

ER Cinétique Chimique

Cinétique avec 2 réactifs

Soit la réaction $Fe^{2+} + Co^{3+} \longrightarrow Fe^{3+} + Co^{2+}$.

On mélange à $25^{\circ}C$ $v = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'ions Fe^{2+} à $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution d'ions Co^{3+} à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On détermine expérimentalement $[Fe^{2+}]$ en fonction du temps :

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|
| $t \text{ (s)}$ | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
| $10^4 \cdot [Fe^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | 2,78 | 1,92 | 1,47 | 1,19 | 1,00 | 0,86 |

- 1) Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre global 2. En déduire la valeur de k .
- 2) Comment aurait-on pu déterminer les ordres partiels ?

Indications :

- faire un tableau de matière en concentration pour trouver une relation entre les concentrations des réactifs.
- Bien identifier que les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.
- Écrire la loi de vitesse puis celle de la concentration de $[Fe^{2+}]$ en fonction du temps sous la forme appropriée.
- Vérifier graphiquement (avec le coefficient de corrélation donné par la calculatrice) que c'est bien une droite.

Solution

1)

Rq1 : On a un exercice de cinétique formelle avec une seule réaction mais plusieurs réactifs. On peut rencontrer trois cas : proportions stoechiométriques, une espèce en excès ou cas général. Ici, on est dans les proportions stoechiométriques. On fait un tableau de matière en concentration pour exprimer toutes les concentrations en fonction de la concentration de $[Fe^{2+}]$.

| | | | | | | | |
|------------------------|-----------|---|-----------|-------------------|-----------|---|-----------|
| | Fe^{2+} | + | Co^{3+} | \longrightarrow | Fe^{3+} | + | Co^{2+} |
| Concentrations à t_i | C_0 | | C_0 | | 0 | | 0 |
| Concentrations à t | $C_0 - x$ | | $C_0 - x$ | | x | | x |

Rq2 : Attention à la dilution ! Les concentrations initiales en solution des ions sont identiques et valent $C_0 = \frac{C \cdot v}{v + v} = \frac{C}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Méthode : D'après le tableau de matière, parce que les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques, on a, à chaque instant : $[Fe^{2+}] = [Co^{3+}]$. On utilise donc **la méthode intégrale** pour déterminer l'ordre de la réaction.

a) On suppose que la réaction est d'ordre 2.

La vitesse s'écrit : $v = k \cdot [Fe^{2+}]^{\alpha} \cdot [Co^{3+}]^{\beta} = k \cdot [Fe^{2+}]^{\alpha + \beta}$

$$[Fe^{2+}] = [Co^{3+}]$$

L'ordre global vaut $\alpha + \beta = 2$.

b) Il faut ensuite **donner deux expressions de la vitesse** pour trouver la loi cinétique :

$$\left. \begin{array}{l} v = -\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} \quad (\text{déf. de } v \text{ à partir du réactif } Fe^{2+}) \\ v = k.[Fe^{2+}]^2 \quad (\text{car } \alpha + \beta = 2) \end{array} \right\} \Rightarrow -\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k.[Fe^{2+}]^2$$

On sépare les variables :

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = k.dt$$

On intègre :

$$\int_{[Fe^{2+}]_0}^{[Fe^{2+}]_t} -\frac{d[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = \int_0^t k.dt$$

$$\text{Soit : } \frac{1}{[Fe^{2+}]} - \frac{1}{[Fe^{2+}]_0} = k.t \Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{[Fe^{2+}]} = \frac{1}{[Fe^{2+}]_0} + k.t}$$

La loi cinétique conduit à une relation de la forme $y = a.x + b$ avec

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{1}{[Fe^{2+}]} \\ x = t \\ a = k \\ b = \frac{1}{[Fe^{2+}]_0} \end{array} \right.$$

c) **Représentation graphique** de $\frac{1}{[Fe^{2+}]}$ en fonction du temps t :

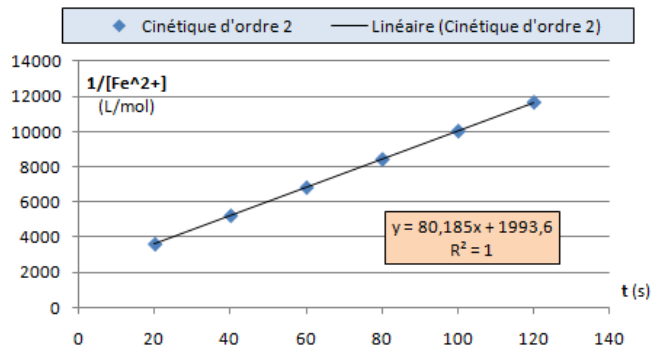
| t (s) | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $10^4.[Fe^{2+}]$ (mol.L ⁻¹) | 2,78 | 1,92 | 1,47 | 1,19 | 1,00 | 0,86 |
| $[Fe^{2+}]$ (mol.L ⁻¹) | $2,78.10^{-4}$ | $1,92.10^{-4}$ | $1,47.10^{-4}$ | $1,19.10^{-4}$ | $1,00.10^{-4}$ | $0,86.10^{-4}$ |
| $\frac{1}{[Fe^{2+}]}$ (L.mol ⁻¹) | $3,60.10^3$ | $5,21.10^3$ | $6,80.10^3$ | $8,40.10^3$ | $1,00.10^4$ | $1,16.10^4$ |

Avec Excel (ou Regressi ou une calculatrice bien utilisée), on obtient le coefficient de régression linéaire :

$$R = r^2 = 1$$

La loi d'Arrhénius est bien vérifiée.

$$\text{On a : } \left\{ \begin{array}{l} a = 80,2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \\ b = 1,99.10^3 \text{ L.mol}^{-1} \end{array} \right.$$



On en déduit donc : $\boxed{k = 80,2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}}$

2) On peut déterminer les ordres partiels par la **technique de dégénérescence de l'ordre** :

- On fait une **expérience avec Co^{3+} en excès**. On peut ainsi déterminer α en utilisant la méthode intégrale, la méthode du temps de demi-réaction ou la méthode différentielle.

- On fait une autre **expérience avec Fe^{2+} en excès** pour déterminer l'ordre partiel β .

▲ Penser aux unités de k !
On les retrouve avec une des formules précédentes.