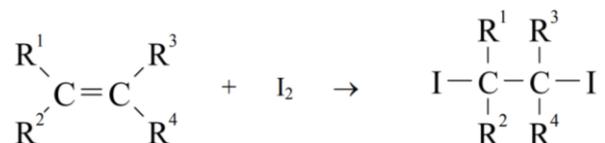


Usage de la calculatrice : autorisé

**Étude cinétique de la réaction d'addition du diiode sur un alcène**

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



Pour simplifier les notations, par la suite, l'alcène sera noté  $R$  et l'halogénoalcane formé  $RI_2$ . Ainsi, l'équation de la réaction étudiée s'écrit :  $R + I_2 \rightarrow RI_2$ .

**PARTIE A – Première expérience**

Le principe de la manipulation est le suivant :

- À la date  $t = 0$ , du diiode  $I_2$  est mis à réagir sur l'un des alcènes  $R$  étudiés dans un solvant donné.
- À des dates  $t$  successives, on effectue des prélèvements du milieu réactionnel que l'on dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2Na^+, S_2O_3^{2-}$ ) 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.

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

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

À la date  $t = 0$  sont mis en présence, dans un erlenmeyer de 250 mL,  $V_R = 50$  mL d'une solution à  $c_R = 0,60 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  d'alcène  $R$  dans le solvant d'étude et  $V_{I_2} = 50$  mL de solution à  $c_{I_2} = 0,040 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  de diiode  $I_2$  dans le solvant d'étude. On laisse la réaction se faire, sous agitation, à la température constante de  $25^\circ C$ .

**(2) Titrages réalisés à différentes dates  $t$  :**

On verse dans un bécher  $V_0 = 5,0$  mL de solution prélevée depuis le milieu réactionnel. La date  $t$  est relevée au moment où la pipette de 5,0 mL contenant le prélèvement est totalement vidée. La solution ainsi préparée est immédiatement titrée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2Na^+, S_2O_3^{2-}$ ) de concentration  $c = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . A l'équivalence du titrage, la coloration jaune de la solution titrée disparaît. Le volume correspondant à l'équivalence du titrage, noté  $V_{eq}$ , est relevé.

**A.I. Étude théorique de la loi de vitesse selon l'ordre partiel par rapport au diiode  $I_2$** 

1. Donner la définition de la vitesse volumique  $v$  de réaction en fonction des concentrations de chacun des réactifs.
2. Donner l'expression de la vitesse volumique  $v$  de réaction, sachant que la réaction admet un ordre partiel  $n$  par rapport au diiode  $I_2$  et un ordre partiel  $p$  par rapport à l'alcène  $R$ . Que vaut l'ordre global ?
3. Montrer que, dans le milieu réactionnel, l'alcène  $R$  est introduit en large excès par rapport au diiode  $I_2$ . Montrer alors que l'expression de la vitesse volumique  $v$  de réaction peut 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 ?

- Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel  $n = 0$  par rapport au diiode  $I_2$ , démontrer l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode  $[I_2]$  au cours du temps. Comment vérifier graphiquement cette hypothèse ?
- Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel  $n = 1$  par rapport au diiode  $I_2$ , démontrer l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode  $[I_2]$  au cours du temps. Comment vérifier graphiquement cette hypothèse ?
- Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel  $n = 2$  par rapport au diiode  $I_2$ , démontrer l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode  $[I_2]$  au cours du temps. Comment vérifier graphiquement cette hypothèse ?

### A.II. Dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium

- La date  $t$  à laquelle on dose le diiode restant est-elle précise ? Que peut-on proposer pour améliorer la précision sur cette date  $t$  ?

Lors du dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium, les couples d'oxydo-réduction mis en jeu sont  $I_2/I^-$  et  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ .

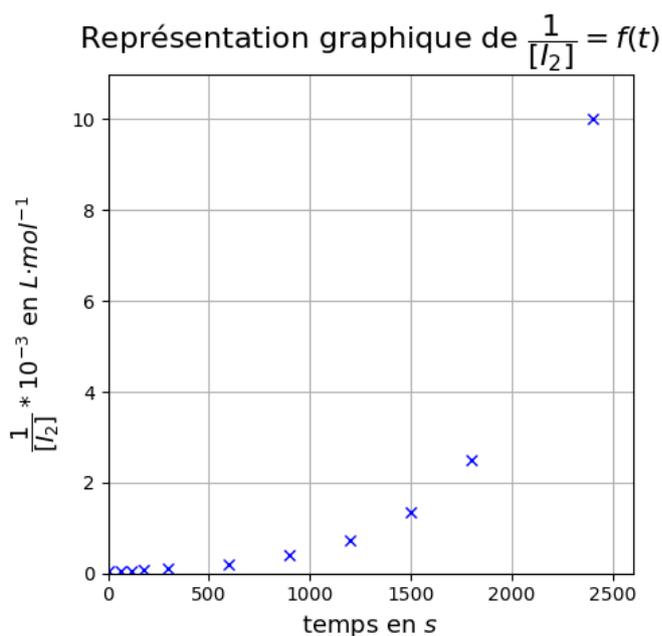
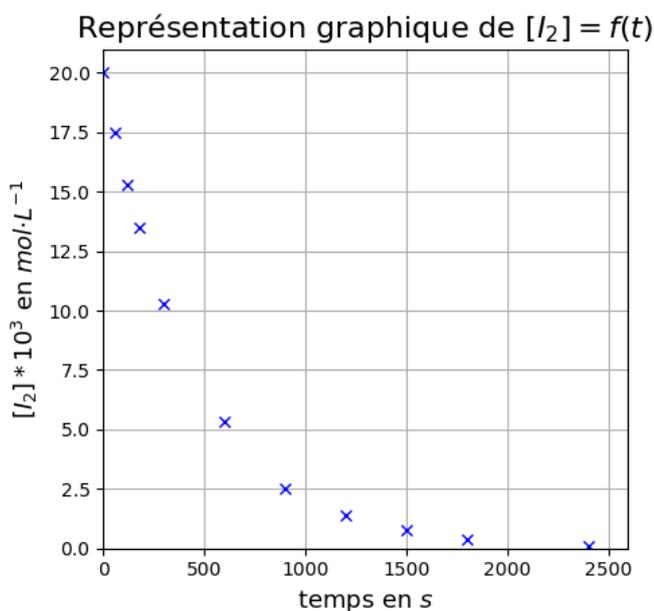
- Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
- Établir la relation entre la concentration en diiode  $[I_2]$  restant dans le milieu réactionnel à l'instant  $t$  et le volume  $V_{eq}$  de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

### A.III. Détermination de l'ordre partiel par rapport au diiode

Le tableau ci-dessous indique les volumes équivalents relevés à différentes dates  $t$  pour la réaction d'addition du diiode  $I_2$  sur le cyclohexène  $R$  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

À partir des résultats expérimentaux, les courbes représentatives de  $[I_2] = f(t)$  et  $1/[I_2] = f(t)$  ont été tracées.



- Quelle(s) conclusion(s) peut-on donner à l'aide de ces graphes ?
- En utilisant les données expérimentales du tableau précédent, réaliser une régression linéaire à la calculatrice de la courbe permettant de valider l'hypothèse du dernier ordre partiel. Conclure quant à l'ordre partiel par rapport au diiode.

12. Déduire de la courbe tracée la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  de la réaction à 25°C.
13. Rappeler la définition du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Établir son expression dans le cas étudié ici et déterminer sa valeur numérique attendue. Est-ce cohérent avec les valeurs expérimentales du tableau ?

### PARTIE B – Deuxième série d'expériences

On suppose désormais un ordre partiel  $n = 1$  par rapport au diiode.

On réalise une deuxième série d'expériences, avec cette fois-ci des mélanges en alcène  $R$  et en diiode  $I_2$  dans les proportions stœchiométriques. Toutes les autres conditions expérimentales (solvant, température, éclairage, etc.) restent identiques à la première expérience.

On mesure le temps de demi-réaction. Les résultats sont consignés dans le tableau et donnés en fonction de la première expérience avec  $c_0 = [I_2]_0$  et  $t_0 = t_{1/2}$  déterminé à la question 13.

$[I_2]_0$ en $mol \cdot L^{-1}$	$c_0$	$c_1 = 1,5 c_0$	$c_2 = 2 c_0$	$c_3 = 2,5 c_0$	$c_4 = 3 c_0$	$c_5 = 4 c_0$
$t_{1/2}$ en $s$	$t_0$	$t_1 = 0,63 t_0$	$t_2 = 0,45 t_0$	$t_3 = 0,35 t_0$	$t_4 = 0,29 t_0$	$t_5 = 0,21 t_0$

14. Montrer que les conditions de cette deuxième série d'expériences permettent d'exprimer la vitesse volumique  $v$  de la réaction uniquement en fonction de la concentration en diiode  $[I_2]$ .
15. Justifier que cette série d'expériences montre que l'ordre  $p$  par rapport à l'alcène  $R$  ne peut pas être nul.
16. On suppose  $p$  différent de zéro. Donner l'équation différentielle vérifiée par la concentration en diiode  $[I_2]$ .

Rappel mathématique : la primitive de  $f(x) = \frac{1}{x^\alpha}$  avec  $\alpha \neq 1$  s'écrit :  $F(x) = -\frac{1}{(\alpha-1) \cdot x^{\alpha-1}}$

17. Après séparation des variables, intégrer cette équation différentielle entre deux états judicieusement choisis pour montrer que le temps de demi-réaction s'exprime en fonction de  $p$ ,  $k$  et  $[I_2]_0$  selon :

$$t_{1/2} = \frac{2^p - 1}{p \cdot k \cdot [I_2]_0^p}$$

18. Exprimer alors  $\frac{t_{1/2}}{t_0}$  en fonction de  $\frac{[I_2]_0}{c_0}$ . Déterminer la valeur de  $p$  en exploitant les données du tableau et proposer une modélisation par un ordre entier.
19. En déduire l'ordre global de la réaction.

### PARTIE C – Troisième série d'expériences

Le tableau ci-dessous indique les valeurs de la constante de vitesse  $k$  de la réaction étudiée pour différentes températures, les valeurs de  $k$  ayant été calculées à partir de concentrations en quantité de matière exprimées en  $mol \cdot L^{-1}$  et du temps exprimé en  $s$  :

Température (°C)	25	30	35	40	45
$k$ (en SI)	0,0073	0,0129	0,0223	0,0378	0,0632

Donnée : Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

20. En utilisant toutes les mesures disponibles, proposer une méthode permettant de montrer que les résultats expérimentaux sont compatibles avec la loi d'Arrhenius.
21. En déduire la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction étudiée.