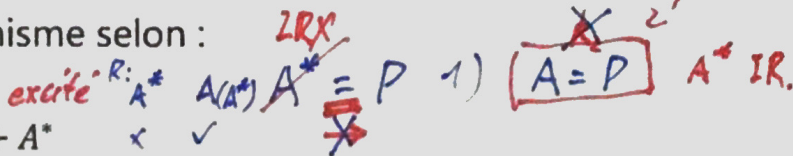
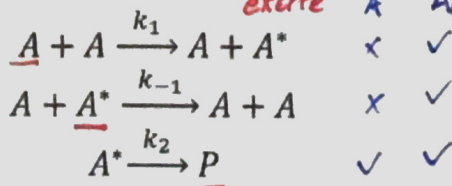


On propose un mécanisme selon :



2) En appliquant l'AEQS à A^* IR

$$\Rightarrow \frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$$

$v_1 = k_1 \dots v_2 = k_2 \dots$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \leftarrow 1'$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 \quad 1'$$

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad 1'$$

1. Quel est le bilan de la réaction ? (2')

2. Appliquer l'AEQS à A^* et en déduire la loi de vitesse. (5')

3. Déterminer la loi de vitesse si l'étape 2 est l'étape cinétiquement déterminante, en supposant que les réactions (1) et (-1) forment un équilibre rapide. (5')

3) l'équilibre rapide sur l'étape 1

$$v_1 = v_{-1} \quad \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1} [A]} = \frac{[A][A^*]}{[A]^2} = K_1^0$$

必需 $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A^*]}{[A]} = K_1^0$
 commun. inconnu

不是必需写出 K_1^0
 $K_1^0 = \frac{[A^*]}{[A]} \leftarrow$ 直接写没分

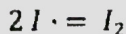
l'étape 2 est l'e.c.d.

$$\Rightarrow v = v_2 = k_2 [A^*] \quad 1'$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \quad 1'$$

ou $v = k_2 K_1^0 [A]$ avec $K_1^0 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad 1'$

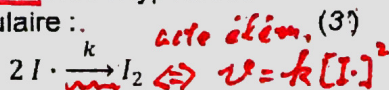
La recombinaison des atomes d'iode :



On mesure pour différentes concentrations en argon et en atomes d'iode la vitesse initiale v_0 en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

v_0 en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		cte $[I \cdot]_0$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
		10,0	20,0	40,0	60,0
$[Ar]_0$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	1,0	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	10,0	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$

1. Montrer que ce tableau n'est pas compatible avec l'hypothèse bimoléculaire :



2. Déterminer les ordres partiels initiaux de la réaction de recombinaison des atomes d'iode. (4°)

3. Calculer la constante de vitesse. (3°)

1) $v = k[I \cdot]^2$ par la loi de van't Hoff pour l'acte élém. proposé 1°

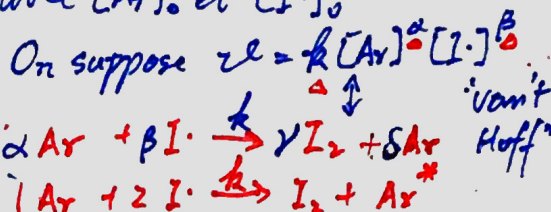
v dépendant avec $[I \cdot]$ ✓ 1°

est indépendant avec $[Ar]$ ✓ 1°

n'est pas en accord avec les résultats exp. de 1ère colonne.

v_0 est correspondant avec $[Ar]_0$.

2) la v_0 est fonctionnée avec $[Ar]_0$ et $[I \cdot]_0$



$m = 3$

$v_0 [Ar]_0 \Rightarrow v_0 = k[Ar]_0^{\alpha} \Rightarrow \ln v_0 = \ln k_{app} + \alpha \ln [Ar]_0$ R.L

Méthode différentielle

v_0		cte $[I \cdot]_0$	cte	cte	cte
		10	20	40	60
$[Ar]_0$ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0E+03	8.7E-04	3.5E-03	1.4E-02	3.1E-02
	5.0E+03	4.3E-03	1.8E-02	7.0E-02	1.6E-01
	1.0E+04	8.7E-03	3.5E-02	1.4E-01	3.1E-01

$\ln v_0 = \ln k_{app}' + \beta \ln [I \cdot]_0$

$k_{app}' = k[Ar]_0$
cte.

$\ln v_0 = \ln k_{app} + \alpha \ln [Ar]_0$ $k_{app} = k[I \cdot]_0 = \text{cte}$ 1°

$R^2 =$	0.9999	0.9998	1.000	0.9998
(a)	0.9987	1.003	1.000	1.003
(b)	-13.948	-12.579	-11.176	-10.399
k	8.76E-09	8.61E-09	8.75E-09	8.46E-09

colonne

1° 2° 3° 4°

$b' = \ln(k[Ar]_0)$

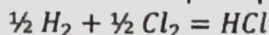
$b = \ln(k[I \cdot]_0)$

$\alpha = \alpha' = 1$

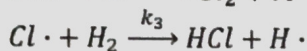
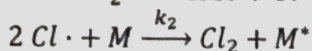
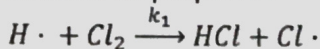
$\beta = \alpha' = 2$

l'ordre 3 $\Rightarrow \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Bilan de la réaction principe :



Le mécanisme proposé :



A Il est un mécanisme par stade.

B $v = v_3$

C $v_2 = k_2 [Cl \cdot] [M]$

D $v_2 = v_4$

E L'étape 4 est étape d'initiation

F $\frac{d[Cl \cdot]}{dt} = v_1 - 2v_2 - v_3 + 2v_4 = 0$

3分钟



$$v = \frac{v_{\text{ak}}}{|v_{\text{ak}}|} = -2 \cdot \frac{d[H_2]}{dt} = 2v_3 = -2 \frac{d[Cl_2]}{dt} = 2(v_1 - v_2 + v_4)$$

$$= \frac{d[HCl]}{dt} = v_1 + v_3$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -v_3$$

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = -v_1 + v_2 - v_4$$

$$\Rightarrow v_1 = v_3$$

$$\frac{d[HCl]}{dt} = v_1 + v_3$$

$$2v_3 = 2v_3 - 2v_2 + 2v_4$$

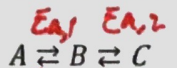
$$\Rightarrow v_2 = v_4$$

$$\frac{d[Cl \cdot]}{dt} = v_1 - 2v_2 - v_3 + 2v_4 = 0$$

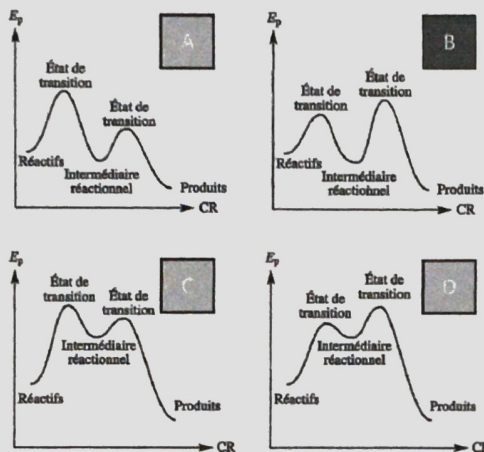
多选题 3分

设置

Pour une réaction $A = C$ sur deux étapes, on a un mécanisme par stade :



Si l'AEQS peut appliquer sur B, son profil de réaction est probablement :



2分钟

Formation :

$\Leftrightarrow \begin{cases} A \rightarrow B \text{ difficile, et} \\ C \rightarrow B \text{ difficile,} \end{cases} \Rightarrow E_{a,1} \text{ et } E_{a,2} \text{ sont grandes}$

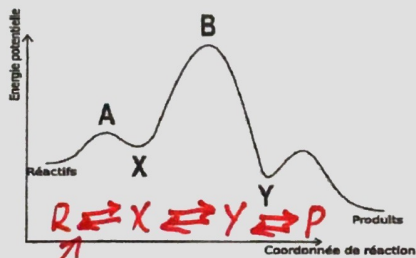
Consommation :

$\begin{cases} B \rightarrow A \text{ facile, ou} \\ B \rightarrow C \text{ facile, ou} \\ B \rightarrow A \text{ et } B \rightarrow C \text{ faciles} \end{cases} \Rightarrow E_{a,1} \text{ et/ou } E_{a,2} \text{ sont petites}$

多选题 4分

设置

On considère la réaction dont le profil énergétique est le suivant :



A Cette réaction se déroule en trois actes élémentaires.

B A est un intermédiaire réactionnel.

C Y est un intermédiaire réactionnel.

D B est un état de transition.

E La deuxième étape est probablement l'étape cinétiquement déterminante.

F On peut appliquer l'AEQS à X.

Ep. Y : minimum local $\Rightarrow Y = I.R.$

Ep. B : maximum local $\Rightarrow B = E.T$

$R \rightarrow P$

$E_{a,2} \gg E_{a,3} \approx E_{a,1} \cdot k_3 = k_1 \gg k_2 \rightarrow 0$

~~non~~

non, car l'équilibre rapide sur l'étape 1

2分钟