

EPREUVE : Cinétique (sans document)

Durée : 2 h

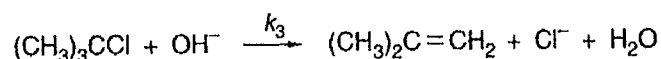
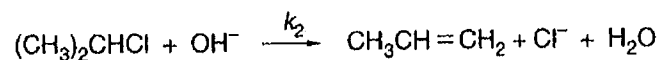
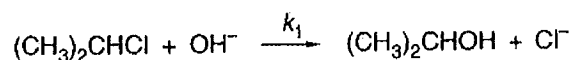
Remarques :

La calculatrice est autorisée.

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

I- Compétition substitution-élimination (/10)

Dans un mélange eau-éthanol, on ajoute u moles de 2-chloropropane et w moles de 2-chloro-2-méthylpropane. Le volume total est égal à 1 litre. Il se produit les réactions suivantes :



On admettra que chaque réaction est d'ordre 1 par rapport au dérivé chloré.

1- Quelle est la condition pour que l'on puisse considérer des vitesses de réaction indépendantes de la concentration en soude ?

2- On mesure, à température constante, les concentrations en propan-2-ol et en ions chlorure en fonction du temps :

t en minutes	10	30	50	80	2000
[propan-2-ol] en mol.L ⁻¹	0,00264	0,00759	0,0121	0,0182	0,0614
[Cl ⁻] en mol.L ⁻¹	0,0227	0,065	0,103	0,155	0,500

A l'instant $t = 0$, $u_0 = 0,300$ en mol.L⁻¹ et $w_0 = 0,200$ en mol.L⁻¹. Au bout de 2000 min, il s'est formé 0,239 mole de propène.

Après 2000 min,

a- que peut-on dire de l'avancement de la réaction ?

b- calculer le rapport k_2/k_1 .

c- ce rapport varie-t-il avec t ?

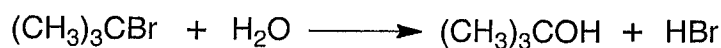
3- Exprimer la vitesse de disparition du 2-chloropropane. En déduire la loi de vitesse.

4- Une résolution graphique conduit à $k_1 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. En déduire k_2 .

1/2

- 5- Exprimer la concentration en 2-méthylpropène en fonction de la concentration en ion chlorure et en propan-2-ol.
- 6- Exprimer la vitesse de disparition du 2-chloro-2-méthylpropane et la loi de vitesse associée.
- 7- En déduire, à partir des concentrations mesurées à un instant t donné, la valeur de k_3 .

II- (/6) La réaction d'hydrolyse du 2-bromométhylpropane est réalisée dans un solvant constitué d'un mélange de 10% d'eau et de 90% d'acétone :



Les résultats obtenus à 25°C sont donnés dans le tableau ci-dessous.

t en heures	0	2	4	8	12	20	30	40
C en mol.L ⁻¹	0,100	0,090	0,080	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

C représente la concentration en 2-bromométhylpropane.

- 1- Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du premier ordre par rapport au 2-bromométhylpropane et calculer la constante de vitesse spécifique.
 - 2- Dans les mêmes conditions, mais à 50°C, le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Calculer la constante de vitesse à cette température.
 - 3- En déduire l'énergie d'activation de la réaction.
- On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

III- Mécanisme (/4)

Le dioxyde d'azote peut réagir avec l'ozone pour former du pentoxyde de diazote et de l'oxygène selon la réaction : $2 \text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$

Expérimentalement, il a été démontré que la loi de vitesse pour cette réaction est :

$$v = k[\text{NO}_2][\text{O}_3].$$

Proposez un mécanisme réactionnel plausible en deux étapes, en précisant l'étape cinétiquement déterminante et l'étape de constante de vitesse plus élevée (justifier). Quel est l'intermédiaire réactionnel?