Problème I : Etude cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

Enoncé

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse entre les ions Fe^{3+} et Sn^{2+}.

1- Ecrire la réaction d'oxydoréduction. Classer suivant une échelle en E° les ions Fe^{3+} et Sn^{2+}. Conclure.

2- L'expérience montre que la vitesse de cette réaction est donnée à un instant t par une expression de la forme :

$$v = k(T) \cdot \left[Fe^{3+}\right]^{\alpha} \cdot \left[Sn^{2+}\right]^{\beta}$$

où $\left[Fe^{3+}\right]$ et $\left[Sn^{2+}\right]$ désignent les concentrations des réactifs à l'instant t considéré.

a- Donner les noms des constantes k, α, β et $\alpha+\beta$.

b- Donner la loi suivie par k. Préciser les noms des grandeurs physiques intervenant dans cette loi, ainsi que leur unité.

c- Proposer une méthode judicieuse pour mesurer expérimentalement la vitesse de réaction.

3- Pour une solution aqueuse contenant initialement des ions Fe^{3+} à la concentration 1 $mol.L^{-1}$ et des ions Sn^{2+} à la concentration 10^{-2} $mol.L^{-1}$, le temps de demi-réaction T est de 2,08 s. Ce temps de demi-réaction reste le même si la concentration initiale de Sn^{2+} est divisée par 2.

a- Comment appelle-t-on en cinétique chimique de telles conditions initiales ?

b- Déterminer numériquement k et β.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

4- Dans une seconde série d'expériences, on réalise une série de mélanges stœchiométriques de Fe^{3+} et Sn^{2+} de différentes concentrations. On constate que le temps de demi-réaction T, pour chaque mélange étudié, dépend de la concentration initiale c_0 des ions Fe^{3+}.

a- Donner la relation entre $[Fe^{3+}]$ et $[Sn^{2+}]$.

b- Exprimer T en fonction de c_0, k et α.

c- Déterminer α sachant que T est divisé par quatre lorsque la concentration initiale c_0 en ions Fe^{3+} est multipliée par 2.

5- Donner la valeur de $\alpha + \beta$.

Rappeler la définition d'un acte élémentaire. Pensez-vous a priori que cette réaction puisse être un acte élémentaire ? Justifier.

6- On réalise deux séries de mesure de k à deux températures différentes :

$$k(25°C) = 0{,}118 \text{ u.s.i. ;}$$

$$k(35°C) = 0{,}225 \text{ u.s.i.}$$

En déduire une valeur de l'énergie d'activation.

Données :

- Potentiels standards :

$E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}14$ V ;

$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V ;

- R = 8,314 u.s.i.

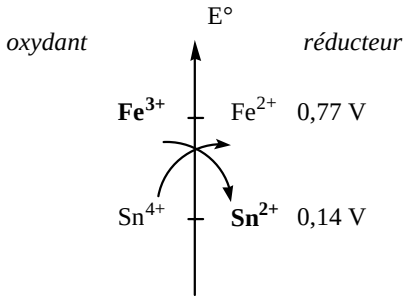
© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

Correction :

1- L'équation-bilan est :

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \underset{\rightarrow}{\leftarrow} 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$



D'après la règle dite du γ, la réaction est **totale**. Sa constante vaut (cf. ***Cours d'Oxydoréduction***) :

$$K^\circ = \frac{\left[Fe^{2+}\right]^2 \cdot \left[Sn^{4+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]^2 \cdot \left[Sn^{2+}\right]} = 10^{\frac{E^\circ\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) - E^\circ\left(Sn^{4+}/Sn^{2+}\right)}{0,006} \times 2}$$

$$\text{soit } K^\circ = 10^{\frac{0,77-0,14}{0,006} \times 2} = 10^{21}$$

2*a*- k est la ***constante de vitesse*** qui ne dépend que de la température (elle suit la loi semi-empirique d'Arrhénius). α et β sont respectivement les ***ordres partiels courants*** par rapport aux ions Fe^{3+} et Sn^{2+}. $\alpha+\beta$ est l'***ordre global courant***.. La réaction admet donc un ordre $\alpha+\beta$.

***b*-** $k(T) = A \cdot exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$

- A facteur préexponentiel, appelé ***facteur de fréquence de chocs*** (il rend compte dans la théorie des collisions du nombre de chocs qui ont lieu entre les molécules par unité de temps). Sa dimension est celle de k, c'est-à-dire en $\left(mol \cdot L^{-1}\right)^{1-\alpha-\beta} \cdot s^{-1}$;
- E_a est l'***énergie d'activation***, exprimée en $J \cdot mol^{-1}$ (énergie minimale que doivent avoir les molécules pour réagir) ;
- R est la constante des gaz parfaits, égale à 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$;
- T est la température, exprimée en degré Kelvin.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

c- Pour mesurer expérimentalement la vitesse de réaction., il faut suivre la concentration de l'un des constituants actifs :

- soit par une méthode chimique nécessitant un prélèvement, une trempe (par diminuition de la température, ou par dilution, ou par utilisation d'un inhibiteur chimique) puis un dosage chimique (réaction quantitative et rapide) ;
- soit par une méthode physique nécessitant la mesure d'une grandeur physique directement reliable à la concentration.

Pour cette réaction, il est difficile de trouver une réaction de dosage sélectif de ces ions. On pourrait penser à mesurer la conductivité de la solution (il y a en effet des espèces ioniques mais le nombre de charges globales ne varie pas et donc la variation de conductivité sera très faible). Le plus simple est de mesurer le potentiel de la solution, en plongeant un fil de platine (qui prend le potentiel de l'un des couples en présence, Fe^{3+}/Fe^{2+} ou Sn^{4+}/Sn^{2+} et une électrode de référence (par exemple une électrode au calomel). La mesure de la différence de potentiel se fait alors avec un millivoltmètre (cf. ***Cours Potentiométrie***).

3*a-* La concentration initiale des ions Fe^{3+} est large excès devant celle des ions Sn^{2+}. On peut donc considérer que la concentration des ions Fe^{3+} à l'instant *t* varie peu et reste donc peu différente de la concentration initiale.

Il y a alors ***dégénérescence de l'ordre*** car la vitesse a pour expression :

$$v \approx k_{app}(T)\cdot\left[Sn^{2+}\right]^{\beta}$$

$$\text{avec } k_{app} = k\cdot\left[Fe^{3+}\right]_0^{\alpha} = k \text{ car } \left[Fe^{3+}\right]_0 = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

l'ordre global observé ne vaut plus que β.

3*b-* Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en $\left[Sn^{2+}\right]$. On a montré dans le cours que pour un ordre de 1, le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale et a pour expression :

$$T = \frac{ln\,2}{k_{app}}$$

On en déduit la valeur de $k_{app} = \frac{ln\,2}{T} = 0{,}33\ s^{-1}$, soit la valeur de k et $\beta = 1$.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

4a- D'après l'équation-bilan :

	$2\,Fe^{3+}$	+ Sn^{2+}	$\leftrightarrows$	$2\,Fe^{2+}$	+ Sn^{4+}
concentration initiale	c_0	$\frac{c_0}{2}$		–	–
concentration à l'instant t	$c_0 - 2\zeta_{vol}$	$\frac{c_0}{2} - \zeta_{vol}$		$2\zeta_{vol}$	ζ_{vol}

D'après le bilan, on en déduit qu'à tout instant : $\left[Fe^{3+}\right] = 2\left[Sn^{2+}\right]$. D'où l'expression de la vitesse :

$$v = k \cdot \left[Fe^{3+}\right]^{\alpha} \cdot \left[Sn^{2+}\right] = \frac{k}{2} \cdot \left[Fe^{3+}\right]^{\alpha+1}$$

b- Expression de T en fonction de c_0, k et α :

On intègre l'équation différentielle (1) pour différentes valeurs de α :

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{d\left[Fe^{3+}\right]}{dt} = \frac{k}{2} \cdot \left[Fe^{3+}\right]^{\alpha+1} \quad (1)$$

- Cas où $\alpha = 0$:

L'ordre global vaut donc 1 et on trouve comme solution de l'équation différentielle :

$$ln\left(\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]_0}\right) = -k \cdot t \text{ soit } T = \frac{ln\,2}{k}$$

- Cas où $\alpha \neq 0$:

On trouve comme solution de l'équation différentielle :

$$\frac{1}{\left[Fe^{3+}\right]^{\alpha}} - \frac{1}{\left[Fe^{3+}\right]_0^{\alpha}} = -k \cdot \alpha \cdot t \text{ d'où } T = \frac{2^{\alpha} - 1}{\alpha \cdot k \cdot c_0^{\alpha}}$$

c- T étant divisé par quatre lorsque la concentration initiale c_0 en ions Fe^{3+} est multipliée par 2, on trouve donc α :

$$\frac{T}{4} = \frac{T}{2^{\alpha}} \text{ soit } \alpha = 2.$$

5- $\alpha + \beta = 3$.

Un acte élémentaire est un processus ayant lieu à l'échelle moléculaire et pendant lequel on ne détecte pas d'intermédiaire de réaction. Il est le plus souvent bimoléculaire ou unimoléculaire, très rarement trimoléculaire. Cette réaction ne peut pas être un acte élémentaire car elle serait tétramoléculaire. Hors la probabilité de rencontre de 4 molécules simultanément est peu probable.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

6- D'après la loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Donc : $\frac{k(35°C)}{k(25°C)} = exp\left[-\frac{E_a}{R}\cdot\left(\frac{1}{273+35}-\frac{1}{273+25}\right)\right]$

$$\text{soit } E_a = \frac{-8,314 \cdot ln\frac{0,225}{0,118}}{\left(\frac{1}{273+35}-\frac{1}{273+25}\right)} = 49,3 \text{ .kJ.mol}^{-1}.$$

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021