

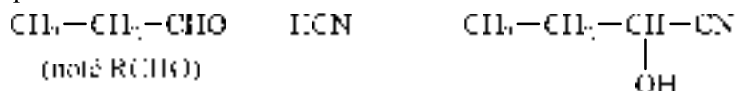
### □ Dismutation des ions hypobromite

La réaction d'équation  $3 \text{BrO}^-_{(\text{aq})} = \text{BrO}^-_{3(\text{aq})} + 2 \text{Br}^-_{(\text{aq})}$  admet un ordre, et a une constante de vitesse égale à  $5,61 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ \text{C}$ .

1. Exprimer les vitesses de formation des produits de la réaction et la vitesse de disparition du réactif. Quel est le lien entre la vitesse volumique de la réaction et ces vitesses ?
2. Quel est l'ordre de la réaction par rapport aux ions hypobromite  $\text{BrO}^-$  ? Écrire la loi de vitesse correspondante.
3. On part d'une solution contenant les ions  $\text{BrO}^-$  à la concentration  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - a) Calculer le temps de demi-réaction.
  - b) Déterminer la composition du mélange réactionnel à la date  $t = 3 \text{ min}$ .
  - c) À quelle date 75 % des ions hypobromite auront-ils été consommés ?

### □ Synthèse d'une cyanhydrine

On étudie la cinétique de la réaction entre l'acide cyanhydrique HCN et le propanal  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  (noté RCHO par la suite), pour conduire à un composé organique appelé cyanhydrine. L'équation de la réaction est donnée ci-dessous :



La réaction est effectuée à  $25^\circ \text{C}$  en maintenant le pH constant et égal à 4,2.

Six expériences ont été réalisées, pour des valeurs différentes des concentrations initiales en acide cyanhydrique et en propanal. La concentration initiale en acide cyanhydrique HCN est notée  $c_0$  et la concentration initiale en propanal est notée  $c_1$ . Pour chaque expérience, on a mesuré le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Expérience n°	1	2	3	4	5	6
$c_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,20	0,20	0,10	0,05	0,10	0,10
$c_1 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,20	0,01	0,10	0,05	0,005	0,001
$t_{1/2} \text{ (s)}$	950	660	1900	3800	1320	1320

On note  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels respectifs de la réaction par rapport à HCN et au propanal. La vitesse de la réaction admet donc une expression de la forme :  $v = k_{\text{obs}} \times [\text{HCN}]^\alpha \times [\text{RCHO}]^\beta$ , où  $k_{\text{obs}}$  est la constante de vitesse observée dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus.

1. Parmi les six expériences réalisées, lesquelles permettent de déterminer l'ordre global de la réaction ? Justifier.
2. Montrer que l'ordre global de la réaction est égal à 2.
3. Dans quelles conditions expérimentales doit-on se placer pour déterminer séparément la valeur de l'un des ordres partiels,  $\alpha$  ou  $\beta$  ? Expliquer brièvement pourquoi.
4. Montrer qu'à partir de certains résultats du tableau on peut déterminer les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ . Montrer que  $\alpha = \beta = 1$ .
5. Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k_{\text{obs}}$  à  $25^\circ \text{C}$ .

*D'après Centrale-Supélec*