

## Corrigé exercice 4

### OXYDATION DES IONS IODURES PAR LES IONS FERRIQUES

Pour commencer, quelques rappels de cours sur la méthode des vitesses initiales :

- La vitesse initiale d'une réaction est sa vitesse à  $t = 0$  :  $v_0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$  où  $x$  est l'avancement volumique.  
Graphiquement, elle représente la pente de la **demi-tangente à l'origine** de la courbe  $x = f(t)$ .
- La vitesse initiale peut être déterminée sans avoir à tracer de tangente, lorsqu'on a une manière de détecter une petite variation de concentration en début de réaction (par exemple au moyen d'un indicateur coloré, cf. expérience de « l'horloge à iode ») et de chronométrer cette variation. On peut ainsi accéder rapidement à une valeur approchée très satisfaisante de la vitesse *initiale*  $v_0$  de la réaction.
- Pour obtenir plusieurs valeurs de vitesses initiales et pouvoir en déduire les ordres, il faut à chaque fois **recommencer la réaction, en modifiant les concentrations initiales**.  
On obtient ainsi des tableaux de valeurs tels que ceux présentés dans cet exercice.  
La méthode peut donc s'avérer fastidieuse en pratique si on veut avoir beaucoup de valeurs... Elle consomme également beaucoup de solutions... chaque mélange devant être jeté une fois la valeur de  $v_0$  mesurée.
- Pendant la durée où on mesure  $v_0$ , on peut supposer que les concentrations des réactifs varient de manière négligeable. Par conséquent, **il n'est pas nécessaire de se placer en grand excès d'un réactif pour déterminer les ordres partiels** comme c'était le cas avec la méthode d'Ostwald. Il suffit de réaliser une **série de mesures** en changeant uniquement la concentration initiale du réactif dont on veut déterminer l'ordre et en choisissant toujours la même pour l'autre.  
Pour déterminer tous les ordres partiels, on réalise ainsi des **séries d'expériences**, où à chaque fois la concentration d'**un seul** réactif est modifiée. C'est ce principe qui est exposé dans cet exercice.
- Attention : La méthode des vitesses initiales peut parfois donner des résultats trompeurs. Si on mesure  $v_0$  sur un intervalle de temps trop court, le mécanisme peut ne pas avoir eu le temps de se mettre en place, et on mesure un ordre initial différent de l'ordre courant, qui s'établit par la suite, quand la réaction atteint son régime stationnaire.  
De plus, il n'y a généralement pas de produit en début de réaction. On ne peut donc pas se rendre compte de l'éventuelle influence de la concentration du produit dans la loi de vitesse.

Si la réaction admet un ordre, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta$$

... où  $\alpha$  est l'ordre partiel par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\beta$  l'ordre partiel par rapport à  $\text{I}^-$ .

Si le mécanisme a le temps de s'établir pendant qu'on mesure  $v_0$ , cette relation reste vraie avec la vitesse initiale, donc :

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0^\alpha [\text{I}^-]_0^\beta$$

Afin d'utiliser les résultats des expériences qui nous sont présentées, il faut **linéariser** l'expression précédente en passant au logarithme (*les grandeurs ayant été divisées par leur unité au préalable, afin de prendre le logarithme de grandeurs sans dimension*) :

$$\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln[\text{Fe}^{3+}]_0 + \beta \ln[\text{I}^-]_0$$

#### Première série

Dans cette série, la concentration de  $\text{I}^-$  est la même pour toutes les expériences. On note :  $[\text{I}^-]_0 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_1$ .

Si la réaction admet un ordre  $\alpha$  par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$ , alors la loi modèle suivie par la vitesse  $v_0$  pour les différentes expériences de cette série sera :

$$\ln v_0 = (\ln k + \beta \ln C_1) + \alpha \cdot \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$$

Afin de déterminer si les résultats suivent une telle loi, il faut placer les points expérimentaux sur un graphe d'abscisse  $\ln[\text{Fe}^{3+}]_0$  et d'ordonnée  $\ln v_0$  et valider ou non l'alignement.

Comme le suggère l'énoncé, on estime les incertitudes avec les hypothèses suivantes :

- l'incertitude sur les concentrations initiales est négligeable (solutions préparées avec de la verrerie de haute précision) ;
- l'incertitude porte essentiellement sur la mesure de  $v_0$ , qui a été faite avec un chronomètre (donc a priori avec une incertitude « humaine » susceptible d'être importante). On admet que les chiffres donnés dans le tableau sont « garantis », c'est-à-dire que la précision est le « demi-digit », soit ici :  $P(v_0) = 0,005 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour avoir l'incertitude sur l'ordonnée  $u(\ln v_0)$ , on va procéder avec la méthode Monte-Carlo. On obtient finalement le tableau Libre\_Office\_Calc suivant :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	[Fe3+]0 (mol/L)	1,67E-03	8,21E-03	1,818E-02	2,515E-02				
2	v0 (mol/L/s)	1,2E-07	5,8E-07	1,28E-06	1,78E-06				
3									u
4	ln ([Fe3+]0)	-6,394931653	-4,802402356	-4,00743319	-3,682897382		pen	0,9934	0,0093
5	ln (v0)	-15,936	-14,3602	-13,5687	-13,2389		O.O. b	-9,585	0,038
6	u(ln (v0))	0,024	0,0050	0,0022	0,0016				
7	résidu normalisé	0,09	-0,88	-1,16	2,97				
8									
9							pen	OO	
10	tirages ln (v0)	-15,92163502	-14,36303087	-13,57247055	-13,23975141		0,987262991	-9,612448909	
11		-15,95828395	-14,35220899	-13,56879944	-13,24028294		1,001485223	-9,550964588	
12		-15,9563382	-14,36464552	-13,56805787	-13,24089912		1,000947248	-9,556096209	
13		-15,91053952	-14,36646633	-13,57246774	-13,23900187		0,983280368	-9,629151423	
14		-15,95365421	-14,35187302	-13,57041375	-13,23992716		0,999538599	-9,559229586	
15		-15,97659163	-14,35561508	-13,56833974	-13,23646131		1,009493945	-9,517506179	
16		-15,90858562	-14,36756278	-13,57076647	-13,23876595		0,98288906	-9,630300484	
17		-15,9747851	-14,35921595	-13,57172219	-13,24012911		1,007455463	-9,52934287	
18		-15,95141098	-14,3535657	-13,56489705	-13,23958133		0,999694254	-9,556891328	
19		-15,95134887	-14,36280331	-13,57016339	-13,23699662		0,99959471	-9,56032565	
20		-15,90560105	-14,35276592	-13,56903062	-13,23967282		0,981549918	-9,631971196	
21		-15,95779211	-14,36541404	-13,5710357	-13,24165451		1,000852104	-9,558034382	
22		-15,94123647	-14,35602532	-13,57016988	-13,2388811		0,995175107	-9,577444787	

Formule dans la cellule B10 :

$$= \text{LN}(\text{B}\$2 + (\text{ALEA}() * 2 - 1) * 0,000000005)$$

... que l'on recopie jusqu'à E10... Puis on recopie B10 :E10 jusqu'à la ligne 1009 pour réaliser 1000 tirages.

Formule dans la cellule B6 :

$$= \text{ECARTYPE}(\text{B}10:\text{B}1009)$$

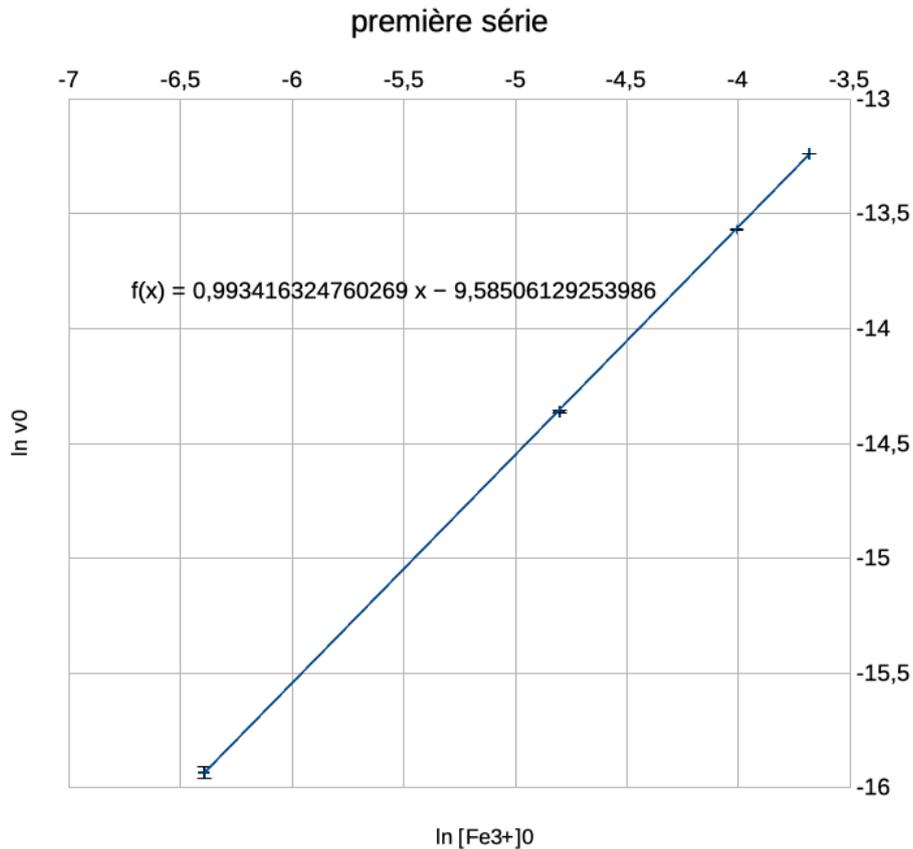
... que l'on recopie jusqu'à E6.

Formule dans la cellule B7 :

$$= (\text{B}5 - (\$H4 * \text{B}4 + \$H5)) / \text{B}6$$

... que l'on recopie jusqu'à E7.

On obtient alors le graphe suivant :



On remarque tout d'abord que les barres d'incertitude sont si petites qu'elles ne sont pas perceptibles pour les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> points. Cela est lié aux trois chiffres significatifs sur  $v_0$  dans le tableau qu'on a supposés « garantis », ce qui est sans doute une hypothèse optimiste.

Par ailleurs, l'analyse des résidus normalisés nous conduit à rejeter le 4<sup>ème</sup> point... Difficile de valider une loi lorsqu'on a aussi peu de points (seulement quatre), et qu'on en rejette un sur les quatre !!!

La conclusion la plus pertinente à faire dans un tel cas est sans doute la suivante :

Les points paraissent alignés, mais on ne peut affirmer la validité du modèle avec un nombre aussi réduit de points.

Si malgré tout on admet que le modèle est valide, alors la pente de la droite de régression est identifiable à l'ordre  $\alpha$  et l'ordonnée à l'origine donne  $(\ln k + \beta \ln C_1)$ .

On trouve la pente  $a$  en H4 par :

= =PENTE(B5:E5;B4:E4)

... et l'ordonnée à l'origine  $b$  en H5 par :

= =ORDONNEE.ORIGINE(B5:E5;B4:E4)

Pour connaître l'incertitude sur ces valeurs, on calcule la pente et l'ordonnée à l'origine de chacun de nos tirages, en entrant dans la cellule G10 :

= =PENTE(B10:E10;B\$4:E\$4)

... et dans la cellule H10 :

= =ORDONNEE.ORIGINE(B10:E10;B\$4:E\$4)

... et on recopie jusqu'à la ligne 1009.

On obtient alors  $u(a)$  en I4 par :

= **=ECARTYPE(G10:G1009)**

... et  $u(b)$  en I5 par :

= **=ECARTYPE(H10:H1009)**

Conclusion :

pende :  $a = 0,9934$  ;  $u(a) = 0,0093$

ordonnée à l'origine :  $b = -9,585$  ;  $u(b) = 0,038$

On constate que la valeur de  $a$ , assimilable à l'ordre  $\alpha$ , est très proche de 1, qui est un ordre très courant. On peut donc raisonnablement **conclure que l'ordre  $\alpha = 1$**  (avec un **z-score** de  $\frac{1-0,9934}{0,0093} = 0,7$  qui est bien nettement inférieur à 2).

L'ordre partiel par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$  est  $\alpha = 1$ .

L'ordonnée à l'origine est identifiable à :

$b = -9,585 = \ln k + \beta \ln C_1$  avec  $u(b) = 0,038$

... mais on ne peut en déduire de valeur pour  $k$  tant que  $\beta$  n'est pas connu.

## Deuxième série

Dans cette série, la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  est la même pour toutes les expériences. On note :  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = C_2$ .

Si la réaction admet un ordre  $\beta$  par rapport à  $\text{I}^-$ , alors la loi modèle suivie par la vitesse  $v_0$  pour les différentes expériences de cette série sera :

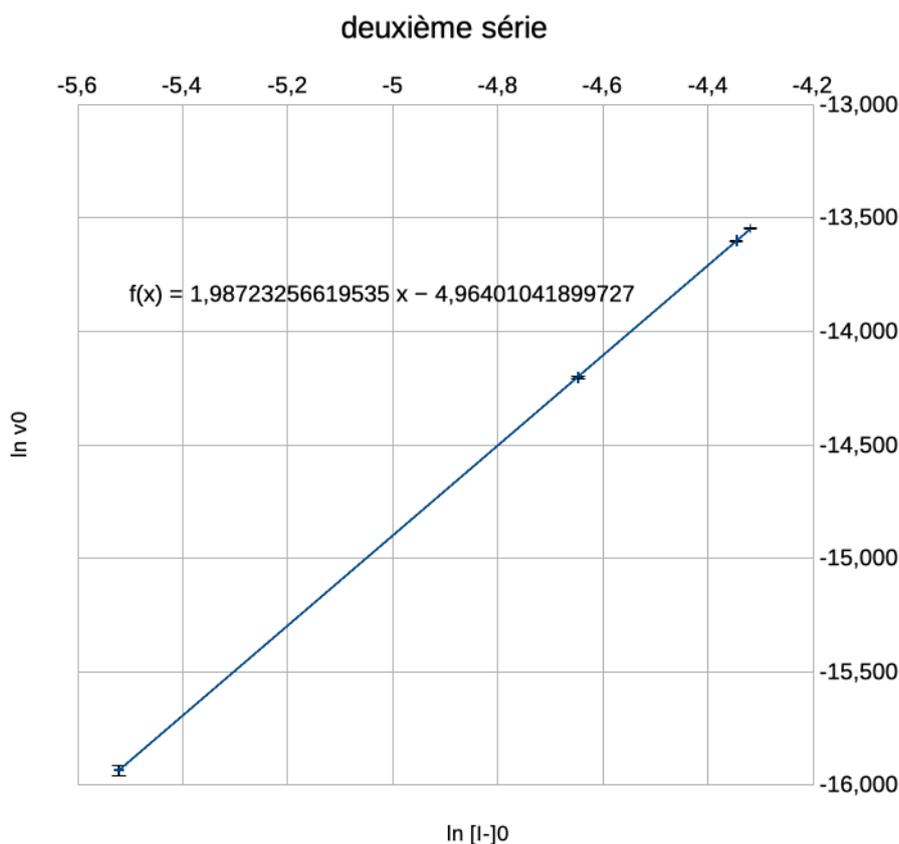
$$\ln v_0 = (\ln k + \alpha \ln C_2) + \beta \cdot \ln[\text{I}^-]_0$$

Afin de déterminer si les résultats suivent une telle loi, il faut placer les points expérimentaux sur un graphe d'abscisse  $\ln[\text{I}^-]_0$  et d'ordonnée  $\ln v_0$  et valider ou non l'alignement.

On procède exactement comme pour la première série et on obtient :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	[I <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> (mol/L)	4,00E-03	9,59E-03	1,296E-02	1,331E-02				
2	v <sub>0</sub> (mol/L/s)	1,2E-07	6,8E-07	1,24E-06	1,31E-06				
3									u
4	ln ([I <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> )	-5,521460918	-4,64703439	-4,345887588	-4,319239647		pende a	1,987	0,021
5	ln (v <sub>0</sub> )	-15,936	-14,2012	-13,6004	-13,5455		O.O. b	-4,964	0,092
6	u(ln (v <sub>0</sub> ))	0,024	0,0043	0,0023	0,0022				
7	résidu normalisé	0,03	-0,56	-0,04	0,85				
8									
9							pende	OO	
10	tirages ln (v <sub>0</sub> )	-15,91994331	-14,2031707	-13,59784076	-13,544443		1,974927408	-5,017590105	
11		-15,96436567	-14,20322	-13,6042666	-13,5484804		2,008919475	-4,871275393	
12		-15,9606158	-14,19475127	-13,6024041	-13,54245365		2,00943808	-4,863806626	
13		-15,92789112	-14,19628737	-13,59920059	-13,5447526		1,981544519	-4,987117539	
14		-15,95778399	-14,19538332	-13,60245163	-13,54352019		2,00651151	-4,877314682	
15		-15,92383454	-14,20595623	-13,5969329	-13,54495025		1,978224413	-5,003635505	
16		-15,99977942	-14,19735361	-13,60241854	-13,54638606		1,955455895	-5,104404852	

On obtient alors le graphe suivant :



Les points sont cette fois **très bien alignés** ; en effet, tous les résidus normalisés sont inférieurs à 1. Cependant, comme on ne dispose que de quatre points, ceci pourrait être dû à la chance (comme le résidu du 4<sup>ème</sup> point de la série précédente était sans doute dû à la malchance). On conclut donc à nouveau que l'alignement est plausible, mais qu'il faudrait davantage de points pour en être sûr.

Les résultats statistiques sur la pente et l'ordonnée à l'origine sont :

$$\text{pente : } a' = 1,987 ; u(a) = 0,021$$

$$\text{ordonnée à l'origine : } b' = -4,964 ; u(b) = 0,092$$

On constate que la valeur de  $a'$ , assimilable à l'ordre  $\beta$ , est très proche de 2, qui est un ordre très courant. On peut donc raisonnablement **conclure que l'ordre  $\beta = 2$**  (avec un **z-score** de  $\frac{2-1,987}{0,021} = 0,6$  qui est bien nettement inférieur à 2).

L'ordre partiel par rapport à  $I^-$  est  $\beta = 2$ .

L'ordonnée à l'origine est identifiable à :

$$b' = -4,964 = \ln k + \alpha \ln C_2 \text{ avec } u(b') = 0,092$$

## Conclusions

L'ordre global (initial) de la réaction est donc de :

$$n = \alpha + \beta = 3$$

Pour calculer la valeur de la constante cinétique  $k$ , on peut utiliser les ordonnées à l'origine des droites de régression précédentes,  $\alpha$  et  $\beta$  étant maintenant connus.

Pour la première série :

$$b = -9,585 = \ln k + 2 \ln C_1$$

$$k = \exp(b - 2 \ln C_1) = 4,30 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude peut être évaluée par la méthode Monte Carlo, en calculant  $k$  pour chacune des valeurs de  $b$  qu'on a tirées précédemment et en calculant l'écart-type de ces valeurs On obtient :

$$u(k) = 0,16 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Par la série 1, on trouve :} \\ k = (4,30 \pm 0,16) \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour la deuxième série :

$$b' = -4,964 = \ln k + \ln C_2$$

$$k = \exp(b' - \ln C_2) = 4,18 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude peut être évaluée par la méthode Monte Carlo, en calculant  $k$  pour chacune des valeurs de  $b'$  qu'on a tirées précédemment et en calculant l'écart-type de ces valeurs On obtient :

$$u(k) = 0,39 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Par la série 2, on trouve :} \\ k = (4,18 \pm 0,39) \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'écart normalisé (z-score) entre ces deux valeurs vaut :

$$z = \frac{4,30 - 4,18}{\sqrt{0,16^2 + 0,39^2}} = 0,3 < 2$$

Ces valeurs sont donc **parfaitement compatibles**.