

Problème I-7 : Détermination de l'ordre à partir des vitesses initiales lors d'une réaction d'oxydoréduction

On oxyde à température constante de 25°C une solution d'iodure de potassium, KI, par une solution de nitrate ferrique, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. La solution prend alors une teinte rouge-orangée. Le pH du mélange est ajusté par de l'acide nitrique HNO_3 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 par les ions Fe^{3+} .

I- Etude de la cinétique de la réaction d'oxydation

- 1- A quoi est due l'apparition de la couleur ?
- 2- Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'iodure par les ions ferriques.
- 3- Pourquoi faut-il diluer la prise d'essai avant d'effectuer le dosage ? Quel(s) autre(s) moyens pourrait-on utiliser pour obtenir le même effet ?
- 4- Quelle méthode de dosage peut-on utiliser pour suivre la réaction ? En donner l'équation-bilan ainsi que la méthode de détermination du point équivalent.
- 5- Quelle réaction parasite pourrait se produire si le pH de la solution n'est pas contrôlé ?

II- Détermination de la loi de vitesse

- 1- 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
$x \cdot 10^6 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	22	46	65	91	109

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

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

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

$[\text{Fe}^{3+}]_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$	$18,18 \cdot 10^{-3}$	$25,15 \cdot 10^{-3}$
---	----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------

Détermination de l'ordre

$v_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,24 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$3,55 \cdot 10^{-6}$
--	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

- Concentration en ions Fe(III) : $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{I}^-]_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$9,59 \cdot 10^{-3}$	$12,96 \cdot 10^{-3}$	$13,31 \cdot 10^{-3}$
$v_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,24 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-6}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$

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

$$v_0 = k \cdot [\text{I}^-]^m \cdot [\text{Fe}^{3+}]^n$$

Déterminer les ordres partiels m et n supposés entiers.

- b- Déterminer la valeur moyenne de la constante de vitesse à 25°C.
- c- On mesure une constante de vitesse à 35°C de valeur : 14 (*unité volontairement non précisée*).

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

- 3- On réalise une expérience où on part d'un mélange stœchiométrique en réactifs.

- a- Que signifie le terme mélange « stœchiométrique » ?
- b- Quelle relation aura-t-on entre les concentrations en réactifs à tout instant ?
- c- Exprimer alors la concentration en l'un des ions réactifs à tout instant, sachant que l'ordre global de réaction vaut 3.
- d- Donner l'expression littérale du temps de demi-réaction. Déterminer le temps de demi-réaction à 25°C pour une concentration initiale en ions iodure de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- e- Comment évoluera le temps de demi-réaction à 35°C (un calcul n'est pas exigé) ?
- f-

- 4- On réalise une expérience à 25°C où on part d'un mélange contenant $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions iodure et $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions ferrique, de telle sorte à déterminer par une autre méthode l'ordre partiel de l'un des constituants.

- a- Que dire de ce mélange particulier ? Exprimer la vitesse de réaction.
- b- On relève par une méthode physique adéquate la concentration en l'un des constituants. Préciser quelle est la grandeur physique adaptée au suivi de cette réaction ainsi que le constituant concerné.

Détermination de l'ordre

- c- Un tableau de mesure donnant la concentration des ions iodure en fonction du temps est le suivant :

$[I^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$
t / s	10	20	30	40

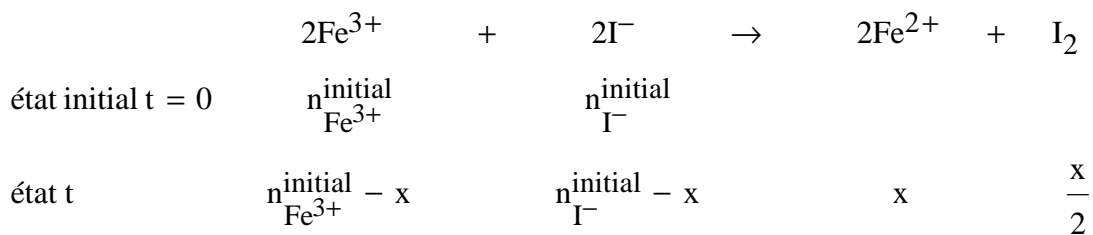
- i-* Est-il possible à partir de ces mesures de déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions iodure ?
- ii-* Comment déterminer la constante de vitesse ?

Correction :

I- Etude de la cinétique de la réaction d'oxydation

1- L'apparition de la couleur rouge-orange est due à l'apparition de diiode formé dans le milieu, les ions Fe(II) et Fe(III) étant considéré comme incolore en milieu acide.

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



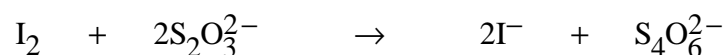
3- La dilution de la prise d'essai avant d'effectuer le dosage permet d'effectuer une trempe. En effet, les concentrations des réactifs tendent alors vers 0, la vitesse de la réaction d'oxydation tend alors vers 0. Les concentrations en réactifs, à l'issue de la dilution, sont considérées alors comme constante. Il y a blocage cinétique de la réaction étudiée.

Les autres moyens pour effectuer une trempe sont :

- abaissement brutal de la température à l'aide d'un bain réfrigérant ;
- élimination de l'un des réactifs par exemple, par précipitation de Fe^{3+} en milieu basique, le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s) étant très peu réactif, par précipitation des ions iodure I^{-} avec des sels d'argent Ag^{+} , le précipité AgI (s) étant alors très peu réactif.

4- Le suivi de la cinétique par dosage chimique nécessite d'effectuer des prélèvements réguliers, une trempe, puis réaliser la réaction de dosage, qui doit être rapide et totale.

Dans le cas présent, le diiode peut être dosé par le thiosulfate selon la réaction suivante :



L'équivalence est déterminée par colorimétrie, en rajoutant de l'empois d'amidon, le diiode présent dans le milieu forme un complexe bleu-nuit (lorsque l'empois d'amidon est fraîchement préparé ou très brun dans le cas contraire). A l'équivalence, lors de la disparition du diiode, il y a alors décoloration, les autres ions étant incolores.

Détermination de l'ordre

Noter qu'à l'équivalence :

$$\frac{n_{I_2}^{(t_n)}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}^{\text{équivalence}}}{2}$$

t_n étant l'instant où la trempe a été réalisée

Les ions Fe^{3+} pourraient être dosés par précipitation mais il y aurait également risqué de précipitation des ions Fe^{2+} en milieu basique.

Les ions iodure I^- peuvent être dosés par des sels d'argent Ag^+ selon la réaction de précipitation :



Le dosage peut être suivi par potentiométrie (mesure du potentiel de la solution à l'aide d'une lame d'argent qui « prend » le potentiel du couple AgI/Ag en début de dosage, et passer l'équivalence, le potentiel du couple Ag^+/Ag). On observe à l'équivalence un saut de potentiel (voir chimie des solutions aqueuses).

- 5- Si le pH de la solution n'est pas contrôlé, il y a risque de précipitation des ions Fe^{3+} selon :



précipité rouille

II- Détermination de la loi de vitesse

- 1- L'expression de la vitesse est :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

D'après le bilan de matière, on en déduit que :

$$v = \frac{1}{2} \frac{dx}{dt}$$

Lorsqu'on trace $x(t)$, 1/2 de la pente de la tangente à cette courbe en $t = 0$, et à tout instant t permet de déterminer respectivement la vitesse initiale et la vitesse instantanée.

Détermination de l'ordre

2a- 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.

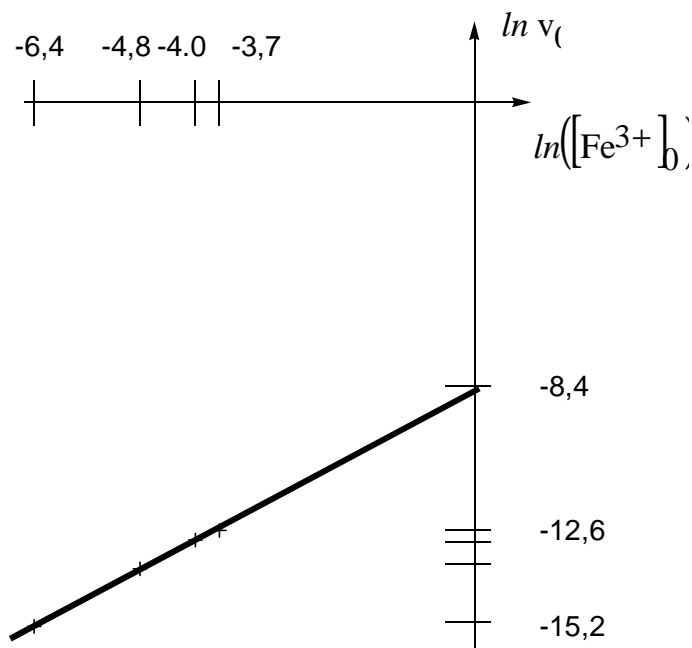
De la première expérience, on a :

$$v_0 = -\frac{1}{2} \left. \frac{d[I^-]}{dt} \right|_0 = k(T) \cdot [Fe^{3+}]_0^n \cdot [I^-]_0^m = k_{app} \cdot [Fe^{3+}]_0^n$$

$$\text{avec } k_{app} = k(T) \cdot [I^-]_0^m$$

On trace donc : $\ln v_0$ en fonction de $\ln([Fe^{3+}]_0)$:

$\ln([Fe^{3+}]_0)$	-6,39	-4,80	-4,01	-3,68
$\ln v_0$	-15,24	-13,67	-12,88	-12,55



Il s'agit d'une droite de pente $n = 0,99 \approx 1$.

L'ordonnée à l'origine nous permet de déterminer $\ln k_{app} = \ln(k(T) \cdot [I^-]_0^m) = -8,4$

Soit avec $m = 2$ (voir ci-après), une valeur de $k = 14,05 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

De la seconde expérience, on a :

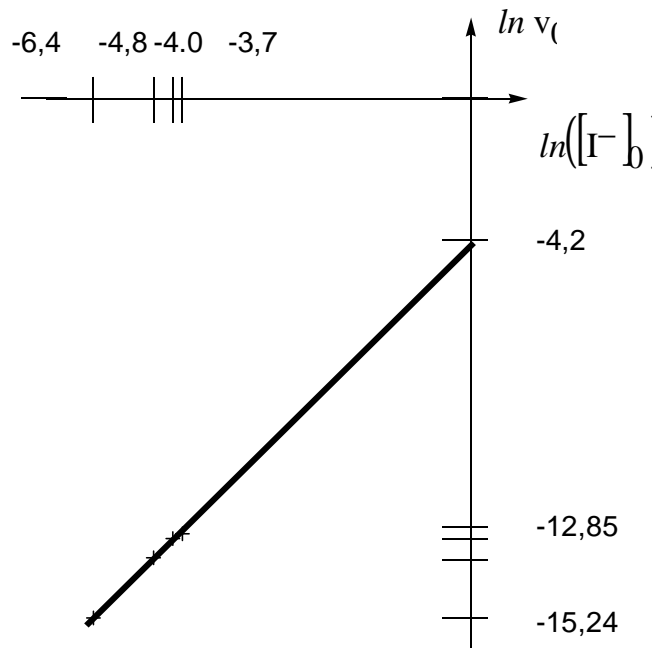
$$v_0 = -\frac{1}{2} \left. \frac{d[I^-]}{dt} \right|_0 = k(T) \cdot [Fe^{3+}]_0^n \cdot [I^-]_0^m = k'_{app} [I^-]_0^m$$

Détermination de l'ordre

$$\text{avec } k'_{\text{app}} = k(T) \cdot [\text{Fe}^{3+}]^n$$

On trace donc : $\ln v_0$ en fonction de $\ln([\text{I}^-]_0)$:

$\ln([\text{I}^-]_0)$	-5,52	-4,65	-4,35	-4,32
$\ln v_0$	-15,24	-13,52	-12,91	-12,85



Il s'agit d'une droite de pente $m = 1,99 \approx 2$.

L'ordonnée à l'origine nous permet de déterminer $\ln k'_{\text{app}} = \ln \left(k(T) \cdot [\text{Fe}^{3+}]^n \right) = -4,2$

Soit une valeur de $k = 3,75 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

b- La moyenne des deux valeurs de k à 25°C est de $8,9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

c- On détermine l'énergie d'activation à partir de la loi d'Arrhénius :

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

D'où :

$$\ln \frac{k(35^\circ\text{C})}{k(25^\circ\text{C})} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)$$

On en déduit :

$$E_a = -R \cdot \frac{\ln \frac{k(35^\circ\text{C})}{k(25^\circ\text{C})}}{\left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298}\right)} = -8.32 \cdot \frac{\ln \frac{14}{8,9}}{\left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298}\right)} = 34,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3a- On réalise une expérience où on part d'un mélange stœchiométrique en réactifs, soit dans les proportions :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{3+}}^{(\text{initial})}}{2} = \frac{n_{\text{I}^-}^{(\text{initial})}}{2}$$

soit un mélange équimolaire en ion iodure et Fe^{3+}

b- A tout instant, on a alors égalité des concentrations en ions iodure et Fe^{3+} d'après le bilan de matière.

c- On a effectivement montré que l'ordre global initial de réaction vaut 3. L'énoncé nous dit que l'ordre courant est également de 3 soit :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k(T) \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = k(T) \cdot [\text{I}^-]^3$$

lorsqu'on part d'un mélange stœchiométrique

D'où :

$$\frac{d[\text{I}^-]}{[\text{I}^-]^3} = -2 \cdot k(T) \cdot dt$$

Par intégration :

$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{[\text{I}^-]^2} - \frac{1}{[\text{I}^-]_0^2} \right) = 2 \cdot k(T) \cdot t$$

$$\text{ou } [\text{I}^-] = \sqrt{\frac{1}{4 \cdot k(T) \cdot t + \frac{1}{[\text{I}^-]_0^2}}}$$

c- Le temps de demi-réaction est donc :

$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{4}{[\text{I}^-]_0^2} - \frac{1}{[\text{I}^-]_0^2} \right) = 2 \cdot k(T) \cdot \tau_{1/2}$$

$$\text{soit } \tau_{1/2} = \frac{3}{4 \cdot k(T) \cdot [I^-]_0^2} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ s} = 13 \text{ h } 1 \text{ min } 15 \text{ s}$$

d- Le temps de demi-réaction à 35°C doit être nécessaire plus petit puisque la vitesse augmente en fonction de la température, les réactifs sont plus rapidement consommés. Ce qui se vérifie aisément sur la formule du temps de demi-réaction, inversement proportionnel à la constante de vitesse k .

4a- On réalise une expérience à 25°C où on part d'un mélange contenant $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions iodure et $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions ferrique. On a alors un large excès de d'ions Fe^{3+} , de telle sorte qu'on peut affirmer que la concentration de ces ions n'évolue pratiquement pas au cours de la réaction, puisqu'au plus x ne sera égal qu'à $4 \cdot 10^{-3}$, ce qui reste effectivement négligeable devant la concentration initiale des ions ferriques. Il y a donc dégénérescence de l'ordre, la vitesse de la réaction a pour expression :

$$v = k(T) \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [I^-]^2 \approx k_{\text{app}} \cdot [I^-]^2$$

$$\text{avec } k_{\text{app}} = k(T) \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0 \text{ car } [\text{Fe}^{3+}]_{(t)} \approx [\text{Fe}^{3+}]_0$$

b- Il est possible de mesurer l'absorbance de la solution puisque le diiode est coloré (absorption dans le visible), la concentration en diiode est donc reliée à l'absorbance, selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon(I_2, \lambda, T, \text{solvant}) \cdot l \cdot [I_2]$$

avec $\epsilon(I_2, \lambda, T, \text{solvant})$ coefficient d'extinction molaire du diiode

dépendant de la température T , de la longueur d'onde λ

et du solvant

et l la longueur de cellule

Il est nécessaire de déterminer ce coefficient d'extinction molaire $\epsilon(I_2, \lambda, T, \text{solvant})$ par étalonnage à partir de différentes solutions de concentration connue en diiode pour lesquelles on mesure l'absorbance.

c- On doit vérifier à partir du tableau de mesure que l'ordre partiel du diiode est de 2. On applique la méthode intégrale, soit à partir de l'expression de la vitesse :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} \approx k_{\text{app}} \cdot [I^-]^2$$

Détermination de l'ordre

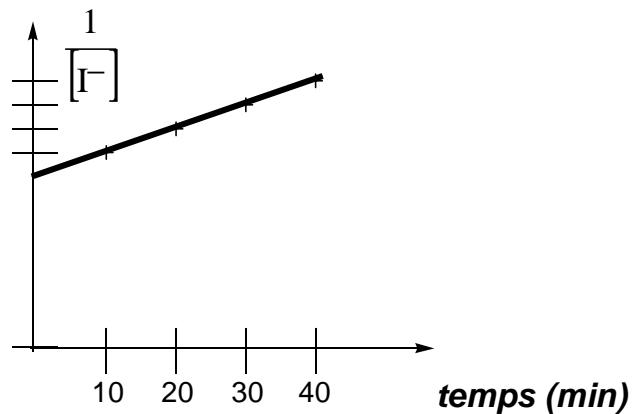
$$\text{d'où } \frac{d[\text{I}^-]}{[\text{I}^-]^2} \approx -2 \cdot k_{\text{app}} \cdot dt$$

$$\text{soit par intégration : } \frac{1}{[\text{I}^-]} - \frac{1}{[\text{I}^-]_0} \approx 2 \cdot k_{\text{app}} \cdot t$$

On étudie donc $\frac{1}{[\text{I}^-]}$ en fonction du temps :

$\frac{1}{[\text{I}^-]}$	$2,86 \cdot 10^2$	$3,21 \cdot 10^2$	$3,57 \cdot 10^2$	$3,92 \cdot 10^2$
t/s	10	20	30	40

On trace donc $\frac{1}{[\text{I}^-]}$ en fonction du temps :



La constante de vitesse est reliée à la pente : $k_{\text{app}} \approx 7,07 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Avec $[\text{Fe}^{3+}]_{(t)} \approx [\text{Fe}^{3+}]_0 = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on en déduit : $k \approx 17,7 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

Soit une moyenne de $k \approx 13,3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$