

**Partie A – Première série d'expériences**

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

1. La vitesse volumique de la réaction s'écrit, en fonction des concentrations des réactifs :  $v = - \frac{d[R]}{dt} = - \frac{d[I_2]}{dt}$ .

2. \* D'après l'énoncé, la réaction admet un ordre partiel  $p$  par rapport à l'alcène et  $n$  par rapport au diiode.

La vitesse volumique s'écrit alors :  $v = k \cdot [R]^p \cdot [I_2]^n$  avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction.

\* L'ordre global de la réaction vaut alors  $p+n$ .

3. \* Quantités de matière initiale en réactifs :  $n_{R,0} = c_R \cdot V_R = 0,60 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$n_{I_2,0} = c_{I_2} \cdot V_{I_2} = 0,040 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Les coefficients stoechiométriques étant égaux pour les deux réactifs, et avec ici  $n_{R,0} = 15 \cdot n_{I_2,0}$ , on peut en conclure que **l'alcène est en large excès**.

\* Dans ce cas,  $[R](t) \approx \text{cste} \approx [R]_0$  où  $[R]_0$  est la concentration initiale en alcène.

La vitesse s'écrit alors :  $v \approx k \cdot [R]_0^p \cdot [I_2]^n$  soit :  $v = k_{app} \cdot [I_2]^n$  avec  $k_{app} \approx k \cdot [R]_0^p$

\* On utilise ici la technique dite de **dégénérescence de l'ordre par rapport à l'alcène**.

4. \* En supposant que  $n = 0$ , l'expression de la loi de vitesse devient :  $v = k_{app} \cdot [I_2]^0 = k_{app}$ .

Par définition de la vitesse :  $v = - \frac{d[I_2]}{dt}$

Par identification de ces deux expressions :  $-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app}$  (\*)

On sépare les variables :  $d[I_2] = -k_{app} \cdot dt$

On intègre entre l'état initial ( $t_0 = 0, [I_2]_0$ ) et un état quelconque ( $t, [I_2]$ ) :  $[I_2] - [I_2]_0 = -k_{app} \cdot (t - 0)$

Conclusion :  $[I_2](t) = -k_{app} \cdot t + [I_2]_0$

**Autre méthode** : une fois qu'on obtient (\*), on peut primitiver, ce qui donne :  $[I_2](t) = -k_{app} \cdot t + A$ .

Or, à  $t = 0$ ,  $[I_2](t = 0) = [I_2]_0 = A$  en notant  $[I_2]_0$ , la concentration initiale en diiode.

On obtient alors de nouveau  $[I_2](t) = -k_{app} \cdot t + [I_2]_0$

\* Pour vérifier graphiquement cette hypothèse, on cherche à tracer une courbe qui soit une droite : il est nécessaire de tracer  $[I_2]$  en fonction de  $t$ .

5. \* En supposant que  $n = 1$ , l'expression de la loi de vitesse devient :  $v = k_{app} \cdot [I_2]$ .

Par définition de la vitesse :  $v = - \frac{d[I_2]}{dt}$

Par identification de ces deux expressions :  $-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app} \cdot [I_2]$  (\*\*)

On sépare les variables :  $\frac{d[I_2]}{[I_2]} = -k_{app} \cdot dt$

On intègre entre l'état initial ( $t_0 = 0, [I_2]_0$ ) et un état quelconque ( $t, [I_2]$ ) :  $\ln[I_2] - \ln[I_2]_0 = -k_{app} \cdot (t - 0)$

Conclusion :  $\ln[I_2](t) = -k_{app} \cdot t + \ln[I_2]_0$  soit  $[I_2](t) = [I_2]_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$

**Autre méthode** : La relation (\*\*) s'écrit aussi :  $\frac{d[I_2]}{dt} + k_{app} \cdot [I_2] = 0$ , ce qui est une équation différentielle linéaire, du premier ordre, homogène, à coefficients constants.

Sa solution est de la forme :  $[I_2](t) = A' \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$  avec  $A'$  une constante.

Or, à  $t = 0$ ,  $[I_2](t = 0) = [I_2]_0 = A'$  en notant  $[I_2]_0$ , la concentration initiale en diiode

\* Pour vérifier graphiquement cette hypothèse, on cherche à tracer une courbe qui soit une droite : il est nécessaire de tracer  $\ln([I_2])$  en fonction de  $t$ .

6. \* En supposant que  $n = 2$ , l'expression de la vitesse devient :  $v = k_{app} \cdot [I_2]^2$ .

Par définition de la vitesse :  $v = - \frac{d[I_2]}{dt}$

Par identification de ces deux expressions :  $-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app} \cdot [I_2]^2$

On obtient une équation différentielle non linéaire, que l'on résout par la méthode de séparation des variables :

$$-\frac{d[I_2]}{[I_2]^2} = + k_{app} dt$$

On intègre entre l'état initial ( $t_0 = 0, [I_2]_0$ ) et un état quelconque ( $t, [I_2]$ ) :  $\frac{1}{[I_2]} = \frac{1}{[I_2]_0} + k_{app}t$

Conclusion :  $[I_2](t) = \frac{[I_2]_0}{1 + [I_2]_0 \cdot k_{app} \cdot t}$

\* Pour vérifier graphiquement cette hypothèse, on cherche à tracer une courbe qui soit une droite : il est nécessaire de tracer  $\frac{1}{[I_2]}$  en fonction de  $t$ .

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

7. La date  $t$  n'est pas déterminée de façon précise. En effet, lors du prélèvement, il reste encore de l'alcène et du diiode dans la solution, et la réaction se poursuit dans la pipette, puis dans le bécher où elle est placée pour le titrage.

Afin de stopper la réaction, on peut verser l'échantillon dans un grand volume d'eau distillée glacée, ce qui provoque simultanément une dilution et un abaissement de la température, soit un blocage cinétique : on parle de **trempé**.

8. Demi-équation du couple  $I_2/I^-$  :  $I_2 + 2 e^- = 2I^-$   
Demi-équation du couple  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  :  $2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2 e^-$

La réaction de dosage est donc :  $I_{2(aq)} + 2 S_2O_{3(aq)}^{2-} = 2I_{(aq)}^- + S_4O_{6(aq)}^{2-}$

9. A l'équivalence de la réaction de dosage, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

$$\frac{n_{I_{2,restant}}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-},versé \text{ à l'équivalence}}}{2}$$

D'où :  $[I_2](t) \cdot V_0 = \frac{c \cdot V_{eq}}{2}$  soit finalement :  $[I_2](t) = \frac{c \cdot V_{eq}}{2 \cdot V_0}$

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

10. On constate que les représentations de  $[I_2] = f(t)$  et  $1/[I_2] = f(t)$  ne sont pas des droites : ceci montre que la réaction n'est ni d'ordre 0 ni d'ordre 2.

11. Pour vérifier l'ordre 1 à la calculatrice, on trace la courbe  $\ln([I_2]) = f(t)$ .

A l'œil, on observe que les points semblent alignés.

On modélise la courbe par une droite : la droite modèle est d'équation :  $\ln([I_2]) = a \cdot t + b$

avec  $a = -2,2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  et  $b = -4,0$  (le coefficient de détermination est  $R^2 = 0,9999$ )

La droite modèle intercepte tous les points expérimentaux ce qui valide l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport au diiode. (*Rmq* : L'alignement des points est également validé par le coefficient de détermination).

Autre méthode : On peut aussi étudier directement  $\ln(V_{eq}) = f(t)$  : les conclusions sont les mêmes (seule l'ordonnée à l'origine de la courbe tracée change : 3,0)

12. D'après la question 4., pour un ordre partiel de 1 en diiode, on a :  $[I_2](t) = [I_2]_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$

Soit :  $\ln([I_2](t)) = \ln([I_2]_0) - k_{app} \cdot t$

Par identification de cette équation théorique avec l'équation de la droite modèle :  $a = -k_{app}$

Soit :  $k_{app} = -a$  On en déduit donc :  $k_{app} = 2,2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

13. \* **Le temps de demi-réaction** est le temps au bout duquel l'avancement de la réaction est égal à la moitié de son avancement final.

Pour une réaction totale, c'est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

\* Ici, la réaction est totale et  $I_2$  constitue le réactif limitant. On peut donc dire que  $t_{1/2}$  est le temps tel que :

$$[I_2](t_{1/2}) = \frac{[I_2]_0}{2}$$

Or pour cette réaction d'ordre 1 :  $[I_2](t) = [I_2]_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$

Donc lorsque  $t = t_{1/2}$  :  $[I_2](t_{1/2}) = [I_2]_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t_{1/2}) = \frac{[I_2]_0}{2}$

$$\text{Soit : } \exp(-k_{app} \cdot t_{1/2}) = \frac{1}{2} \quad \leftrightarrow \quad -k_{app} \cdot t_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) \quad \leftrightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}}$$

$$\underline{AN} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{2,2 \cdot 10^{-3}} \quad \text{soit } \underline{t_{1/2} = 3,2 \cdot 10^2 \text{ s}}$$

Autre méthode : On peut partir de la relation  $\ln([I_2](t)) = \ln([I_2]_0) - k_{app} \cdot t$  pour réaliser la démonstration !

Lorsque  $t = t_{1/2}$  :  $\ln([I_2](t_{1/2})) = \ln([I_2]_0) - k_{app} \cdot t_{1/2} = \ln\left(\frac{[I_2]_0}{2}\right)$

$$\text{Donc : } \ln([I_2]_0) - k_{app} \cdot t_{1/2} = \ln([I_2]_0) - \ln(2) \quad \leftrightarrow \quad -k_{app} \cdot t_{1/2} = -\ln(2) \quad \leftrightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}}$$

\* Dans le tableau de résultats fourni, à  $t = 0 \text{ s}$ ,  $V_{eq} = 20 \text{ mL}$ . Le temps de demi-réaction, correspond donc au temps tel que  $V_{eq} = 10 \text{ mL}$ . Ce temps n'apparaît pas dans le tableau, mais on a  $V_{eq} = 10,3 \text{ mL}$  pour  $t = 300 \text{ s}$ . Le temps de demi-réaction est donc légèrement supérieur à 300 s ce qui est cohérent avec le résultat obtenu précédemment.

## Partie B – Deuxième série d'expériences

14. Dans le cas d'un mélange initial stœchiométrique, les coefficients stœchiométriques étant ici égaux à 1, on a :

$$[I_2]_0 = [R]_0, \text{ et par la suite, à chaque instant : } [I_2](t) = [R](t)$$

la loi de vitesse devient alors :  $v = k \cdot [R]^p \cdot [I_2]^n = k \cdot [I_2]^{p+n}$

or, l'énoncé précise que l'ordre partiel  $n$  par rapport au diode vaut 1, donc :  $\boxed{v = k \cdot [I_2]^{p+1}}$

15. Si  $p = 0$ , alors  $v = k \cdot [I_2]^{0+1} = k \cdot [I_2]$

La réaction serait donc d'ordre 1 : or, on a montré à la question 13. que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est dans ce cas indépendant de la concentration initiale en réactif.

D'après les données fournies dans le tableau, le temps de demi-réaction n'est pas indépendant de la concentration initiale en diode donc  $p$  n'est pas nul.

16. D'après la question 14.,  $v = k \cdot [I_2]^{p+1}$  D'autre part, par définition de la vitesse,  $v = -\frac{d[I_2]}{dt}$

Par identification de ces deux expressions :  $-\frac{d[I_2]}{dt} = k \cdot [I_2]^{p+1}$

On obtient bien une équation différentielle vérifiée par la concentration en diode.

17. Après séparation des variables, on intègre entre l'état initial ( $t_0 = 0, [I_2]_0$ ) et l'état atteint au temps de demi-réaction ( $t_{1/2}, \frac{[I_2]_0}{2}$ ), ce qui conduit à :

$$\int_{[I_2]_0}^{\frac{[I_2]_0}{2}} -\frac{d[I_2]}{[I_2]^{p+1}} = \int_0^{t_{1/2}} k \cdot dt \quad \Rightarrow \quad \left[ \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{[I_2]^p} \right]_{[I_2]_0}^{\frac{[I_2]_0}{2}} = k \cdot t_{1/2} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\left(\frac{[I_2]_0}{2}\right)^p} - \frac{1}{[I_2]_0^p} = p \cdot k \cdot t_{1/2}$$

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

**Autre méthode** : On peut intégrer entre l'état initial ( $t_0 = 0, [I_2]_0$ ) et un état quelconque ( $t, [I_2]$ ), ce qui donnera :

$$\int_{[I_2]_0}^{[I_2]} -\frac{d[I_2]}{[I_2]^{p+1}} = \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow \left[ \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{[I_2]^p} \right]_{[I_2]_0}^{[I_2]} = k \cdot t \Rightarrow \frac{1}{[I_2]^p} - \frac{1}{[I_2]_0^p} = p \cdot k \cdot t$$

Puis poser dans la dernière relation qu'à  $t = t_{1/2}$ , on a  $[I_2] = \frac{[I_2]_0}{2}$ , ce qui donne :  $\frac{1}{\left(\frac{[I_2]_0}{2}\right)^p} - \frac{1}{[I_2]_0^p} = p \cdot k \cdot t_{1/2} \dots$

18. \* D'après la relation précédente, dans le cas de la première série d'expériences :  $t_0 = \frac{2^p - 1}{p \cdot k \cdot c_0^p}$

Donc :  $\frac{t_{1/2}}{t_0} = \frac{2^p - 1}{p \cdot k \cdot [I_2]_0^p} \times \frac{p \cdot k \cdot c_0^p}{2^p - 1}$  soit finalement :  $\frac{t_{1/2}}{t_0} = \left( \frac{c_0}{[I_2]_0} \right)^p$  et donc  $\frac{t_{1/2}}{t_0} = \left( \frac{[I_2]_0}{c_0} \right)^{-p}$

\* Pour déterminer  $p$ , on linéarise cette expression en la passant au  $\ln$  :  $\ln \left( \frac{t_{1/2}}{t_0} \right) = -p \cdot \ln \left( \frac{[I_2]_0}{c_0} \right)$

A la calculatrice, **on trace**  $\ln \left( \frac{t_{1/2}}{t_0} \right)$  **en fonction de**  $\ln \left( \frac{[I_2]_0}{c_0} \right)$ .

A l'œil, les points semblent alignés donc on peut modéliser cette courbe par une droite.

La droite de régression obtenue admet pour équation :

$$\ln \left( \frac{t_{1/2}}{t_0} \right) = a' \cdot \ln \left( \frac{[I_2]_0}{c_0} \right) + b' \quad \text{avec } a' = -1,13 \text{ et } b' = 6,91 \cdot 10^{-3} \quad (R^2 = 0,9998)$$

Cette droite passe bien par tous les points, ce qui confirme la validité de ce modèle.

Par identification de l'équation théorique de la droite et de l'équation de la droite modèle :  $a' = -p = -1,13$

Or,  $p$  doit être modélisé par un nombre entier ; donc  $p = 1$

19. L'ordre global de la réaction est donc  $p + n = 1 + 1 = 2$

### Partie C – Troisième série d'expériences :

20. En supposant l'énergie d'activation constante, la loi d'Arrhenius s'écrit :  $k(T) = A \cdot \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$

avec  $A$  le facteur pré-exponentiel de même unité que  $k$  ;  $E_a$  l'énergie d'activation en  $J \cdot mol^{-1}$   
 $R$  la constante des gaz parfaits ;  $T$  la température en K

Une linéarisation de l'expression donne :  $\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$

Pour vérifier que les résultats expérimentaux sont compatibles avec la loi d'Arrhenius, **on trace à la calculatrice la courbe**  $\ln(k(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ... en veillant à convertir la température  $T$  en K.

On obtient des points qui, à l'œil, semblent alignés : on peut donc modéliser la courbe par une droite.

La droite modèle obtenue, d'équation :  $\ln(k) = 29 - \frac{10 \cdot 10^3}{T}$ , passe par tous les points : **les résultats expérimentaux sont donc compatibles avec la loi d'Arrhenius.**

21. En identifiant le coefficient directeur,  $a$ , de la droite modèle avec l'expression théorique issue de la loi d'Arrhenius, on obtient :  $-\frac{E_a}{R} = a \Rightarrow E_a = -R \cdot a$

**AN**  $\rightarrow E_a = 10 \cdot 10^3 \times 8,31$  soit  **$E_a = 83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$**