

EPREUVE : Cinétique (sans document)
Durée : 2 h

Remarques préalables :

Les calculatrices sont autorisées.

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

I-Réaction de la soude sur l'iodure d'éthyle (/9)

En partant de concentrations initiales identiques C_0 en dérivé halogéné et en hydroxyde de sodium, les temps de demi-réaction, mesurés à $T_1 = 298$ K, pour différentes valeurs de C_0 , sont les suivantes :

C_0 en mol L ⁻¹	0,01	0,025	0,05	0,075	0,100
$t_{1/2}$ en min	1100	445	220	150	110

- 1- Donner la définition du temps de demi-réaction.
 - 2- Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique de second ordre. Justifier le raisonnement.
 - 3- Calculer la constante de vitesse à 298 K. Donner la valeur dans le système international.
 - 4- L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 89$ kJ.mol⁻¹; calculer la constante de vitesse à 60 °C.
 - 5- En déduire le temps de demi-réaction pour une concentration initiale en réactifs de 0,05 mol L⁻¹,
à 60°C.
- On donne $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹

II- Réactions en chaîne (/11)

Considérons la réaction de décomposition thermique en phase gazeuse de l'acétaldéhyde dont l'équation bilan s'écrit : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

Un mécanisme simplifié peut être décrit en quatre étapes i avec les constantes de vitesse spécifiques k_i :

- 1- $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{CHO}^\cdot$
- 2- $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}^\cdot$
- 3- $\text{CH}_3\text{CO}^\cdot \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{CO}$
- 4- $2 \text{CH}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

- 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 ? Quel peut-on en dire ?
- 4- Quelle(s) est (sont) l'(les) étape(s) qui constitue(nt) le maillon de la réaction en chaîne ?
- 5- Quels est (sont), selon le mécanisme proposé, le ou les produits principaux et le ou les produits secondaires ?
- 6- Exprimer la vitesse de formation des porteurs de chaînes et de la vitesse de disparition du réactif ?
- 7- En déduire l'expression de la concentration des porteurs de chaînes en fonction des constantes de vitesse spécifiques k_i et de la concentration en réactif. Justifier le raisonnement.
- 8- En déduire l'expression de la ^{concentration}~~concentration~~ en réactif en fonction des constantes de vitesse spécifiques k_i et de la concentration en réactif.
- 9- En fonction des valeurs relatives des k_i , proposer une simplification de cette expression.
- 10- Connaissant cette expression, de quelle manière peut-on vérifier expérimentalement l'ordre partiel de la réaction en réactif ?