

Correction – Révisions – Étude de la cinétique d'une réaction

1 - a - Soit ξ 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 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 ν_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 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 Fe^{3+} , méthode différentielle

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

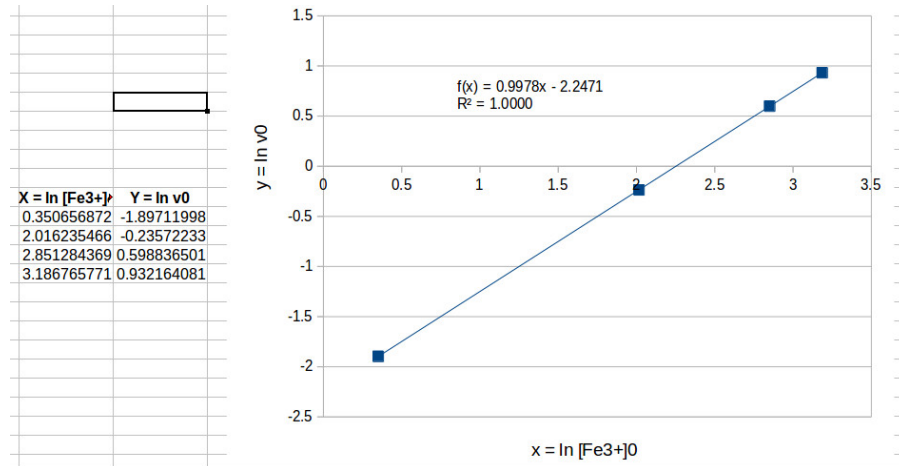
Donc on a $\ln v_0 = \ln(k [I^-]_0^q) + p \ln[Fe^{3+}]_0$, soit $\ln v_0 = A + p \ln[Fe^{3+}]_0$, avec A constant pour cette série d'expériences.

b - On pose $y = \ln v_0$ et $x = \ln[Fe^{3+}]_0$. 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 - \star 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 $k'[I^-]^2 = -\frac{d[I^-]}{dt}$.

\star 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
$$[\text{I}^-](t) = \frac{1}{k' t - \frac{1}{[\text{I}^-]_0}}.$$

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

c - D'après la formule théorique $t_{1/2} = \frac{1}{k' [\text{I}^-]_0}$ établie pour un ordre 2, le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[\text{I}^-]_0$ 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 $k = k' / ([\text{Fe}^{3+}]_0)^1 = 0.108 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Remarque : Pour trouver l'unité de k , on part de la relation $v = k [\text{I}^-]^2 [\text{Fe}^{3+}]$, 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 .