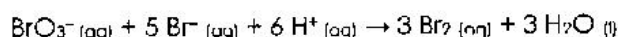


1er problème (6 points)

En phase aqueuse et en présence d'un tampon pH 2-3



a) Quels sont les réactifs-produits qui permettent de déduire la vitesse de la réaction?

Donnez la corrélation entre la vitesse volumique et la dérivée de la concentration par rapport au temps pour les réactifs-produits correspondants.

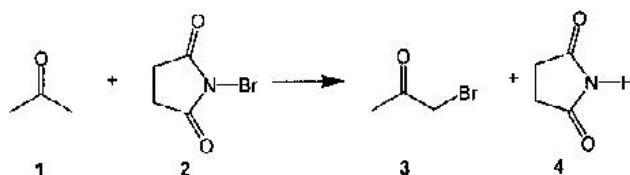
b) La vitesse initiale de réaction est la vitesse instantanée au début de la réaction (temps $t = 0$). Etablissez un mode opératoire abrégé qui permettent de déterminer la vitesse initiale.

c) Déduisez l'ordre de réaction par rapport à BrO_3^- , Br^- , H^+ , en utilisant les données expérimentales ci-dessous. Déterminez la constante de vitesse de la réaction.

concentrations initiales / (mol L^{-1})			$d[\text{Br}_2]/dt (t=0)$ ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
BrO_3^-	Br^-	H^+	
0.50	0.02	pH = 2	3.6×10^{-5}
0.25	0.02	pH = 2	1.8×10^{-5}
0.50	0.04	pH = 2	7.2×10^{-5}
0.50	0.40	pH = 3	7.2×10^{-6}

2nd problème (6 points)

La réaction de l'acétone avec le N-bromosuccinimide produit la bromo-acétone et le succinimide



La réaction comporte deux étapes:

- l'équilibre cétone-énolique (k_1 constante de réaction dans le sens de la formation de l'énol)
- la bromation de l'énol

a) Exprimez la dérivée de la concentration par rapport au temps pour chaque particule qui participe à la réaction selon le mécanisme ci-dessus.

b) Pendant la réaction la concentration en énol reste toujours très faible.

Déterminez la loi de vitesse en indiquant toutes les approximations utilisées.

c) Quelle est la constante de vitesse apparente si on travaille avec un grand excédant de NBS par rapport à l'acétone ? Intégrez la loi de vitesse dans cette hypothèse.

d) Comment déterminer expérimentalement la constante de vitesse k_1 en utilisant la méthode de Lineweaver-Burk.

3^{ème} problème (7 points)

Une vitesse de décomposition d'ordre 2 a été mesurée entre 300 et 500K :

T/K	300	350	400	450	500
$10^6 k / \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	7,9	30	79	170	320

A quoi correspondent l'énergie d'activation et le facteur de fréquence ?
Déterminez graphiquement ces deux grandeurs ?

$$R = 8,314 \text{ kJ mol}^{-1}$$