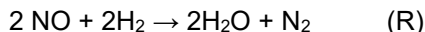
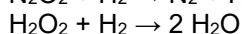
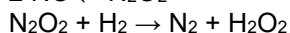
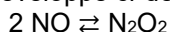


Ex 1 : encore des oxydes d'azote

Soit la réaction suivante :



Son mécanisme est développé ci-dessous :



k_1 et k_{-1}

k_2

k_3

équilibre rapide

étape lente

1. La réaction (R) est-elle élémentaire ? Pourquoi ?
2. Identifier les IR, peut-on leur appliquer l'AEQS ? Pourquoi ?
3. Déterminer la loi de vitesse.
4. Exprimer E_a à partir des E_{a_i}

Ex 2 : Arrhénius

Pour la réaction $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$

on a établi les résultats expérimentaux suivants (k étant la constante de vitesse de cette réaction)

T (°C)	0	6	18	24	30
$10^5 k \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$	5.60	11.8	48.8	100	208

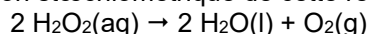
1. Quel est l'ordre de cette réaction ?
2. Déterminer E_a .

On donne $R=8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Résultats : $E_a=82,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A=3,11 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Ex 3 : Réaction avec dégagement gazeux

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou « eau oxygénée ») se décompose en présence de divers catalyseurs ; l'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit :



On soumet à cette réaction une solution de H_2O_2 dans l'eau et l'on mesure, en fonction du temps, le volume de dioxygène dégagé (mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression).

Le résultat de ces mesures est consigné dans le tableau suivant

t(min)	0	15	30	45	60	75	90
$V_{\text{O}_2}(\text{L})$	0	7.8	13.0	16.3	18.3	19.5	20.5

Après un temps suffisamment long (t_∞) pour que le dégagement de dioxygène ait totalement cessé, on en a recueilli un volume total $V_\infty=22,0\text{L}$.

- a) On a des raisons de supposer que la réaction est d'ordre 1 ; ces résultats permettent-ils de le confirmer ?
- b) Quelles sont les valeurs de la constante de vitesse, du temps de demi-réaction et le temps de trois quart réaction (temps au bout duquel les $\frac{3}{4}$ du réactif sont consommés).

Ex 4 : Etude de la dissociation du chlorure de sulfuryle

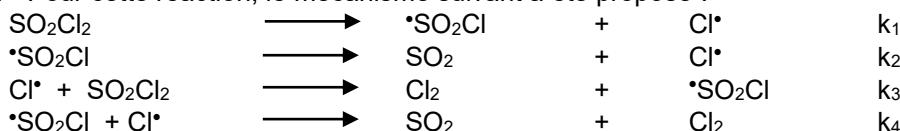
On étudie la dissociation du chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ composé peu stable qui se dissocie totalement à haute température en dioxyde de soufre gazeux et dichlore gazeux selon la réaction :



1. On donne les graphes retraçant l'évolution de $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ en fonction du temps t pour différentes pressions initiales en $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ à une température donnée.

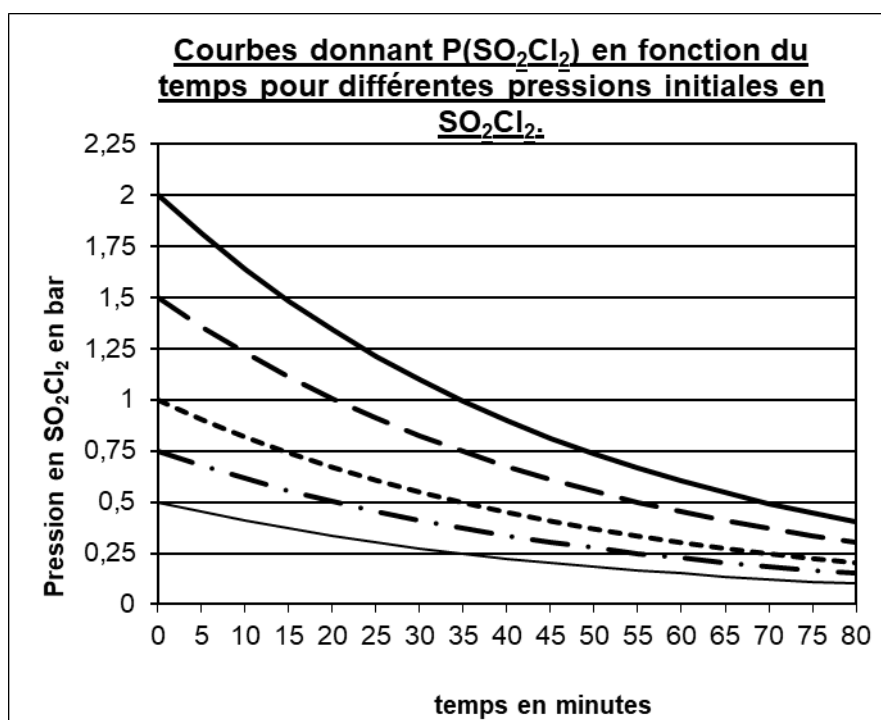
A l'aide des courbes, déterminer, pour chaque condition expérimentale proposée, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. En justifiant clairement la réponse, en déduire l'ordre de la réaction.

2. Calculer la constante cinétique k .
3. Pour cette réaction, le mécanisme suivant a été proposé :



En utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) ou principe de Bodenstein, donner la loi de vitesse suivie par SO_2Cl_2 et retrouver ainsi l'ordre de la réaction.

4. Etablir l'expression approchée de la constante de vitesse (k) en tenant compte de la faible probabilité de la première étape; montrer que l'énergie d'activation (E_a) de la réaction peut alors s'exprimer en fonction de celles de E_{a_i} des divers actes élémentaires.

**Ex 5 : Détermination d'ordres initiaux**

On considère la transformation modélisée par l'équation bilan ci-dessous, qui est une des nombreuses transformations se déroulant dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion. Toutes les espèces sont à l'état gazeux : $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

On souhaite étudier la cinétique de la transformation. Dans ce but, on réalise plusieurs expériences à différentes concentrations initiales et on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction.

Expérience	$[\text{NO}_2]_0$ (mol · L ⁻¹)	$[\text{CO}]_0$ (mol · L ⁻¹)	v_0 (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,1	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$
2	0,1	0,4	$8 \cdot 10^{-2}$
3	0,2	0,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$

Déterminer les ordres partiels initiaux par rapport à chacun des réactifs. Évaluer numériquement la constante de vitesse.

Préciser les expressions de $v_{\max}$ et K_m .

3. Cette expression est-elle en accord avec les caractéristiques cinétiques du modèle de Michaelis-Menten?

4. Pour le couple enzyme-substrat flavocytochrome b2 et pyruvate, on réalise une série de mesures de vitesse de réaction initiale en fonction de diverses concentrations initiales choisies en pyruvate. À l'aide d'une régression linéaire, déterminer graphiquement $v_{\max}$ et K_M .

$[\text{pyruvate}]_0$ (μmol · L ⁻¹)	5	10	50	500	1000
v_0 (mmol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	11.7	17.5	29.2	34.3	34.7

Ex 6 : Questions ouvertes

A/ On étudie la réaction $4 \text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$. On suit l'évolution de la pression globale P en fonction de t . On suppose qu'on part uniquement de PH_3 et que la réaction est d'ordre 1. Quelle courbe doit-on tracer ?

B/ On étudie la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle par la soude Na^+ , HO^- en milieu aqueux : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. On suit l'évolution de la conductivité au cours du temps. On suppose qu'on part des réactifs en proportion stœchiométrique et que la réaction est d'ordre partiel 1, par rapport à chacun des réactifs. Quelle courbe doit-on tracer ? (● tous les ions comptent même les spectateurs).