

Samedi 30 septembre 2006  
**DS n°1**  
**Cinétique Chimique**  
Durée : 2 heures

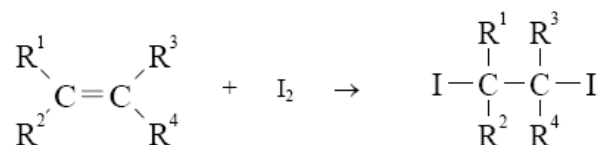
**Instructions générales :**

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 4 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les deux parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

**Première Partie : Etude cinétique de l'addition de diode sur un alcène**

Cette partie est tirée d'un problème de l'épreuve du concours commun 2004 des écoles des mines d'Albi, d'Alès, de Douai et de Nantes. Seul le **I** de ce premier problème est abordé ici.

On étudie la cinétique de la réaction d'addition du diiode sur un alcène suivant le schéma général suivant :



Le but de l'étude est de déterminer l'influence de la nature de l'alcène et du solvant sur l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode, sur la constante k de la réaction et sur le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

Le principe de la manipulation est le suivant :

- A la date  $t = 0$ , du diiode  $I_2$  est mis à réagir sur l'un des alcènes étudiés dans un solvant donné.
- A des dates  $t$  successives, on effectue des prélèvements du milieu réactionnel que l'on dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  afin de déterminer la quantité de diiode n'ayant pas encore réagi.
- L'allure de différentes courbes faisant intervenir des fonctions de  $[I_2]$  et  $t$  permet de déterminer l'ordre de la réaction, sa constante de vitesse  $k$  et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  pour un couple alcène-solvant donné.

**I) Etude cinétique de la réaction d'addition de diiode sur un alcène**

Le protocole opératoire utilisé pour chaque couple solvant-alcène est le suivant :

(1) Mise en route de la réaction d'addition

A la date  $t = 0$ , sont mis en présence dans un erlenmeyer de 250 mL, 50 mL d'une solution à  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$  d'alcène dans le solvant d'étude et 50 mL de solution à  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  de diiode  $I_2$  dans le solvant d'étude. On laisse la réaction se faire, sous agitation, à la température constante de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(2) Dosages réalisés à différentes dates  $t$  :

A  $25 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de iodure de potassium  $K^+, I^-$  à  $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute  $v_0 = 5 \text{ mL}$  de solution prélevée depuis le milieu réactionnel. La date  $t$  est relevée au moment où la pipette de  $5 \text{ mL}$  contenant le prélèvement est à moitié vidée. La solution ainsi préparée est immédiatement titrée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  à  $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'équivalence du dosage la coloration jaune de la solution titrée disparaît. Le volume correspondant à l'équivalence du dosage est relevé.

**A) Etude théorique de la loi de vitesse suivant que la réaction est d'ordre partiel 1, 2 ou 3 par rapport au diiode I<sub>2</sub>**

I.A.1.a) Donner la définition de la vitesse volumique  $v$  de réaction en utilisant les concentrations de chacun des réactifs.

I.A.1.b) Donner l'expression de la vitesse de réaction, sachant que la réaction admet un ordre partiel  $n$  par rapport au diiode I<sub>2</sub> et un ordre partiel  $p$  par rapport à l'alcène. Que vaut l'ordre global ?

I.A.1.c) Montrer que, dans le milieu réactionnel, l'alcène est introduit en large excès par rapport au diiode. Montrer que l'expression de la vitesse de réaction peut alors se mettre sous une forme simplifiée, faisant apparaître une constante de vitesse apparente, que l'on notera  $k_{app}$ . De quelle technique de détermination d'un ordre s'agit-il ici ?

I.A.2.a) Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel  $n = 1$  par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps  $t$ , en fonction de  $[I_2]_0$ , concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel,  $k_{app}$  et  $t$ .

Quelle fonction de la variable  $[I_2]$  faut-il représenter en fonction de  $t$  pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à I<sub>2</sub> ?

I.A.2.b) Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel  $n = 2$  par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps  $t$ , en fonction de  $[I_2]_0$ , concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel,  $k_{app}$  et  $t$ .

Quelle fonction de la variable  $[I_2]$  faut-il représenter en fonction de  $t$  pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 2 par rapport à I<sub>2</sub> ?

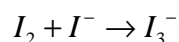
I.A.2.c) Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel  $n = 3$  par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps  $t$ , en fonction de  $[I_2]_0$ , concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel,  $k_{app}$  et  $t$ .

Quelle fonction de la variable  $[I_2]$  faut-il représenter en fonction de  $t$  pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 3 par rapport à I<sub>2</sub> ?

**B) Dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium**

Les solvants organiques dans lesquels la réaction entre l'alcène et le diiode se produit sont *non miscibles* à l'eau.

D'autre part, le diiode est *très peu soluble* dans l'eau. Toutefois, on peut accroître fortement la solubilité du diiode dans l'eau en ajoutant de l'iodure de potassium KI. En effet, en présence d'ions iodures, le diiode se transforme en ions triiodures, selon la réaction que l'on considérera comme totale :



I.B.1) Déduire de ces informations l'intérêt d'ajouter 25 mL d'une solution d'iodure de potassium au prélèvement avant de réaliser le titrage par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium.

I.B.2) La date  $t$ , à laquelle on dose la concentration en diiode restant est-elle précise ? Pourquoi faut-il réaliser le titrage le plus rapidement possible ? Montrer que l'ajout de 25 mL d'une solution d'iodure de potassium à 5 mL de milieu réactionnel permet, en plus de l'intérêt mentionné à la question précédente, d'améliorer la précision sur la date  $t$ . Que peut-on proposer d'autre pour améliorer la précision sur cette date  $t$  ?

Lors du dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les couples mis en jeu sont I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> et S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

I.B.3.a) Equilibrer l'équation bilan de la réaction de dosage entre I<sub>3</sub><sup>-</sup> et S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (qui produit I<sup>-</sup> et S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>).

I.B.3.b) A l'équivalence, quel est le lien entre la quantité de  $S_2O_3^{2-}$  versée et la quantité d'ions  $I_3^-$  présente au début du dosage dans le bécher ?

D'autre part, quel est le lien entre la quantité de diiode prélevée à l'instant  $t$  dans le milieu réactionnel et la quantité d'ions  $I_3^-$  formée lorsque l'on vide la pipette dans le bécher contenant la solution d'iodure de potassium ?

En déduire la relation existant entre la concentration en diiode restant dans le milieu réactionnel à l'instant  $t$  et le volume  $V_{eq}$  de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

**C) Détermination de l'ordre partiel par rapport au diiode de la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane**

Le tableau 1 (ci-dessous) indique les volumes équivalents relevés à différentes dates  $t$  pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane.

Tableau 1: Volumes équivalents relevés lors du titrage du diiode restant à différentes dates  $t$  pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

t(s)	0	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
$v_{eq}$ (mL)	20	17,5	15,3	13,5	10,3	5,35	2,8	1,4	0,75	0,4	0,1

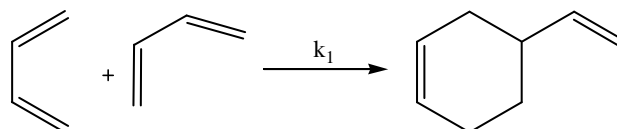
I.C.1) A l'aide de ces données et des expressions établies à la question IA2, déterminer l'ordre partiel de cette réaction par rapport au diiode.

I.C.2) En déduire l'ordre de grandeur de la constante de vitesse apparente à  $25^\circ C$   $k_{app}(25^\circ C)$ .

I.C.3) Rappeler la définition du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Déterminer l'ordre de grandeur de sa valeur numérique pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane à  $25^\circ C$ .

**Deuxième Partie : Etude cinétique de réactions de cycloadditions**

A] La dimérisation en phase vapeur du buta-1,3diène conduit par une réaction de Diels-Alder au 4-vinylcyclohex-1-ène :



Cette réaction sera représentée dans la suite par l'équation-bilan  $2B \rightarrow V$ .

Elle est conduite dans une enceinte de volume fixe, à température constante ( $T = 574.7K$ ). Au départ, seul B est présent, on note  $[B](0)$  sa concentration initiale. La pression du mélange gazeux est mesurée au cours du temps :

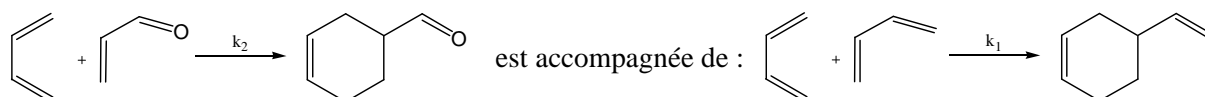
t(min)	0	30.0	60.0	90.0	120.0	150.0
P(mbar)	925	813	747	700	668	642

On rappelle que  $1\text{bar} = 10^5 \text{Pa}$ .

On suppose que la réaction se déroule conformément à une loi de vitesse d'ordre 2.

- 1) Quelle expression la vitesse volumique adopte-t-elle ? Ce processus suit-il la loi de Van't Hoff ?
- 2) Etablir rapidement la relation liant  $[B](t)$ ,  $[B](0)$ ,  $k_1$  et  $t$ . (Vous pouvez faire référence à un précédent calcul.)
- 3) Etablir ensuite la relation liant  $P(t)$ ,  $P(0)$ ,  $k_1$  et  $t$ .
- 4) Montrer par un procédé numérique approprié que les résultats expérimentaux sont en accord avec la loi de vitesse proposée.
- 5) En déduire une valeur moyenne de la constante de vitesse.

**B]** La réaction de Diels-Alder entre le propenal (ou acroléine) et le buta-1,3-diène qui conduit au cyclohex-3-ènecarbaldéhyde est toujours accompagnée de la dimérisation du butadiène.



Ces réactions seront représentées par leurs équations-bilan :  $B+A \rightarrow C$  et  $2B \rightarrow V$ .

On donne  $k_1 = 70.6 \cdot 10^{-6} \text{ SI}$  et  $k_2 = 8.02 \cdot 10^{-6} \text{ SI}$

- 1) Sachant que le nouveau processus suit la loi de Van't Hoff, écrire sa loi de vitesse.
- 2) Donner l'expression de la vitesse de disparition de B en fonction des concentrations  $[B]$  et  $[A]$ .

On admet que cette équation différentielle peut se transformer en :

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1}{x} \left[ 1 + z \left( \frac{2k_2}{k_1} - 1 \right) \right] \text{ avec } x = [A] \text{ et } z = \frac{[B]}{[A]}$$

- 3) Intégrer cette expression. (On notera  $x_0 = [A](0)$  et  $z_0 = \frac{[B](0)}{[A](0)}$ .)

Un mélange équimolaire en A et en B, confiné en enceinte isochore sous une pression initiale de 1100 mbar est porté à 591.1 K.

- 4) Dresser les tableaux d'avancement pour les deux réactions en fonction de  $x_0$  et de  $z$ . Une première ligne sera consacrée à l'instant initial  $t=0$  et une seconde à l'instant  $t$  où 80% de A a réagit.
- 5) Que vaut  $x_0$  ?
- 6) Que devient l'expression de la question B3 dans les conditions décrites ? Trouver  $z$ .
- 7) Déterminer les pressions partielles des diverses espèces (A, B, C et V) lorsque l'acroléine A a réagit à 80%.

