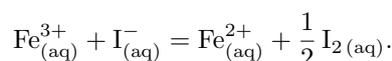


DM 13 – Étude de la cinétique d'une réaction

On étudie la réaction suivante, qui a lieu dans un réacteur fermé :



Il s'agit d'une réaction quasi-totale. On note ξ son avancement, V_0 le volume totale de solution (constant). On suppose que cette réaction admet un ordre.

1 - Rappels théoriques

- Rappeler la définition de la vitesse de réaction, et de la vitesse volumique de réaction.
- Donner la définition de la vitesse volumique de disparition de Fe^{3+} , ainsi que celle de la vitesse volumique de formation du diiode (en faisant intervenir les concentrations).
Donner l'expression de chacune de ces deux vitesses en fonction de la vitesse volumique de réaction.
- Donner une liste de facteurs cinétiques pouvant influencer la vitesse de la réaction.
- Traduire l'hypothèse "cette réaction admet un ordre" par une relation donnant la vitesse volumique de réaction en fonction de certaines concentrations, d'une constante cinétique k et d'exposants p et q .

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

On réalise une première série d'expériences en partant de la même valeur $[\text{I}^{-}]_0 = 3.45 \text{ mmol/L}$ (1 mmol = 1 millimole = 10^{-3} mol), à 25°C, mais avec différentes valeurs initiales pour $[\text{Fe}^{3+}]$. On suit la réaction par mesure d'absorbance, ce qui est possible ici car le diiode est la seule espèce colorée. On mesure alors la vitesse volumique initiale de la réaction v_0 .

$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mmol/L)	1.42	7.51	17.31	24.21
v_0 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.15	0.79	1.82	2.54

- À partir de la relation écrite en 1.d, montrer que l'on a théoriquement une relation du type $\ln v_0 = A + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$, où p est l'ordre partiel en Fe^{3+} , et A une constante pour la série d'expériences considérée.
- Quelle grandeur en fonction de quelle grandeur faut-il tracer pour déterminer p à l'aide d'une régression linéaire ?
Effectuer cette régression (à la calculatrice ou sur papier) et donner la valeur de p .

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

Une étude préalable (avec la méthode différentielle) indique que l'ordre partiel en I^{-} est $q = 2$. On veut confirmer ceci par une étude des temps de demi réaction.

On réalise donc une autre série d'expériences en partant de la même valeur $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.10 \text{ mol/L}$, à 25°C, mais avec différentes valeurs initiales pour $[\text{I}^{-}]$. On a à chaque fois $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{I}^{-}]_0$.

On détermine cette fois le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

- Quelle hypothèse peut-on effectuer suite au fait que $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{I}^{-}]_0$?
- On écrit la vitesse de réaction sous la forme $v = k'[\text{I}^{-}]^2$.
En déduire une équation différentielle portant sur $[\text{I}^{-}](t)$, puis l'expression de $[\text{I}^{-}](t)$.
En déduire l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k' et de $[\text{I}^{-}]_0$.
- Le graphique ci-dessous est le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[\text{I}^{-}]_0$ pour chacune des expériences.
Conclure sur l'ordre de la réaction. En déduire également la valeur de la constante k de la réaction.

