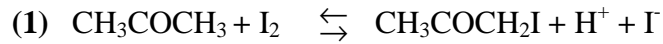


Etude cinétique de l'action du diiode sur la propanone en milieu acide

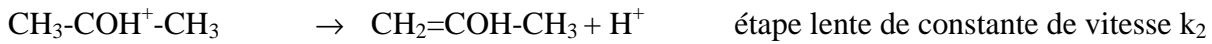
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'équation bilan



La loi de vitesse de cette réaction est :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \cdot [\text{H}^+]$$

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



- 1- Définir le type de mécanisme mis en jeu.
- 2- Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1^0 en fonction des concentrations des espèces.
- 3- Etablir *simplement* la loi de vitesse découlant de ce mécanisme. Est-elle en accord avec la loi expérimentale ?
- 4- On peut suivre l'évolution de la réaction (1) grâce à un dosage volumétrique de I_2 .
 - a- Citer un réactif couramment utilisé au laboratoire pour doser I_2 . En donner sa structure de Lewis.
 - b- Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage correspondante.
 - c- Préciser comment se fait la détection de l'équivalence.

Quels sont les avantages d'un suivi spectrophotométrique de la réaction (1).

Correction :

1- Il s'agit d'un mécanisme par stade ou par transformations successives, puisqu'un premier intermédiaire, $\text{CH}_3\text{-COH}^+\text{-CH}_3$ est formé au cours d'un équilibre rapide et se transforme en $\text{CH}_2=\text{COH-CH}_3$ qui conduit au produit.

2- La constante d'équilibre K_1^0 s'exprime en fonction des concentrations des espèces selon :

$$K^0(T) = \frac{[\text{PH}^+]}{[\text{P}] \cdot [\text{H}^+]}$$

$$\text{avec } \text{PH}^+ = \text{CH}_3\text{-COH}^+\text{-CH}_3 \text{ et } \text{P} = \text{CH}_3\text{COCH}_3$$

3- On en déduit donc que la vitesse dépend de l'étape cinétique déterminante, c'est-à-dire la plus lente, soit l'étape 2 :

$$v = v_2 = k_2 \cdot [\text{PH}^+]$$

$$\text{avec } [\text{PH}^+] = K^0(T) \cdot [\text{P}] \cdot [\text{H}^+]$$

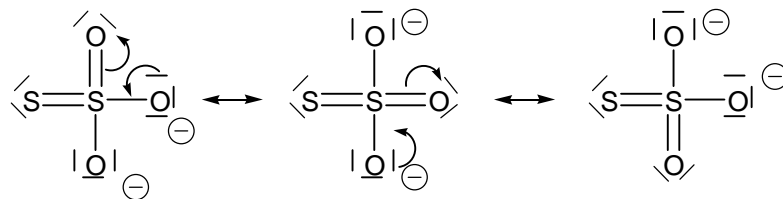
$$\text{d'où } v = k_2 \cdot K^0(T) \cdot [\text{P}] \cdot [\text{H}^+]$$

ce qui correspond bien à la loi de vitesse expérimentale observée

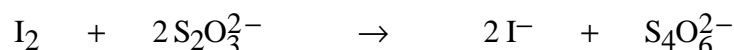
4- On peut suivre l'évolution de la réaction (1) grâce à un dosage volumétrique de I_2 .

a- Un réactif couramment utilisé au laboratoire pour doser I_2 est le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Sa

structure de Lewis est :



b- L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



Exercice

- c-** La détection de l'équivalence se fait par ajout d'empois d'amidon et décoloration de la solution de diiode + empois d'amidon à l'équivalence.
- d-** Les avantages d'un suivi spectrophotométrique de la réaction (1) puisque la solution de diiode est colorée, c'est-à-dire qu'il y a absorption du diiode dans le visible, est une mesure en continue de l'absorbance à l'aide d'un enregistreur relié au spectrophotomètre, et donc une mesure continue de la concentration en diiode restante puisque celle-ci est proportionnelle à l'absorbance selon la loi de Beer-Lambert et l'absence de perturbations liés à des prélèvements effectués dans le milieu réactionnel pour réaliser après une trempe chimique (abaissement de température, dilution ou inhibiteur du catalyseur, soit ajout d'une base) le dosage de la solution de diiode.