

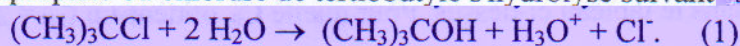
EPREUVE de CINÉTIQUE CHIMIQUE

Durée conseillée: 1h

Documents non autorisés ; la présentation, la clarté et la concision des réponses seront prises en compte dans la notation ; les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes

1) Cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



Les mesures cinétiques ont montré que la vitesse de cette réaction ne dépend que de la concentration du chlorure de tertiobutyle.

1a) Démontrer la relation existant entre k , t , C_t et C_0 , et où k est la constante de vitesse de la réaction, t le temps, C_t est la concentration du chlorure de tertiobutyle au temps t et C_0 sa concentration initiale.

On se propose de suivre l'évolution de la réaction (1) par conductimétrie. La conductivité σ de la solution au cours de la réaction, qui est proportionnelle aux concentrations ioniques, est donnée par l'expression :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}^0 \times [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^0 \times [Cl^-]$$

Dans cette relation, $\lambda_{H_3O^+}^0$ et $\lambda_{Cl^-}^0$ sont respectivement les conductivités molaires à dilution infinie des ions H_3O^+ et Cl^- .

1b) Etablir à l'instant t les concentrations des ions issus de la réaction d'hydrolyse en fonction des concentrations C_0 et C_t . Exprimer les conductivités σ_∞ et σ_t , où σ_∞ représente la conductivité de la solution quand t tend vers l'infini et σ_t la conductivité au temps t .

Montrer que :

$$\ln\left(\frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma_t}\right) = kt$$

2 - Etude cinétique d'une réaction de substitution nucléophile SN_2

Un exemple de substitution nucléophile SN_2 est donné par la réaction élémentaire suivante :



2a) Déduire l'ordre de la réaction en justifiant la réponse par le raisonnement sur la copie.

2b) En partant de concentrations initiales identiques C_0 en dérivé halogéné et en hydroxyde de sodium, établir la relation existant entre C_0 , C_t , t et k , où C_t est la concentration en

dérivé halogéné et en hydroxyde de sodium au temps t et k est la constante de vitesse de la réaction.

Les temps de demi-réaction, $t_{1/2}$, mesurés à 298 K pour différentes valeurs de C_0 , sont les suivants :

C_0 (mol·L ⁻¹)	0,01	0,025	0,05	0,075	0,100
$t_{1/2}$ (mn)	1110	445	220	150	110

2c) Calculer la valeur moyenne de k à 298 K en utilisant tous les couples de valeurs ($C_0, t_{1/2}$) consignés dans le tableau ci-dessus. Pour quelle C_0 obtient-on $t_{1/4} = 200$ mn ?

3) Etude cinétique de la décomposition de la dolomite

La réaction de décomposition de la dolomite, un carbonate double de calcium et de magnésium, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, a été étudiée à trois différentes températures : 923, 943, et 973 K.

Le traitement des données cinétiques a fourni les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction, E_a , et du facteur pré-exponentiel A : $E_a = 384 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $A = 2,44 \times 10^{18} \text{ mn}^{-1}$.

3a) A l'aide de l'équation d'Arrhenius, dont on explicitera la signification des différents termes, calculer la constante de vitesse k à chaque température et discuter l'évolution de sa valeur avec la température.

Au cours des mêmes expériences, on a déterminé, pour chaque isotherme, le temps nécessaire pour obtenir le même taux de décomposition, $\alpha = 0,45$, de la dolomite :

T (K)	Temps (mn) à $\alpha = 0,45$
923	1424
943	401
973	106

3b) Montrer que les valeurs de k calculées à l'alinéa 3a par application de la loi d'Arrhenius sont en accord satisfaisant avec celles que l'on obtient, aux températures correspondantes, en admettant que le taux de décomposition de la dolomite obéit à la loi cinétique suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)$$

Donnée : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$