

**EPREUVE : Cinétique (sans document)**

**Durée : 2 h**

**Calculatrices autorisées.**

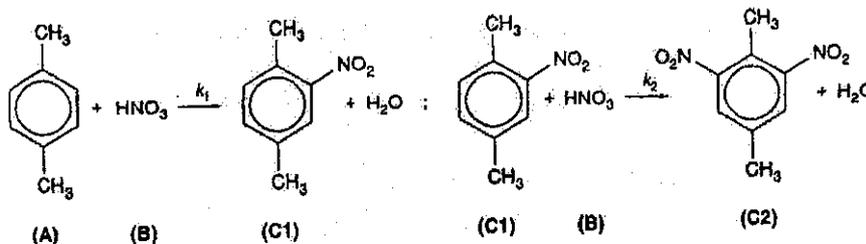
**Pour l'ensemble des questions, vous justifierez vos réponses.**

**I- (/7) Considérons la réaction  $2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_5$**

- 1) Exprimer les vitesses de formation/disparition des trois composés.
- 2) Si cette réaction conduit à un équilibre, exprimer à nouveau ces vitesses.
- 3) Si la réaction initiale, non équilibrée, est une réaction d'ordre 2, avec un ordre partiel en oxygène nul :
  - a- Retrouver la loi cinétique qui relie la concentration en  $\text{N}_2\text{O}_4$  et le temps ;
  - b- Donner la définition du temps de demi-réaction ;
  - c- Exprimer le temps de demi-réaction.

**II- (/5) Réactions successives**

La nitration du 1,4-diméthylbenzène (A) se fait en deux étapes :



Chacune de ces étapes est supposée être d'ordre 1 par rapport à chaque réactif.

A température fixée, on utilise une solution initiale telle que  $[\text{A}]_0 = 1,000 \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{B}]_0 = 1,120 \text{ mol L}^{-1}$ .

Au bout d'un temps considéré comme infiniment long, on obtient :

$[\text{C}2]_\infty = 0,230 \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{B}]_\infty = 0 \text{ mol L}^{-1}$ .

- 1- Etablir le tableau d'avancement faisant apparaître les concentrations.
- 2- Calculer  $[\text{C}1]_\infty$  puis  $[\text{A}]_\infty$ .
- 3- Exprimer la vitesse de formation/disparition des trois espèces aromatiques.
- 4- Exprimer le rapport  $d[\text{C}1]/d[\text{A}]$ .

### III- (/8) Réactions en chaîne

Le craquage thermique de l'éthane peut être décrit par un mécanisme en cinq étapes i avec les constantes de vitesse spécifiques  $k_i$  :

- 1-  $C_2H_6 \rightarrow 2 CH_3\cdot$
- 2-  $CH_3\cdot + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$
- 3-  $C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + H\cdot$
- 4-  $H\cdot + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$
- 5-  $2 C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$

- 1- Quelle(s) est (sont) la(les) étape(s) qui constitu(ent) la phase d'initiation?
- 2- Quelle(s) est (sont) la(les) étape(s) qui constitu(ent) la phase de rupture?
- 3- Quel est le bilan réactionnel de l'ensemble des autres étapes ?
- 4- Quelle(s) est (sont) la(les) étape(s) qui constitu(ent) le maillon de la réaction en chaîne ?  
Quel est son bilan ?
- 5- Quels sont, selon le mécanisme proposé, le ou les produits principaux et le ou les produits secondaires ?
- 6- Que peut-on dire de l'étape 2 ?
- 7- Exprimer la vitesse de formation de chacune des espèces radicalaires ?
- 8- En déduire l'expression de la concentration de ces espèces en fonction des constantes de vitesse spécifiques  $k_i$  et de la concentration en réactif. Justifier le raisonnement.
- 9- En déduire l'expression des vitesses de formation des différents produits. Comparer.