

Exercice I-7 : Détermination des ordres partiels

Énoncé

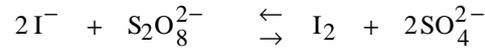
- 1- Dans un bécher, on introduit $v_0 = 50$ mL d'une solution d'ions iodure, I^- , de concentration c_0 inconnue. On titre par une solution d'ions persulfate, $S_2O_8^{2-}$, de concentration $c_1 = 0,1$ mol.L⁻¹. L'équivalence se produit pour un volume $v_1 = 10$ mL. Il y a formation de diiode I_2 et d'ions sulfate SO_4^{2-} .
- a- Donner l'équation-bilan.
- b- Calculer la concentration c_0 .
- 2- La réaction entre les ions iodure et persulfate est une réaction lente dont on veut étudier la cinétique. Par une méthode qu'on n'exposera pas ici, il est possible de mesurer la vitesse initiale V_0 de cette réaction. On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales $S_2O_8^{2-}$ et I^- . Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit :

| n° de l'expérience | $[S_2O_8^{2-}]$ (mol.L ⁻¹) | $[I^-]$ (mol.L ⁻¹) | V_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) |
|--------------------|--|--------------------------------|---|
| 1 | 0,100 | 0,100 | $5,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 0,100 | 0,050 | $2,45 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 0,100 | 0,025 | $1,26 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 0,050 | 0,100 | $2,50 \cdot 10^{-4}$ |
| 5 | 0,025 | 0,100 | $1,24 \cdot 10^{-4}$ |

- a- Déterminer l'ordre partiel par rapport à $S_2O_8^{2-}$ et l'ordre partiel par rapport à I^- .
- b- Calculer la constante de vitesse k de cette réaction.
- c- On part des concentrations initiales de l'expérience 4. Déterminer l'évolution de la concentration en $S_2O_8^{2-}$ au cours du temps.
- d- Que vaut le temps de demi-réaction ?

Correction :

1a- L'équation-bilan est :



1b- A l'équivalence :

$$n_{\text{I}^-}^{\text{équivalence}} = 2n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{\text{équivalence}}$$

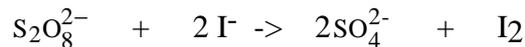
$$\text{soit } c_0 \cdot v_0 = 2c_1 \cdot v_1$$

$$\text{d'où } c_0 = \frac{2c_1 \cdot v_1}{v_0}$$

Application numérique :

$$c_0 = \frac{2 \times 0,1 \times 10}{50} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

I-1 L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



I-2a On cherche à déterminer l'ordre global de la réaction. La vitesse se met sous la forme :

$$v = k(T) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta$$

$$\text{La vitesse initiale s'écrit également : } v_0 = k(T) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^\alpha [\text{I}^-]_0^\beta$$

A partir des expériences 1, 2 et 3, on détermine β car $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \text{Cste}$:

$$\ln \frac{v_0(i)}{v_0(j)} = \beta \ln \frac{[\text{I}^-]_0^{(i)}}{[\text{I}^-]_0^{(j)}} ;$$

$$\beta \approx 1.$$

De même, à partir des expériences 1, 4 et 5, on détermine α car $[\text{I}^-]_0 = \text{Cste}$:

$$\ln \frac{v_0(i)}{v_0(j)} = \alpha \ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{(i)}}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{(j)}} ;$$

$$\alpha \approx 1.$$

I-2b La constante de vitesse moyenne vaut : $k(T) \approx 4,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

I-2c Les réactifs en concentrations initiales de l'expérience 4 sont en proportion stœchiométrique ; un bilan montre :

$$[I^-]_0 = 2[S_2O_8^{2-}]_0 \text{ donc } \forall t, [I^-]_t = 2[S_2O_8^{2-}]_t.$$

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = 2k(T)[S_2O_8^{2-}]^2,$$

d'où après intégration :

$$\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_t} = 2kt + \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_0}.$$

I-2d Le temps de demi-réaction, $\tau_{1/2}$, $\left([S_2O_8^{2-}]_{\tau_{1/2}} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2} \right)$ s'écrit :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2k[S_2O_8^{2-}]_0} ;$$

Application numérique :

$$\tau_{1/2} = 200 \text{ s}.$$