

EPREUVE : Cinétique (sans document)

Durée : 2 h

Sans calculatrice.

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

I- 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- $C_2H_6 \rightarrow 2 CH_3^{\cdot}$
- 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) 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.

II- Cinétique de saponification d'un ester en solution aqueuse (/7)

- 1- Ecrire la réaction de la soude sur l'éthanoate d'éthyle.
- 2- Exprimer la vitesse de disparition de l'ester.
- 3- Si la réaction est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs, et si les concentrations initiales en réactifs sont égales, retrouver la loi cinétique.
- 4- Proposer et décrire un protocole de dosage chimique permettant de suivre la concentration en ester en fonction du temps.
- 5- Discuter des avantages et inconvénients, ou contraintes, du dosage conductimétrique par rapport au dosage chimique.
- 6- Si maintenant on dispose de solutions aqueuses d'ester et de soude à $6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a- Dans le cas où la réaction est réalisée en mélangeant 40 mL d'ester et 20 mL de soude, donner le tableau d'avancement.
 - b- Exprimer la conductivité de la solution à $t = 0$ et à t infini. (formule littérale, et formule faisant apparaître les valeurs numériques, ainsi que les unités)

Données : les valeurs des conductivités ioniques molaires dans les conditions de l'expérience sont : $\lambda(\text{Na}^+) = 5.10^{-3} \Omega^{-1}.\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4.10^{-3} \Omega^{-1}.\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{OH}^-) = 19.10^{-3} \Omega^{-1}.\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35.10^{-3} \Omega^{-1}.\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$

III- Cinétique d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée (/4)

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée en milieu aqueux se fait en ajoutant au milieu réactionnel de l'amidon et du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). L'expérience est réalisée à différentes températures, en présence de catalyseur ou non. Expérimentalement, la seule mesure est celle du temps au bout duquel une coloration bleue apparaît.

- 1- Donner les couples redox impliqués dans la réaction d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée.
- 2- Ecrire la réaction d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée.
- 3- A quoi est due la coloration bleue ?
- 4- Quel est le rôle des ions thiosulfate ?
- 5- En quoi la mesure du temps au bout duquel la coloration bleue apparaît nous permet d'accéder à une information cinétique ?