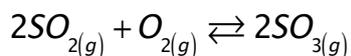


Cinétique chimique, série n°1 : vitesse de réaction, ordre**Exercice 1 : Révision, avancement de réaction**

Soit l'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène supposée totale dans les conditions opératoires (P et T fixées, phase gazeuse...), d'équation-bilan :



a) On part à l'état initial (EI) d'un mélange équimolaire 1 mol de SO_2 + 1 mol de O_2 . Dresser un tableau d'évolution en utilisant l'avancement de réaction à l'instant t . En déduire l'avancement final ξ_f .

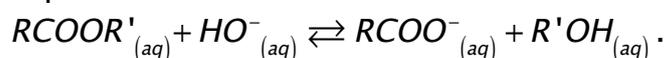
b) Même question si l'on part désormais d'un mélange 1 mol de SO_2 + 1 mol d'air.

c) Même question si l'on part d'un mélange 2 mol de SO_2 + 5 mol d'air.

Rappel : on assimile l'air au mélange 20 % de O_2 + 80 % de N_2 .

Exercice 2 : Réaction d'ordre globale deux : saponification

On étudie la réaction de saponification suivante :



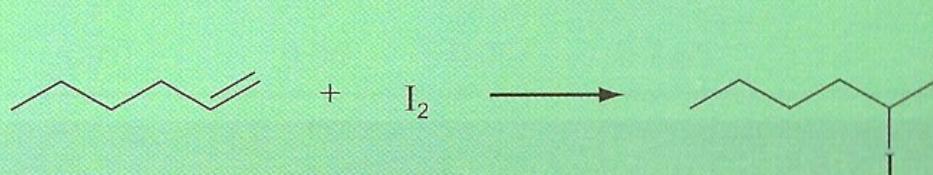
Dans un litre d'eau thermostatée à 27°C, on introduit sans variation de volume 10^{-2} mol d'hydroxyde de sodium et 10^{-2} mol d'ester (RCOOR'). Au bout de 2 heures, on constate qu'il ne reste que 25 % de NaOH .

a) Etablir la loi $x = [\text{R}'\text{OH}] = f(t)$ dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre globale deux.

b) En déduire la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Exercice 3 : Forme intégrée des équations de vitesse**Exercice dirigé 8.6** Utilisation de la forme intégrée des équations de vitesse pour étudier la réaction de l'iode sur le hex-1-ène.

L'hex-1-ène réagit avec I_2 dans une réaction d'addition, pour donner le 1,2-diiodohexane (l'addition des halogènes sur les alcènes est discutée dans la Section 21.3).



La réaction est effectuée en solution à 298 K en utilisant un large excès de hex-1-ène. Utilisez les données du tableau suivant pour trouver l'ordre de la réaction par rapport à I_2 .

t / s	0	500	1 500	2 500	3 500	4 500	5 500	6 500	7 500
$[\text{I}_2] / 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	20,0	17,5	14,1	11,7	10,1	8,9	7,9	7,1	6,5

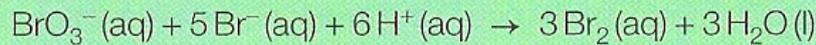
Stratégie

L'objectif de cet exercice est d'expliquer l'usage de la forme intégrée d'une équation de vitesse pour trouver l'ordre de la réaction par rapport à I_2 .

Exercice 4 : Méthode de la vitesse initiale

Exercice dirigé 8.5 Utilisation de la méthode des vitesses initiales pour étudier la réaction entre les ions bromates et les ions bromures

Les ions bromates (BrO_3^-) réagissent avec les ions bromures (Br^-) en solution acide pour former le dibrome (Br_2)



La concentration de $\text{BrO}_3^-(\text{aq})$ est suivie à 298 K pour quatre expériences séparées avec, pour chacune, des concentrations initiales de réactifs différentes, comme montré dans le tableau suivant.

Expérience	Concentration initiale / mol dm^{-3}			Vitesse initiale / $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
	$[\text{BrO}_3^-(\text{aq})]$	$[\text{Br}^-(\text{aq})]$	$[\text{H}^+(\text{aq})]$	
1	0,10	0,10	0,10	1,2
2	0,20	0,10	0,10	2,4
3	0,10	0,30	0,10	3,6
4	0,20	0,10	0,20	9,6

(a) Déterminez l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs et donnez l'ordre global de la réaction.

(b) Écrivez l'équation cinétique globale de la réaction et calculez une valeur de la constante de vitesse, k , à 298 K.

Stratégie

En examinant les données, trouvez comment la vitesse initiale varie pour chaque réactif lorsque sa concentration initiale varie. Pour isoler l'effet de chaque réactif, comparez les expériences qui ne diffèrent que par la concentration d'un seul réactif.

Exercice 5 : Energie d'activation

La réaction $2\text{N}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ est du premier ordre en N_2O . Tous les corps sont gazeux (les gaz sont supposés parfaits) et le volume reste constant.

A $t = 0$ min, on a N_2O seul sous $P_0 = 1$ bar.

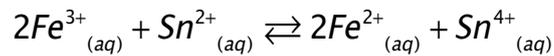
A $t = 20$ min à $T_1 = 283$ K, la pression totale est $P_1 = 1,006$ bar.

A $t = 20$ min à $T_2 = 873$ K, la pression totale est $P_2 = 1,12$ bar.

Déterminer les valeurs de la constante de vitesse aux diverses températures et l'énergie d'activation.

Exercice 6 : 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 .

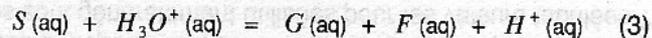
b) Comment varie, en fonction de $[Fe^{3+}]_0$, $t_{1/2}$ dans des mélanges où les ions Sn^{2+} sont en grand excès ?

Exercice 7 : Détermination expérimentale des ordres partiels (extrait du concours Vêto 2005)

4. ETUDE CINETIQUE 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.