$\text{or } y = \frac{k_1[A_0]}{(k_1+k_2)} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\text{Donc: } y = \frac{k_1[A_0]}{(k_1+k_2)} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad \textcircled{1}$$

$$[B]_{\max} = \lim_{t \rightarrow \infty} y = \frac{k_1[A_0]}{k_1+k_2} = \frac{30 \cdot 10^4}{30+15} [A_0]$$

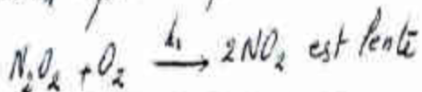
$$[B]_{\max} = 0,91 [A_0] = 91,24 \% \quad \textcircled{1}$$

Exercice N°3



Le mécanisme réactionnelle comporte 2 étapes

$k_2 \ll k_1$ par conséquent la réaction



$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] \quad \textcircled{1}$$

2°) N_2O_2 est une espèce intermédiaire activée

$$k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$$

$$= (k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]) [\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \quad \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \quad \textcircled{2}$$

D'après l'étude expérimentale, la réaction est d'ordre "2" par rapport à NO et d'ordre "1" par rapport à O_2 . Ceci nous amène à la

$$k_2 [\text{O}_2] \ll k_{-1} \quad \textcircled{1}$$

$$\text{Donc } v = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1}} \quad \textcircled{2}$$

