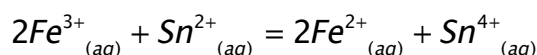


Cinétique chimique série n°2: Détermination des ordres, mécanismes**Exercice 1 : Détermination expérimentale des ordres partiels** ♦♦

On considère l'oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III) :



La réaction est totale. Divers expériences permettent d'obtenir les informations suivantes:

- La vitesse de la réaction est de la forme $v = k[Fe^{3+}]^a [Sn^{2+}]^b$.
- Avec un grand excès d'ions Fe^{3+} , le temps de demi réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en ions $[Sn^{2+}]_0$.
- Si on réalise des mélanges stœchiométriques, $t_{1/2}$ varie avec $[Sn^{2+}]_0$ selon :

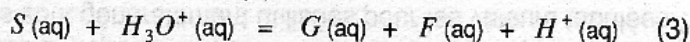
$[Sn^{2+}]_0$	C	$1,50C$	$2,00C$	$3,00C$
$t_{1/2}$	θ	$0,44\theta$	$0,25\theta$	$0,11\theta$

a) Déterminer les ordres partiels a et b .

b) Comment varie, en fonction de $[Fe^{3+}]_0$, $t_{1/2}$ dans des mélanges où les ions Sn^{2+} sont en grand excès ?

Exercice 2: Détermination des ordres partiels (extrait du concours Vêto 2005) ♦♦**4. ETUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROLYSE DU SACCHAROSE.****4.1. Détermination des ordres partiels.**

L'étude porte sur la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à $pH = 5$, suffisamment concentrée. On admettra ainsi que le pH reste quasiment constant au cours de la transformation. L'équation de la réaction (3) est :



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose.

On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ (mol.L ⁻¹)	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

4.1.1. En expliquant la démarche choisie et en effectuant une régression linéaire, montrer que la réaction est d'ordre un par rapport à S . Donner la valeur du coefficient de corrélation obtenu.

4.1.2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente $k_{app(3)}$ en précisant son unité.

4.1.3. Définir et déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Cette réaction est maintenant réalisée avec une solution tampon à $pH = 3,8$ et on mesure à nouveau l'évolution de la concentration du saccharose en fonction du temps. Les résultats suivants sont obtenus :

t (min)	0	31	62	94
$[S]$ (mol.L ⁻¹)	0,380	0,188	0,094	0,047

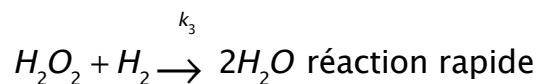
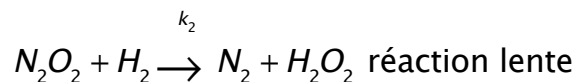
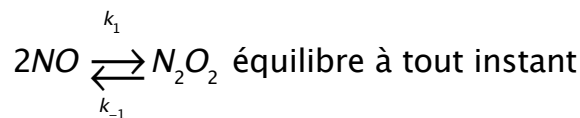
4.1.4. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente $k_{app(3)}$ pour ces nouvelles conditions expérimentales.

4.1.5. Déterminer l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium $H_3O^+(aq)$. En déduire la valeur de la constante de vitesse $k_{(3)}$ de cette réaction et préciser son unité.

Exercice 3 : Mécanisme de la réaction $2NO_{(g)} + 2H_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + N_{2(g)}$ ◆◆◆

a) cette réaction peut-elle être un acte élémentaire ?

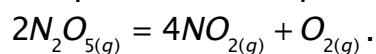
b) Le mécanisme proposé est le suivant :



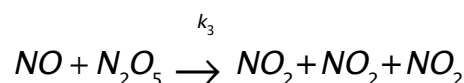
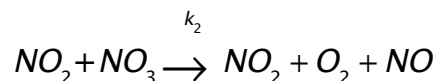
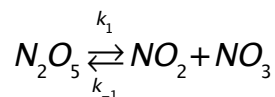
Etablir l'expression de la vitesse de formation de H_2O en fonction des concentrations $[NO]$ et $[H_2]$.

Exercice 4 : Mécanisme réactionnel ◆◆◆

On considère la transformation chimique modélisée par l'équation de réaction suivante :



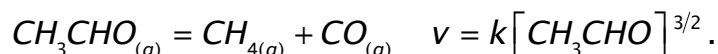
Le mécanisme proposé est le suivant :



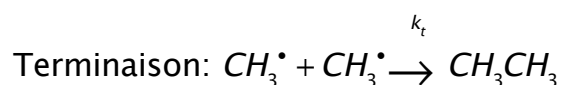
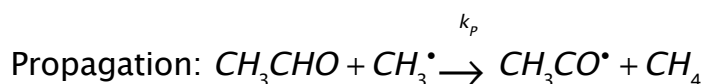
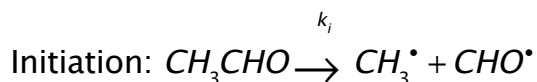
Montrer que la vitesse de disparition de N_2O_5 est de la forme $k[N_2O_5]$. En déduire k en fonction de k_1, k_{-1}, k_2 et k_3 . On pourra utiliser l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les intermédiaires réactionnels.

Exercice 5 : Réaction en chaîne ◆◆◆◆

On considère la pyrolyse (décomposition en l'absence d'air) de l'éthanal (CH_3CHO) dont la vitesse de réaction est d'ordre $3/2$ par rapport à CH_3CHO :



Le mécanisme de cette réaction est celui d'une réaction en chaîne, il s'agit du mécanisme de Rice-Herzfeld :



Pour simplifier l'analyse, on ignore les sous-étapes qu'engendre $CHO\cdot$ (qui conduit à la formation de CO et H_2)

Montrer qu'à partir de ce mécanisme on retrouve $v = k[CH_3CHO]^{3/2}$ avec $k = k_p (k_i/2k_t)^{1/2}$ (Utiliser l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les intermédiaires réactionnels).