

## Correction – DM 13 – Étude de la cinétique d'une réaction

1 - a - Soit  $\xi$  l'avancement de la réaction (en moles). La vitesse de réaction est définie comme  $v_\xi = \frac{d\xi}{dt}$ .

La vitesse volumique de réaction est définie comme  $v = \frac{1}{V_0} \frac{d\xi}{dt}$ , avec  $V_0$  le volume de la solution.

Si on introduit  $x = \frac{\xi}{V_0}$  l'avancement en mol/L, et qu'on suppose  $V_0$  constant, on a donc aussi pour la vitesse volumique :  $v = \frac{dx}{dt}$ .

b - • La vitesse volumique de disparition de  $\text{Fe}^{3+}$  est par définition  $v_{\text{Fe}^{3+}} = -\frac{1}{V_0} \frac{dn_{\text{Fe}^{3+}}}{dt}$  (signe - car c'est un réactif). On suppose le volume constant. On peut donc le faire rentrer dans la dérivée et faire apparaître la concentration  $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{V_0}$  :  $v_{\text{Fe}^{3+}} = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt}$ .

• De même, la vitesse volumique de formation du diiode est  $v_{\text{I}_2} = \frac{1}{V_0} \frac{dn_{\text{I}_2}}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$  (signe + car c'est un produit).

• Il faut faire un tableau d'avancement pour relier les concentrations de chaque espèce chimique à l'avancement  $x$  de la réaction. On le fait pour les concentrations (possible car le volume total est constant), et on note avec un indice 0 les concentrations initiales :

	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} +$	$\text{I}_{(\text{aq})}^- =$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} +$	$\frac{1}{2}\text{I}_{2(\text{aq})}$
E.I.	$[\text{Fe}^{3+}]_0$	$[\text{I}^-]_0$	$[\text{Fe}^{2+}]_0$	$[\text{I}_2]_0$
$x$	$[\text{Fe}^{3+}]_0 - x$	$[\text{I}^-]_0 - x$	$[\text{Fe}^{2+}]_0 + x$	$[\text{I}_2]_0 + \frac{1}{2}x$

On a donc  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_0 - x$ , donc  $v_{\text{Fe}^{3+}} = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = v$ .

Et de même  $v_{\text{I}_2} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} v$ .

**Remarque :** On peut aussi, plus simplement, directement utiliser une formule du cours, qui dit que  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt}$ , avec  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce chimique  $B_i$  (positif si c'est un produit, négatif si c'est un réactif). Ici  $\nu_i = -1$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $1/2$  pour le diiode.

c - Les facteurs cinétiques sont les paramètres qui peuvent influencer la cinétique de la réaction : température, concentration des espèces chimiques, éclairage, présence de catalyseurs.

d - L'hypothèse "cette réaction admet un ordre" signifie que la vitesse volumique de réaction peut s'écrire

$$v = k [\text{Fe}^{3+}]^p [\text{I}^-]^q,$$

avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction,  $p$  l'ordre partiel relatif à l'ion ferrique, et  $q$  l'ordre partiel relatif à l'ion iodure.

### 2 - Détermination de l'ordre partiel en $\text{Fe}^{3+}$ , méthode différentielle

a - La relation en 1.d permet de dire que la vitesse initiale est  $v_0 = k ([\text{Fe}^{3+}]_0)^p ([\text{I}^-]_0)^q$ .

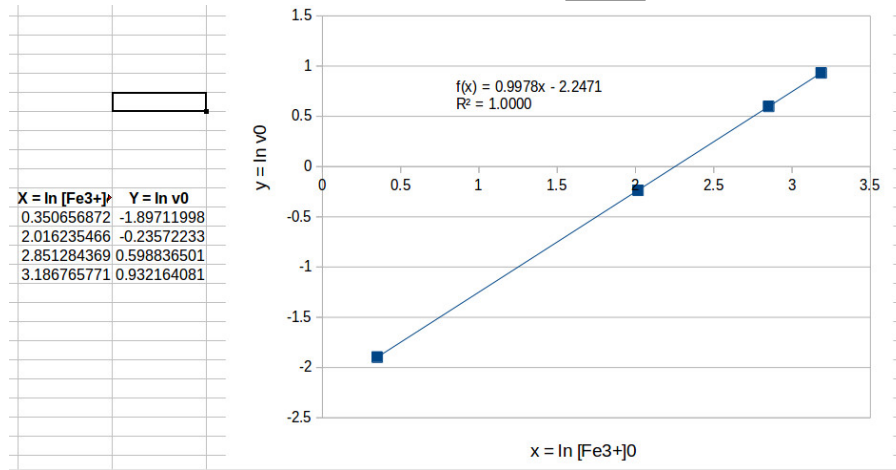
Donc on a  $\ln v_0 = \ln(k [\text{I}^-]_0^q) + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$ , soit  $\ln v_0 = A + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$ , avec  $A$  constant pour cette série d'expériences.

b - On pose  $y = \ln v_0$  et  $x = \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$ . On a alors théoriquement  $y = A + p \times x$ .

Il faut donc tracer  $y$  en fonction de  $x$  ainsi définis, et la pente sera l'ordre partiel  $p$ . On effectue ceci dans un tableur (par exemple). Voir image ci-dessous : on a tracé  $y$  en fonction de  $x$  pour chacun des quatre points expérimentaux du tableau.

On constate que les points sont bien alignés, ce qui est conforme à la théorie. On peut donc effectuer une régression linéaire, qui donne  $y = ax + b$ . La pente annoncée est de  $a = 0.9978$ .

On peut donc dire que l'ordre partiel en fer est  $p \simeq 1$ .



### 3 - Détermination de l'ordre partiel en $I^-$ , méthode des temps de 1/2 réaction

a - Le fait que  $[Fe^{3+}]_0 \gg [I^-]_0$  permet de supposer qu'au cours de la réaction, la concentration  $[Fe^{3+}]$  varie très peu : on a  $[Fe^{3+}] \simeq [Fe^{3+}]_0$ .

b - \* On écrit la vitesse de réaction sous la forme  $v = k'[I^-]^2$  (donc avec  $k' = k ([Fe^{3+}]_0)^p$  une constante).

Pour la vitesse volumique on a d'une part  $v = -\frac{d[I^-]}{dt}$ .

Et d'autre part  $v = k'[I^-]^2$ .

On a donc l'équation  $k'[I^-]^2 = -\frac{d[I^-]}{dt}$ .

\* Pour obtenir  $[I^-](t)$  il faut résoudre l'équation précédente. On l'écrit d'abord sous la forme

$$k' dt = -\frac{d[I^-]}{[I^-]^2}$$

On l'intègre entre l'instant initial  $t = 0$  où  $[I^-] = [I^-]_0$ , et l'instant  $t_1$  quelconque où  $[I^-] = [I^-](t_1)$  :

$$\int_{t=0}^{t=t_1} k' dt = - \int_{[I^-]=[I^-]_0}^{[I^-]=[I^-](t_1)} \frac{d[I^-]}{[I^-]^2}$$

$$k' t_1 = \left[ \frac{1}{[I^-]} \right]_{[I^-]_0}^{[I^-](t_1)}$$

$$k' t_1 = \frac{1}{[I^-](t_1)} - \frac{1}{[I^-]_0}$$

$$[I^-](t_1) = \frac{1}{k' t_1 - \frac{1}{[I^-]_0}}$$

On peut appeler  $t_1$  comme on le souhaite. On a donc  $[I^-](t) = \frac{1}{k' t - \frac{1}{[I^-]_0}}$ .

\* Pour  $t = t_{1/2}$  on a  $[I^-](t) = [I^-]_0/2$ . En remplaçant dans l'expression ci-dessus, on a donc

$$\frac{[I^-]_0}{2} = \frac{1}{k' t_{1/2} - \frac{1}{[I^-]_0}}, \text{ d'où } t_{1/2} = \frac{1}{k' [I^-]_0}$$

c - D'après la formule théorique  $t_{1/2} = \frac{1}{k' [I^-]_0}$  établie pour un ordre 2, le tracé de  $t_{1/2}$  en fonction de  $1/[I^-]_0$  devrait donner une droite de pente  $1/k'$ .

\* On constate sur le graphique fourni dans l'énoncé qu'on a bien une droite : ceci confirme que c'est bien un ordre 2.

\* La pente de cette droite donne  $1/k'$ . On a donc  $1/k' = 0.0108$ . On en déduit  $k'$ , puis  $k = k' / ([Fe^{3+}]_0)^1 = 0.108 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Remarque :** Pour trouver l'unité de  $k$ , on part de la relation  $v = k [I^-]^2 [Fe^{3+}]$ , et on remplace  $v$  par des  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , et chacune des concentrations par des  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , puis on isole  $k$ .