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, $Fe(NO_3)_3$. 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
$x.10^6$ / mol · 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 : $[I^-] = 4 . 10^{-3}$ mol · L^{-1}

$[Fe^{3+}]_0$ / mol · L^{-1}	$1,67.10^{-3}$	$8,21.10^{-3}$	$18,18.10^{-3}$	$25,15.10^{-3}$

© 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.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

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) : $[Fe^{3+}] = 4 . 10^{-3}$ 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 :

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

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 $4 . 10^{-3}$ mol · 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 $4 . 10^{-3}$ mol · L^{-1} en ions iodure et $4 . 10^{-1}$ mol · 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.

© 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.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

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

$[I^-]$ / mol · 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 ?

 © 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.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

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 :

	$2Fe^{3+}$	+	$2I^-$	$\rightarrow$	$2Fe^{2+}$	+	I_2
état initial $t = 0$	$n^{initial}_{Fe^{3+}}$		$n^{initial}_{I^-}$				
état t	$n^{initial}_{Fe^{3+}} - x$		$n^{initial}_{I^-} - x$		x		$\frac{x}{2}$

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 $Fe(OH)_3\,(s)$ 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 prélèvement réguleirs, 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 :

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

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.

© 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.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.