

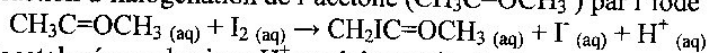
Janvier 2008

Licence de Chimie

Epreuve de Cinétique

Durée 1h30

Responsables: M. Spichity, P. Légaré

I) La réaction d'halogénéation de l'acétone ($\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_3$) par l'iodeest autocatalysée par les ions H^+ produits par la réaction.

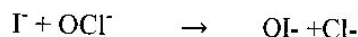
- a) Quelles sont les différentes possibilités de définir la vitesse de cette réaction? (1 point)
 b) Déterminez l'ordre de cette réaction par rapport à $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_3$, I_2 et H^+ en utilisant les données expérimentales de la vitesse initiale V_0 contenues dans le tableau ci-dessous. (On observe de plus que les produits $\text{CH}_2\text{IC}=\text{OCH}_3$ et I^- n'influencent pas la vitesse de la réaction.) (3 points)

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0$ (mol L ⁻¹)	$[\text{I}_2]_0$ (mol L ⁻¹)	$[\text{H}^+]_0$ (mol L ⁻¹)	V_0 (mmol L ⁻¹ s ⁻¹)
0,8	0,002	0,2	0,010
1,6	0,002	0,2	0,019
0,8	0,002	0,4	0,020
0,8	0,004	0,2	0,010

- c) Évaluez la constante de vitesse et formulez la loi de vitesse en fonction de l'avancement x et des concentrations initiales $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0$, $[\text{I}_2]_0$ et $[\text{H}^+]_0$. (2 points)
 d) Calculez la concentration d'iode après 200 minutes de temps de réaction pour des concentrations initiales $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,02 \text{ M}$, $[\text{I}_2]_0 = 0,02 \text{ M}$ et $[\text{H}^+]_0 = 0,02 \text{ M}$. (3 points)

II

La réaction



a une vitesse qui dépend du pH de la solution. Il a été proposé le mécanisme suivant:

- (1) $\text{OCI}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{HOCl}$ rapide
 (2) $\text{HOCl} + \text{I}^- \xrightarrow{k_2} \text{HOI} + \text{Cl}^-$ lent
 (3) $\text{HOI} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{OI}^- + \text{H}^+$ rapide

- a) Quelle est l'étape déterminante de la réaction selon ce mécanisme? En déduire l'expression de la vitesse globale de réaction en fonction de la concentration des espèces participant à cette étape? (2 points)
 b) Montrer que cette expression peut être écrite sous une autre forme mettant en évidence la dépendance avec $[\text{H}^+]$. Indiquer les différentes approximations appliquées. (2 points)
 c) Déterminer l'expression de la constante de vitesse apparente en fonction des constantes cinétiques des étapes élémentaires. Préciser l'unité de cette constante. (1 point)

Tournez svp
→

III

La règle de van t'Hoff est une règle approximative utilisée en chimie, selon laquelle la vitesse d'une réaction double quand la température augmente de 10°C. Comparez ceci à la loi d'Arrhénius :

- a) Déterminez l'énergie d'activation pour une réaction qui obéirait exactement à la règle de van t'Hoff lorsque le milieu réactionnel passe de 10°C à 20 °C. (2 points)
- b) Calculez le rapport des vitesses de cette réaction lorsque la température passe de 10°C à 30°C selon la règle de van t'Hoff (1 point) et selon la loi d'Arrhénius. (2 points)

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$