

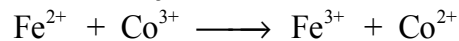
Exercices : corrigé



Exercice 7 : détermination d'un ordre global

A 298 K, on mélange 100 mL d'une solution aqueuse d'ions cobalt(III) Co^{3+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fer(II) Fe^{2+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On étudie dans la suite la réaction d'oxydoréduction suivante :



Expérimentalement, on détermine la concentration molaire des ions Fe^{2+} à différentes dates :

t / s	20	40	60	80	100	120
$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$2,78.10^{-4}$	$1,92.10^{-4}$	$1,47.10^{-4}$	$1,19.10^{-4}$	$1,00.10^{-4}$	$0,86.10^{-4}$

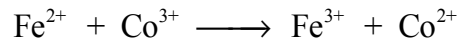
- 1) Calculer la concentration initiale des réactifs dans le mélange.
- 2) Exprimer la vitesse de la réaction si les ordres partiels sont un par rapport à chaque réactif.
- 3) Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique global d'ordre 2. En déduire, à partir de votre tracé ou par une régression linéaire, la valeur de la constante de vitesse k.

On prendra pour échelle : 1cm en abscisse pour 10 secondes
2 cm en ordonnée pour $1000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}$.

- 4) Calculer le temps de demi-réaction.

A 298 K, on mélange 100 mL d'une solution aqueuse d'ions cobalt(III) Co^{3+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fer(II) Fe^{2+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On étudie dans la suite la réaction d'oxydoréduction suivante :



Expérimentalement, on détermine la concentration molaire des ions Fe^{2+} à différentes dates :

t / s	20	40	60	80	100	120
$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$2,78.10^{-4}$	$1,92.10^{-4}$	$1,47.10^{-4}$	$1,19.10^{-4}$	$1,00.10^{-4}$	$0,86.10^{-4}$

1. Calculer la concentration initiale des réactifs dans le mélange.

Les concentrations sont divisées par deux car on mélange des volumes égaux des deux mêmes solutions.

Ainsi : $[\text{Co}^{3+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2. Exprimer la vitesse de la réaction si les ordres partiels sont un par rapport à chaque réactif.

$$v = k. [\text{Co}^{3+}]. [\text{Fe}^{2+}]$$

3. Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique global d'ordre 2. En déduire, à partir de votre tracé ou par une régression linéaire, la valeur de la constante de vitesse k.

Par définition de la vitesse volumique, ou spécifique de la réaction, alors :

$$v = - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k. [\text{Fe}^{2+}]. [\text{Co}^{3+}] \quad \boxed{- \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k. [\text{Fe}^{2+}]. [\text{Co}^{3+}]}$$

Or, à chaque instant, $[\text{Co}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, car les réactifs ont été mélangés en proportions stoechiométriques initialement ; ceci permet d'écrire l'équation différentielle en ne faisant apparaître que la concentration en Fe^{2+} :

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

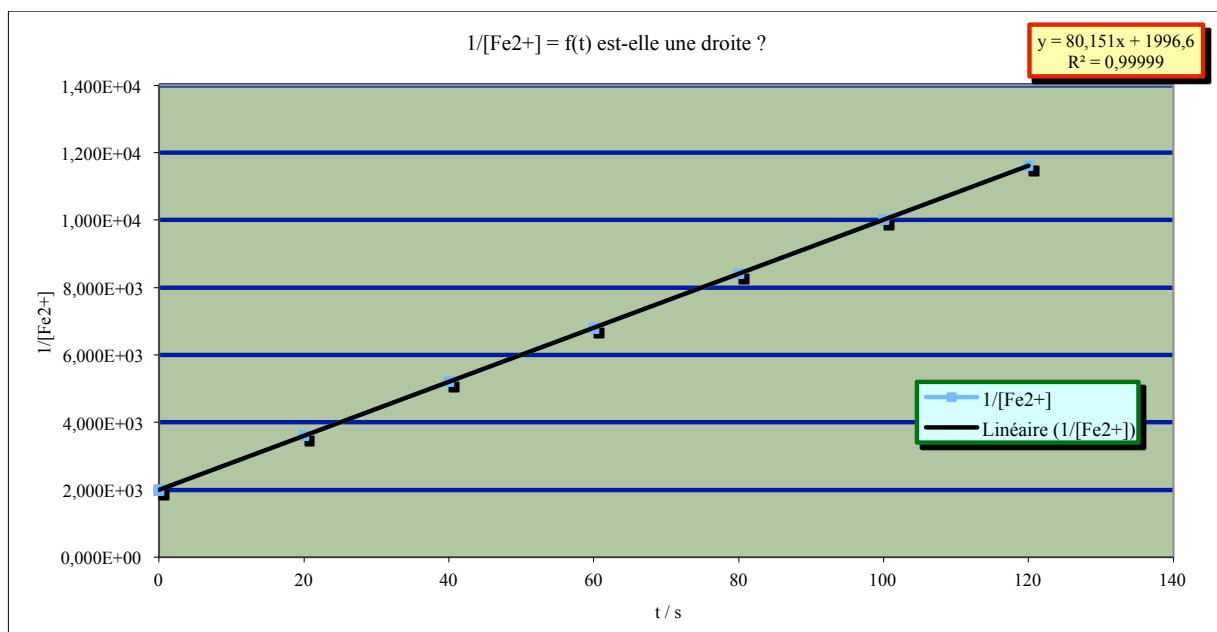
On sépare les variables avant d'intégrer :

$$-\int_{[Fe^{2+}]_0}^{[Fe^{2+}]} \frac{d[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]^2} = k \cdot dt$$

$$\frac{1}{[Fe^{2+}]} - \frac{1}{[Fe^{2+}]_0} = k \cdot t$$

Traçons la courbe $1/[Fe^{2+}]$ en fonction du temps t :

t / s	$[Fe^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$1/[Fe^{2+}]$
0	5,00E-04	2,000E+03
20	2,78E-04	3,597E+03
40	1,92E-04	5,208E+03
60	1,47E-04	6,803E+03
80	1,19E-04	8,403E+03
100	1,00E-04	1,000E+04
120	8,60E-05	1,163E+04



La courbe représentée est effectivement une droite, et les résultats sont bien en accord avec une réaction d'ordre global égal à 2.

La constante de vitesse k s'identifie à la pente de la droite :

$$k = 80,15 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

4. Calculer le temps de demi-réaction. *NON POSEE DANS LE DEVOIR*

Le temps de demi-réaction de la réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a disparu. Ici les deux réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, et donc aucun n'est limitant.

Le temps de demi-réaction correspond donc à la disparition ici de la moitié de l'un des deux réactifs, Fe^{2+} par exemple.

Alors :

$$\frac{1}{\frac{[\text{Fe}^{2+}]_0}{2}} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2}{[\text{Fe}^{2+}]_0} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [\text{Fe}^{2+}]_0}$$

$$\text{A.N : } t_{1/2} = 1/(80,15 \times 5 \cdot 10^{-4}) = 24,95 \text{ s} = 24 \text{ s } 57' = 25 \text{ s.}$$