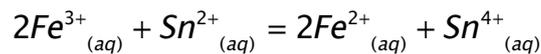


Cinétique chimique série n°2: Détermination des ordres, mécanismes**Exercice 1 : Détermination expérimentale des ordres partiels** ♦♦

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 :

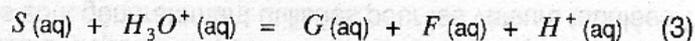
$[Sn^{2+}]_0$	$C$	$1,50C$	$2,00C$	$3,00C$
$t_{1/2}$	$\theta$	$0,44\theta$	$0,25\theta$	$0,11\theta$

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 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 <sup>-1</sup> )	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 <sup>-1</sup> )	0,380	0,188	0,094	0,047

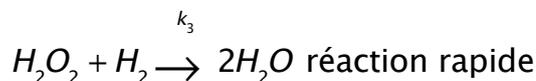
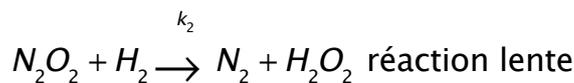
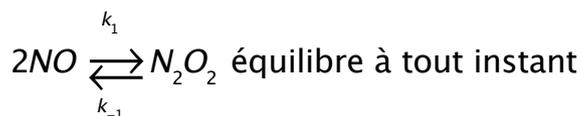
4.1.4. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app(3)}$  pour ces nouvelles conditions expérimentales.

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 $2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$ ♦♦♦♦

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

b) Le mécanisme proposé est le suivant :



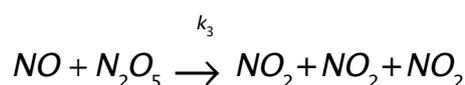
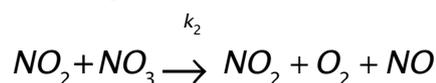
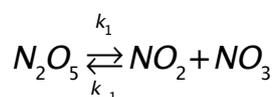
Etablir l'expression de la vitesse de formation de  $H_2O$  en fonction des concentrations  $[NO]$  et  $[H_2]$ .

### Exercice 4 : Mécanisme réactionnel ♦♦♦♦

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



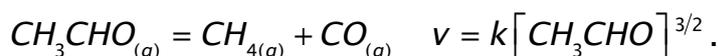
Le mécanisme proposé est le suivant :



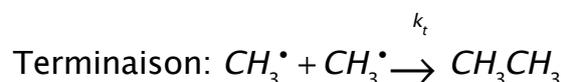
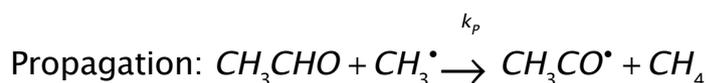
Montrer que la vitesse de disparition de  $N_2O_5$  est de la forme  $k[N_2O_5]$ . En déduire  $k$  en fonction de  $k_1, k_{-1}, k_2$  et  $k_3$ . On pourra utiliser l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les intermédiaires réactionnels.

### 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  $CHO^\bullet$  (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).