

EPREUVE : Cinétique

Durée : 2 h

Remarque préalable : Pour l'ensemble des questions, vous justifierez vos réponses et définirez tous les paramètres utilisés. **Il sera tenu compte de la qualité de la rédaction.**

I- Oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène (/5)

On dose les ions iodures par du peroxyde d'hydrogène, dans diverses conditions expérimentales (concentrations en iodures et en peroxyde d'hydrogène, avec et sans catalyseur, à différentes températures), en présence d'une concentration constante en thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) et en présence d'amidon. La seule mesure expérimentale est celle du temps au bout duquel les solutions se colorent en bleu.

- 1- A quoi est due la coloration bleue ?
- 2- Expliquez en quoi le temps mesuré permet d'étudier la cinétique de la réaction des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène.

II- Considérons la réaction du dibrome sur un mélange d'éthane (A) et de propane (B) (/6)

$\text{A} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C} + \text{HBr}$ avec $k_1 = 5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$; et $\text{B} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{D} + \text{HBr}$ avec $k_2 = 2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
à $t = 0$, $[\text{C}]_0 = [\text{D}]_0 = 0$

- 1- Exprimer la vitesse de disparition du dibrome.
- 2- Exprimer les vitesses d'apparition de C et D.
- 3- Si les ordres partiels en A et B sont les mêmes et que l'ordre global est le même pour les deux réactions, quel est le rapport $v_{\text{C}}/v_{\text{D}}$ aux temps courts (peu de temps après le début de la réaction)?
- 4- Quel est alors le rapport $[\text{C}]/[\text{D}]$ aux temps courts ?
- 5- Si, à $t = 0$, $[\text{Br}_2]_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et, $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ que devient ce rapport aux temps longs?

III- Réactions en chaîne (/9)

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- $C_2H_6 \rightarrow 2 CH_3^{\bullet}$
- 2- $CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$
- 3- $C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + H^{\bullet}$
- 4- $H^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^{\bullet}$
- 5- $2 C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$

- 1- Quelle(s) est (sont) l'(les) étape(s) qui constitue(nt) la phase d'initiation?
- 2- Quelle(s) est (sont) l'(les) étape(s) qui constitue(nt) la phase de rupture?
- 3- Quel est le bilan réactionnel de l'ensemble des autres étapes ?
- 4- Quelle(s) est (sont) l'(les) étape(s) qui constitue(nt) le maillon de la réaction en chaîne ? Quel est son bilan ?
- 5- Quels est (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.