Exercice I-5 : Détermination de l’ordre à partir des vitesses initiales

Enoncé

On oxyde à température constante une solution d'iodure de potassium par une solution de nitrate ferrique. Le pH du mélange est ajusté par de l'acide nitrique pour éviter toute réaction parasite. Pour suivre l'évolution de la réaction, on prélève à la pipette à l'instant *t* après le début de l'oxydation un volume connu de liquide et on le dilue dans l'eau. Le dosage est effectué sur la solution diluée ainsi préparée. Son résultat est exprimé par le nombre *x* de moles d'ion I^- qui ont été oxydées par litre de mélange en réaction.

1- Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'iodure par les ions ferriques.

2- Pourquoi faut-il diluer la prise d'essai avant d'effectuer le dosage? Quelle méthode de dosage peut-on utiliser pour suivre la réaction?

3- Le tableau rassemble les résultats d'un certain nombre de dosages successifs effectués au cours d'une oxydation :

t (s)	99	217	321	471	587
x (μmol.L^{-1})	22	46	65	91	109

Montrer que ces résultats sont utilisables pour la détermination de la vitesse initiale.

4- On réalise deux séries d'expériences à température et pH constants :

- Concentration en ions iodure : $[I^-] = 4.\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}

$[Fe^{3+}]_0$ (mol.L^{-1})	$1{,}67.10^{-3}$	$8{,}21.10^{-3}$	$18{,}18.10^{-3}$	$25{,}15.10^{-3}$
v_0 (mol.L^{-1}.s^{-1})	$0{,}24.10^{-6}$	$1{,}16.10^{-6}$	$2{,}56.10^{-6}$	$3{,}55.10^{-6}$

- Concentration en ions Fe(III) : $[Fe^{3+}] = 41{,}7.\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}

$[I^-]_0$ (mol.L^{-1})	4.10^{-3}	$9{,}59.10^{-3}$	$12{,}96.10^{-3}$	$13{,}31.10^{-3}$
v_0 (mol.L^{-1}.s^{-1})	$0{,}24.10^{-6}$	$1{,}35.10^{-6}$	$2{,}47.10^{-6}$	$2{,}62.10^{-6}$

a- Sachant que la vitesse globale initiale de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$v = k[I^-]^m[Fe^{3+}]^n$$

déterminer les ordres partiels m et n supposés entiers.

b- Déterminer la valeur moyenne de la constante de vitesse.

Détermination de l'ordre à partir des vitesses initiales

Exercice I-5

Correction :

1- L'équation de la réaction d'oxydation de l'iodure par les ions ferriques est :

$$Fe^{3+} + I^- \rightleftarrows Fe^{2+} + 1/2\, I_2$$

2- Il faut diluer la prise d'essai avant d'effectuer le dosage pour bloquer la cinétique de cette réaction (les concentrations en réactifs tendent vers 0 et la vitesse tend donc vers 0). Il existe d'autres méthodes de blocage cinétique :

- diminution de la température ;
- utilisation d'un inhibiteur chimique qui réagit avec l'un des réactifs ou le catalyseur si la réaction est catalysée !
- ici, les ions Fe^{3+} peuvent être éliminés par précipitation avec des ions hydroxydes par exemple. On peut alors doser le diiode par des ions thiosulfates selon l'équation-bilan :

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

3- L'expression de la vitesse est :

$$v(t) = -\frac{d[I^-]}{dt}.$$

Lorsqu'on trace x(t), l'opposé de la pente de la tangente à cette courbe en t = 0, permet de déterminer la vitesse initiale.

4*a*- On réalise deux séries d'expériences à température et pH constants : pour la première expérience, $[I^-]$ est fixée, pour la seconde c'est $[Fe^{3+}]$ qui est constante.

De la première expérience, on a :

$$v(t=0) = -\left.\frac{d[I^-]}{dt}\right|_{t=0} = k \cdot [Fe^{3+}]_0^{\alpha}\,[I^-]_0^{\beta} = k_{app} \cdot [Fe^{3+}]_0^{\alpha}$$

$$\text{avec } k_{app} = k \cdot [I^-]_0^{\beta}.$$

On trace donc : $\ln v(t=0)$ en fonction de $\ln\left([Fe^{3+}]_0\right)$. il doit s'agir d'une droite de pente $\alpha = 1$.

De même, grâce à la seconde expérience, on a :

$$v(t=0) = k \cdot \left[Fe^{3+}\right]_0^{\alpha} \left[I^-\right]_0^{\beta} = k'_{app} \cdot \left[I^-\right]_0^{\beta}$$

$$\text{avec } k'_{app} = k \cdot \left[Fe^{3+}\right]_0^{\alpha}.$$

On trace donc : $\ln v(t=0)$ en fonction de $\ln\left(\left[I^-\right]_0\right)$. il doit s'agir d'une droite de pente $\beta = 2$.

b- De ces deux expériences, on en déduit la valeur numérique de k :

$$k = 8{,}87 \ L^2.mol^{-2}.s^{-1}$$