

## Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....

### Exercice 01:(05points)

Défini des thèmes suivant :

#### 1. Réactions chimiques dangereuses

.....

.....

.....

#### 2. Type des réactions chimiques dangereuses

.....

.....

#### 3. AEQS

.....

#### 4. Réaction chimique

.....

.....

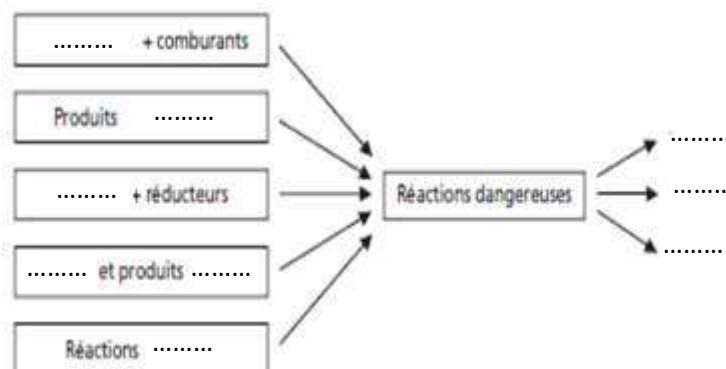
.....

#### 5. Loi d'Arrhenius

.....

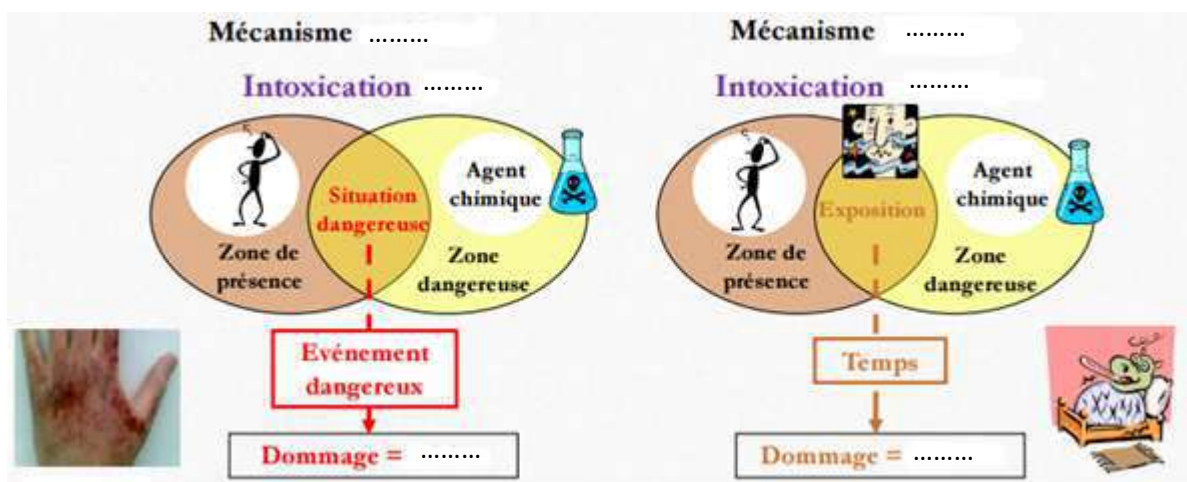
### Exercice 02:(14\*0.25 points)

Complétez les schémas suivants:



## Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....



### Exercice 03:(05 points)

On étudie la réaction de l'ion phényldiazonium, dont la structure ne sera pas précisée, noté  $[A^+]$  avec la méthylaniline, notée B pour conduire au produit P. Le mécanisme réactionnel est précisé ci-dessous :



$D^+$  est un intermédiaire réactionnel très peu stable. Montrer que le mécanisme ci-dessus permet de retrouver la loi de vitesse constatée expérimentalement :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k[A^+][B]$$

écrire une hypothèse que l'on justifiera. Expliciter k en fonction de  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$

.....

.....

.....

.....



### Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

#### Exercice 04:(07.5 points)

1. La réaction reformage de l’heptane gazeux fournit du toluène  $C_6H_5-CH_3(g)$  et du dihydrogène. Ecrire l’équation-bilan de cette réaction avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.

.....

2. A 298 K, l’enthalpie standard de cette réaction est de  $+237,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dans l’industrie, cette réaction est réalisée à température plus élevée. Donner l’expression de l’enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  en fonction de la température :

- (a) en utilisant les capacités calorifiques standard à 298 K (approximation de Hellingham) ;
- (b) en utilisant les capacités calorifiques standard valables entre 298 K et 1000 K.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Calculer sa valeur à 750 K dans les deux cas.

.....

.....

.....

.....

Données : capacités calorifiques molaires standard sous pression constante  $C_p^\circ$

P en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

	298 K	298 K à 1000 K
$C_7H_{16}(g)$	166,0	$98,75 + 0,290 T$
$H_2(g)$	28,8	$28,30 + 0,002 T$
$C_6H_5-CH_3(g)$	103,7	$46,40 + 0,229 T$

## Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....

### Exercice 01:(05points)

Défini des thèmes suivant :

#### 1. Réactions chimiques dangereuses

Les réactions chimiques sont dites dangereuses lorsqu'elles donnent naissance soit à des incendies et des explosions, soit à la formation et l'émission dans la nature, de produits toxiques pour les animaux et les végétaux.

#### 2. Type des réactions chimiques dangereuses

Réactions chimiques dangereuses incontrôlables

Réactions chimiques dangereuses contrôlables

#### 3. AEQS

(Approximation de l'état quasi-stationnaire) est applicable aux intermédiaires très réactifs

4. **Une réaction chimique** correspond à la transformation d'espèces chimiques (molécules, atomes ou ions) en d'autres espèces chimiques. Les corps qui réagissent entre eux pour disparaître sont appelés réactifs. Les corps qui sont formés au cours de la réaction sont appelés produits (de la réaction).

#### 5. Loi d'Arrhenius

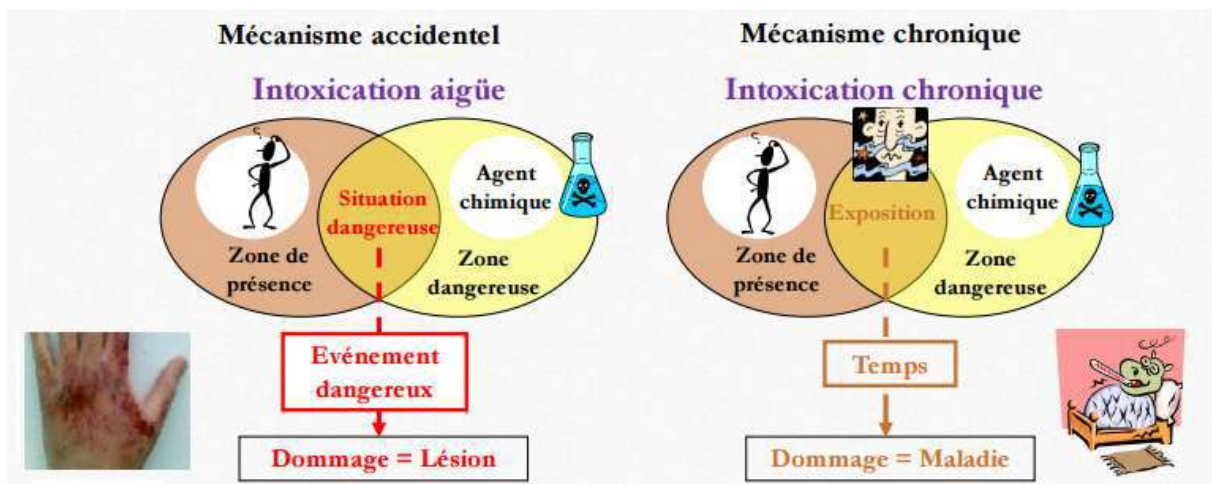
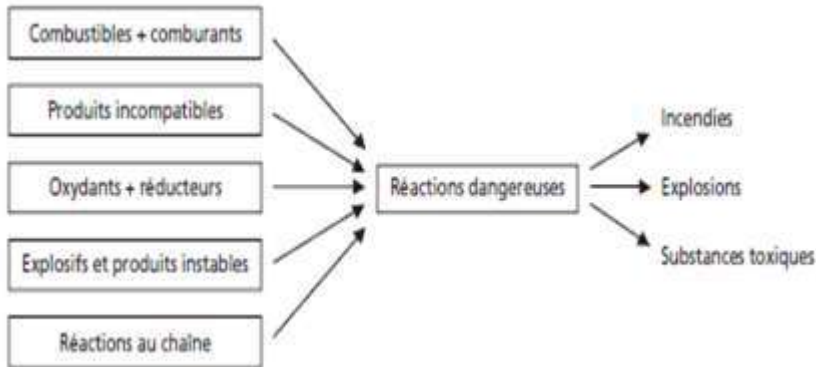
Toutes les réactions élémentaires suivent la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A \times e^{-E_a / RT}$$

### Exercice 02:(03.5 points)

## Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....



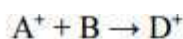
(14\*0.25 points)

### Exercice 03:(05 points)

On étudie la réaction de l'ion phényldiazonium, dont la structure ne sera pas précisée, noté  $[A^+]$  avec la méthylaniline, notée B pour conduire au produit P. Le mécanisme réactionnel est précisé ci-dessous :

### Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....



constante de vitesse  $k_1$



constante de vitesse  $k_{-1}$



constante de vitesse  $k_2$

$D^+$  est un intermédiaire réactionnel très peu stable. Montrer que le mécanisme ci-dessus permet de retrouver la loi de vitesse constatée expérimentalement :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k[A^+][B]$$

mettre une hypothèse que l'on justifiera. Exprimer  $k$  en fonction de  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$

retrouver la loi de vitesse constatée expérimentalement :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k[A^+][B]$$

mettre une hypothèse que l'on justifiera. Exprimer  $k$  en fonction de  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ .

$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[D^+]$  l'eau, solvant n'apparaît pas dans la loi cinétique, cela n'a pas de sens de parler de concentration d'eau ...

Il convient donc d'exprimer  $[D^+]$  en fonction des concentrations en réactifs. On peut appliquer l'AEQS car c'est un intermédiaire instable.

$$\frac{d[D^+]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[A^+][B] - k_{-1}[D^+] - k_2[D^+]$$

$$\text{soit } [D^+] = \frac{k_1[A^+][B]}{k_{-1} + k_2}$$

$$\text{soit } v = k_2[D^+] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A^+][B]$$

On retrouve bien l'expression demandée avec  $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}$

## Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom.....

### Exercice 04: (7.5 points)

1. La réaction reformage de l'heptane gazeux fournit du toluène  $C_6H_5-CH_3(g)$  et du dihydrogène.

Ecrire l'équation-bilan de cette réaction avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.

2. A 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction est de  $+237,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dans l'industrie, cette réaction est réalisée à température plus élevée. Donner l'expression de l'enthalpie standard  ${}_rH^\circ$  en fonction de la température :

(a) en utilisant les capacités calorifiques standard à 298 K (approximation de Hellingham) ;

(b) en utilisant les capacités calorifiques standard valables entre 298 K et 1000 K.

3. Calculer sa valeur à 750 K dans les deux cas.

Données : capacités calorifiques molaires standard sous pression constante  $C_p^\circ$

P en  $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ .

	298 K	298 K à 1000 K
$C_7H_{16}(g)$	166,0	$98,75 + 0,290 T$
$H_2(g)$	28,8	$28,30 + 0,002 T$
$C_6H_5-CH_3(g)$	103,7	$46,40 + 0,229 T$



## Examen des réactions chimiques dangereuses

Nom et prénom: .....

### CORRECTION

- $C_7H_{16}(g) \rightarrow C_6H_5CH_3(g) + 4H_2(g)$
- Appliquer la loi de Kirchhoff. Soit  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique du composé  $i$ , de capacité calorifique standard à pression constante  $C_{P,i}^\circ$ . On note  $\Delta_r C_P^\circ$  la variation de capacité calorifique standard à pression constante :

$$\Delta_r C_P^\circ = \sum_i \nu_i C_{P,i}^\circ = -C_P^\circ(C_7H_{16}(g)) + C_P^\circ(C_6H_5CH_3(g)) + 4C_P^\circ(H_2(g))$$

$$\begin{aligned} \text{Cas (a)} &= -166,0 + 28,8 + 4 \times 103,7 \\ &= 52,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cas (b)} &= -98,75 - 0,290T + 46,40 + 0,229T + 4 \times (28,30 + 0,002T) \\ &= 60,9 - 0,053T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Dans les 2 cas, l'application de la loi de Kirchhoff donne :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT$$

Application : attention aux unités!!!

$$\begin{aligned} \text{Cas (a)} : \Delta_r H^\circ(T) &= 237,8 + \int_{298}^T 52,9 \cdot 10^{-3} dT = 237,8 + 52,9 \cdot 10^{-3} \times (T - 298) \\ \Delta_r H^\circ(T) &= 222,0 + 52,9 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cas (b)} : \Delta_r H^\circ(T) &= 237,8 + \int_{298}^T (60,85 - 0,053T) \cdot 10^{-3} dT = 237,8 + 60,85 \cdot 10^{-3} \times (T - 298) - \frac{0,053}{2} \cdot 10^{-3} \times (T^2 - 298^2) \\ \Delta_r H^\circ(T) &= 222,0 + 60,9 \cdot 10^{-3} T - 26,5 \cdot 10^{-6} T^2 \end{aligned}$$

3. Application numérique :

$$\text{Cas (a)} : \Delta_r H^\circ(750) = 222,0 + 52,9 \cdot 10^{-3} \times 750 = 261,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Cas (b)} : \Delta_r H^\circ(750) = 222,0 + 60,9 \cdot 10^{-3} \times 750 - 26,5 \cdot 10^{-6} \times 750^2 = 252,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$