

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

**Premier Problème : Etude cinétique de l'addition de diode sur un alcène**

IA1a) 
$$v = -\frac{d[\text{Alcène}]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt}$$

IA1b) 
$$v = k [I_2]^n [\text{Alcène}]^p \quad \text{L'ordre global est } \mathbf{n+p}.$$

IA1c) Calculons les quantités de matière de diiode et d'alcène introduites initialement :

$$n_{\text{Alcène}}(0) = [\text{Alcène}](0) \times V_{\text{Alcène}} = 0.6 \times 50 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{I_2}(0) = [I_2](0) \times V_{I_2} = 0.04 \times 50 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donc  $n_{\text{Alcène}}(0) = 15 \times n_{I_2}(0)$ . Si les réactifs avaient été introduits dans les proportions stoechiométriques, on aurait  $n_{\text{Alcène}}(0) = n_{I_2}(0)$ , l'alcène est donc ici introduit en large excès par rapport au diiode.

A la fin de la réaction il restera donc 28 mmol d'alcène ; la quantité de matière (et la concentration) en diiode auront donc diminué de 6.7%. On peut ainsi considérer que  $[\text{Alcène}](0) \approx [\text{Alcène}](t)$  à tout instant t. La vitesse volumique se réécrit :

$$v \approx k [\text{Alcène}]^p(0) \times [I_2]^n \approx k_{app} \times [I_2]^n \quad \text{avec } k_{app} = k \times [\text{Alcène}]^p(0) \approx k \times [\text{Alcène}]^p(t).$$

On utilise ici la technique de *dégénérescence de l'ordre* pour déterminer l'ordre partiel par rapport à l'iode.

IA2a) **Hypothèse n=1** : 
$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} \approx k_{app} \times [I_2]$$

Séparation des variables : 
$$\frac{d[I_2]}{[I_2]} \approx -k_{app} dt$$

Intégration : 
$$\int_{[I_2](0)}^{[I_2](t)} \frac{d[I_2]}{[I_2]} \approx -k_{app} \int_0^t dt \Rightarrow \ln\left(\frac{[I_2](t)}{[I_2](0)}\right) \approx -k_{app} t \Rightarrow \boxed{[I_2](t) \approx [I_2](0)e^{-k_{app}t}}$$

Pour vérifier cette hypothèse, il faut par exemple tracer  $\ln\left(\frac{[I_2](t)}{[I_2](0)}\right) = f(t)$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Remarque :  $\ln([I_2](t)) = f(t)$  convient également.

Si l'on obtient une droite, la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport au diiode et l'opposé de son coefficient directeur vaut  $k_{app}$ .

$$\text{IA2b) Hypothèse } n=2 : v = -\frac{d[I_2]}{dt} \approx k_{app} \times [I_2]^2$$

$$\text{Séparation des variables : } -\frac{d[I_2]}{[I_2]^2} \approx k_{app} dt$$

$$\text{Intégration : } \int_{[I_2](0)}^{[I_2](t)} -\frac{d[I_2]}{[I_2]^2} \approx k_{app} \int_0^t dt \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[I_2](t)} - \frac{1}{[I_2](0)} \approx k_{app} t}$$

Pour vérifier cette hypothèse, il faut par exemple tracer  $\frac{1}{[I_2](t)} - \frac{1}{[I_2](0)} = f(t)$ .<sup>2</sup> Si l'on obtient une droite, la réaction est d'ordre partiel 2 par rapport au diiode et le coefficient directeur de cette droite vaut  $k_{app}$ .

$$\text{IA2c) Hypothèse } n=3 : v = -\frac{d[I_2]}{dt} \approx k_{app} \times [I_2]^3$$

$$\text{Séparation des variables : } \frac{d[I_2]}{[I_2]^3} \approx -k_{app} dt$$

$$\text{Intégration}^3 : \int_{[I_2](0)}^{[I_2](t)} \frac{d[I_2]}{[I_2]^3} \approx -k_{app} \int_0^t dt \Rightarrow \left[ -\frac{1}{2[I_2]^2} \right]_{[I_2](0)}^{[I_2](t)} \approx -k_{app} t \Rightarrow \boxed{\frac{1}{2[I_2](t)^2} - \frac{1}{2[I_2](0)^2} \approx k_{app} t}$$

Pour vérifier cette hypothèse, il faut par exemple tracer  $\frac{1}{2[I_2](t)^2} - \frac{1}{2[I_2](0)^2} = f(t)$ .<sup>4</sup> Si l'on obtient une droite, la réaction est d'ordre partiel 3 par rapport au diiode et le coefficient directeur de cette droite vaut  $k_{app}$ .

IB1) KI permet de solubiliser  $I_2$  en phase aqueuse, où se trouve le réactif de dosage  $S_2O_3^{2-}$ . Sans cela,  $I_2$  resterait en phase organique et  $S_2O_3^{2-}$  en phase aqueuse et la réaction de dosage ne pourrait avoir lieu.

IB2) Cette date  $t$  n'est pas précise, puisque la réaction entre l'alcène et le diiode se poursuit jusqu'à ce que tout le diiode restant ait réagi par la réaction de dosage. L'imprécision sur la date  $t$  est donc égale à toute la durée du dosage, d'où l'importance de réaliser le dosage le plus vite possible.

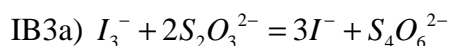
L'ajout de 25 mL de solution d'iodure de potassium permet d'améliorer la précision sur la date  $t$ . En effet, le diiode passe alors en phase aqueuse sous forme d'ions triiodures et ne peut plus réagir avec l'alcène, qui, lui, se trouve dans la phase organique. La réaction ne peut se poursuivre qu'à l'interface phase aqueuse/phase organique, elle est donc pratiquement stoppée.

<sup>2</sup> Remarque :  $\frac{1}{[I_2](t)} = f(t)$  convient également.

<sup>3</sup> A savoir faire sans hésitation !

<sup>4</sup> Remarque :  $\frac{1}{[I_2](t)^2} - \frac{1}{[I_2](0)^2} = f(t)$  et  $\frac{1}{[I_2](t)^2} = f(t)$  conviennent également.

Pour améliorer encore la précision sur la date t, on peut *diluer* le prélèvement en ajoutant du solvant organique dans le bécher contenant le mélange à doser. On peut aussi effectuer une *trempe*, c'est-à-dire refroidir ce bécher. En effet, concentrations et température sont des facteurs cinétiques : si les concentrations en les réactifs diminuent, en général la vitesse de réaction diminue (se reporter à l'expression de la loi de vitesse) et de même, si la température diminue, la vitesse de réaction diminue aussi (loi d'Arrhenius).



$$\text{IB3b) } n_{I_3^- \text{ bécher}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé}}}{2} \text{ et } n_{I_3^- \text{ bécher}} = n_{I_2 \text{ prélevée}}(t) \text{ car la réaction entre } I_2 \text{ et } I^- \text{ est totale.}$$

$$\text{D'où } n_{I_2 \text{ prélevée}}(t) = \frac{n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé}}}{2} \Rightarrow [I_2](t) \times V_{\text{prélèvement}} = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{eq}}{2}$$

$$\Rightarrow [I_2](t) = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{eq}}{2 \times V_{\text{prélèvement}}} = \frac{0.01 \times V_{eq}}{2 \times 5} = V_{eq} \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ avec } V_{eq} \text{ exprimé en mL.}$$

IC1) Traçons les droites de régressions correspondantes aux ordres partiels 1, 2 et 3 :

	n=1	n=2	n=3
$[I_2]=f(t)$	$[I_2](t) \approx [I_2](0)e^{-k_{app}t}$	$\frac{1}{[I_2](t)} - \frac{1}{[I_2](0)} \approx k_{app}t$	$\frac{1}{2[I_2](t)^2} - \frac{1}{2[I_2](0)^2} \approx k_{app}t$
$V_{eq}=f(t)$	$V_{eq}(t) \approx V_{eq}(0)e^{-k_{app}t}$	$\frac{1}{V_{eq}(t)} - \frac{1}{V_{eq}(0)} \approx k_{app} \times 10^3 t$	$\frac{1}{V_{eq}(t)^2} - \frac{1}{V_{eq}(0)^2} \approx 2k_{app} \times 10^6 t$
On trace :	$\ln\left(\frac{V_{eq}(t)}{V_{eq}(0)}\right) = f(t)$	$\frac{1}{V_{eq}(t)} - \frac{1}{V_{eq}(0)} = f(t)$	$\frac{1}{V_{eq}(t)^2} - \frac{1}{V_{eq}(0)^2} = f(t)$

On crée le tableau<sup>5</sup> suivant à la calculatrice :

t(s)	0	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
$V_{eq}(\text{mL})$	20	17.5	15.3	13.5	10.3	5.35	2.8	1.4	0.75	0.4	0.1
$\ln\left(\frac{V_{eq}(t)}{V_{eq}(0)}\right)$	0	-0.13	-0.27	-0.39	-0.66	-1.32	-1.97	-2.66	-3.28	-3.91	-5.30
$\frac{1}{V_{eq}(t)} - \frac{1}{V_{eq}(0)}$	0	0.007	0.015	0.024	0.047	0.137	0.307	0.664	1.283	2.45	9.95
$\frac{1}{V_{eq}(t)^2} - \frac{1}{V_{eq}(0)^2}$	0	0.0008	0.0018	0.0030	0.0069	0.0324	0.1251	0.5077	1.7753	6.25	100.00

Puis on demande le tracé des lignes 3, 4 et 5 en fonction de la ligne 1. Résultats :

y=ax+b	n=1	n=2	n=3
a	$-2,2 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
b	$-5.6 \cdot 10^{-5}$	-1.1	-11
R <sup>2</sup>	0.99989	0.64295	0.46499

**Conclusion : n=1.**

<sup>5</sup> Ne pas reproduire ce tableau sur sa copie ! Les valeurs de a, b et R<sup>2</sup> sont nécessaires et suffisantes.

IC2)  $k_{app}(25^{\circ}\text{C}) = 2.196 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

IC3) Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée. A  $t=t_{1/2}$ ,  $[I_2](t_{1/2}) = \frac{[I_2](0)}{2}$ , donc  $\ln\left(\frac{[I_2](t_{1/2})}{[I_2](0)}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln(2) \approx -k_{app}t_{1/2}$ ,

d'où  $t_{1/2} \approx \frac{\ln(2)}{k_{app}}$ .

Application numérique :  $t_{1/2} \approx \frac{\ln(2)}{2.196 \times 10^{-3}} \approx 316 \text{ s} \approx 5 \text{ min } 16 \text{ s}$ .

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

A1)  $v_1 = k_1 [B]^2$  Le processus  $2B \rightarrow V$  suit la loi de Van't Hoff.

A2) D'autre part  $v_1 = \left(-\frac{d[B]}{2dt}\right)_1$ .

Un calcul quasiment identique à celui de la question IA2b) conduit à  $\boxed{\frac{1}{[B](t)} - \frac{1}{[B](0)} = 2k_1 t}$ .

A3) On utilise la loi des gaz parfaits :  $PV=nRT$ . Deux espèces gazeuses sont présentes dans le milieu à un instant  $t$  : B et V, d'où :

$PV = (n_v(t) + n_B(t))RT \Rightarrow P = ([V](t) + [B](t))RT$

Or, à l'instant  $t$   $[V](t) = \frac{[B](t) - [B](0)}{2}$ .

D'où  $P = \left(\frac{[B](0) - [B](t)}{2} + [B](t)\right)RT = \left(\frac{[B](0) + [B](t)}{2}\right)RT$ .

A l'instant initial, la loi des gaz parfaits donne :  $P(0) = [B](0)RT$

D'où :  $P = \left(\frac{P(0)}{RT} + [B](t)\right)\frac{RT}{2} = \frac{P(0)}{2} + [B](t)\frac{RT}{2}$  et  $[B](t) = \frac{2P(t) - P(0)}{RT}$

L'expression obtenue à la question A2 devient :  $\boxed{\frac{1}{2P(t) - P(0)} - \frac{1}{P(0)} = \frac{2k_1 t}{RT}}$

A4) On trace  $\frac{1}{2P(t) - P(0)} - \frac{1}{P(0)} = f(t)$ . La droite de régression obtenue a pour coefficient directeur  $a = 1.887 \cdot 10^{-9}$ , pour ordonnée à l'origine  $b = 1.151 \cdot 10^{-8}$  et le coefficient de corrélation vaut :  $R^2 = 0.99993$ . La valeur du coefficient de corrélation prouve que la loi de vitesse proposée est la bonne.

A5) D'après la réponse à la question A3,  $a = \frac{2k_1}{RT}$ , d'où :

$$k_1 = \frac{aRT}{2} = \frac{1.887 \times 10^{-9} \times 8.314 \times 574.7}{2} = 4.51 \times 10^{-6} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

<sup>6</sup> Ceci est une équation de conservation de la matière, écrire le tableau d'avancement si nécessaire.

B1)  $v_2 = k_2[A][B]$

B2)  $v_B = -\frac{d[B]}{dt} = 2v_1 + v_2 = 2k_1[B]^2 + k_2[A][B]$

B3) On sépare les variables :  $\frac{dz}{1+z\left(\frac{2k_2}{k_1}-1\right)} = \frac{dx}{x}$ .

On intègre :  $\int_{z_0}^z \frac{dz}{1+z\left(\frac{2k_2}{k_1}-1\right)} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{x} \Rightarrow \frac{1}{\frac{2k_2}{k_1}-1} \ln \left( \frac{1+z\left(\frac{2k_2}{k_1}-1\right)}{1+z_0\left(\frac{2k_2}{k_1}-1\right)} \right) = \ln \left( \frac{x}{x_0} \right)$

B4) Tableaux d'avancement (unité : mol.L<sup>-1</sup>)

	A	+	B	→	C
t=0	x <sub>0</sub>		x <sub>0</sub>		0
t <sub>80%</sub> de A converti	x = <b>0.2 x<sub>0</sub></b>		[B] = z[A] = <b>0.2zx<sub>0</sub></b>		[C] = [A] <sub>0</sub> -[A] = <b>0.8x<sub>0</sub></b>

	2B	→	V
t=0	x <sub>0</sub>		0
t <sub>80%</sub> de A converti	[B] = <b>0.2zx<sub>0</sub></b>		[V] = 1/2([B] <sub>0</sub> -[B]-[C]) = <b>0.1(1-z)x<sub>0</sub></b>

*Remarque :* Les concentrations en C et en V sont obtenues en écrivant les lois de conservation de la matière : [A](0)=[C]+[A] et [B](0)=[B]+[C]+2[V].

B5) La donnée de la pression initiale permet d'accéder à la valeur de x<sub>0</sub>=[A]<sub>0</sub> :

$P(0) = ([A](0) + [B](0))RT = 2[A](0)RT = 2x_0RT$  car A et B sont introduits en proportions équimolaires.

D'où  $[A](0) = x_0 = \frac{P(0)}{2RT} = \frac{110000}{2 \times 8.314 \times 591.1} = 11.19 \text{ mol.m}^{-3}$

B6) Si le mélange de départ est équimolaire, alors  $z_0 = \frac{[B]_0}{[A]_0} = 1$ , d'où :

$$\frac{1}{\frac{2k_2}{k_1}-1} \ln \left( \frac{1+z\left(\frac{2k_2}{k_1}-1\right)}{\frac{2k_2}{k_1}} \right) = \ln \left( \frac{x}{x_0} \right) \text{ d'après la question B3.}$$

Or, au temps  $t$  considéré, A a réagi à 80%, donc  $\frac{x}{x_0} = 0.2$ , d'où :

$$\ln \left( \frac{1 + z \left( \frac{2k_2}{k_1} - 1 \right)}{\frac{2k_2}{k_1}} \right) = \ln(0.2) \times \left( \frac{2k_2}{k_1} - 1 \right) \Rightarrow \frac{1 + z \left( \frac{2k_2}{k_1} - 1 \right)}{\frac{2k_2}{k_1}} = 0.2^{\frac{2k_2}{k_1} - 1} \Rightarrow z = \frac{\frac{2k_2}{k_1} \cdot 0.2^{\frac{2k_2}{k_1} - 1} - 1}{\frac{2k_2}{k_1} - 1}$$

Application numérique :  $\frac{2k_2}{k_1} = 2.27 \times 10^{-1}$  et  $\boxed{z = 0.274}$

B7) A l'instant où 80% de A a réagi, on a donc dans le milieu :

	A	B	C	V
Concentration ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	$0.2x_0 = 2.24$	$0.2zx_0 = 0.61$	$0.8x_0 = 8.95$	$0.1(1-z)x_0 = 0.81$
Pression partielle (Pa) ( $P_i = C_i RT$ )	$1.10 \cdot 10^4$	$3.02 \cdot 10^3$	$4.40 \cdot 10^4$	$3.99 \cdot 10^3$