

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 $t = 0$: $v_0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$

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) 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... qui sont bonnes à jeter 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 dans le cas de 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 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 α est l'ordre partiel par rapport à Fe^{3+} et β l'ordre partiel par rapport à I^- .

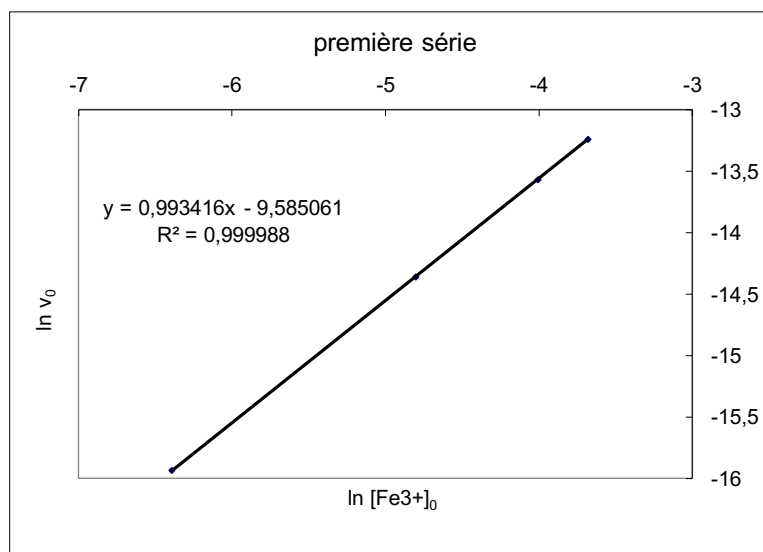
Si le mécanisme a le temps de s'établir pendant qu'on mesure v_0 , cette relation reste vraie avec la vitesse initiale, donc :

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

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 : $[I^-]_0 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On porte $\ln v_0$ en fonction de $\ln[Fe^{3+}]_0$:



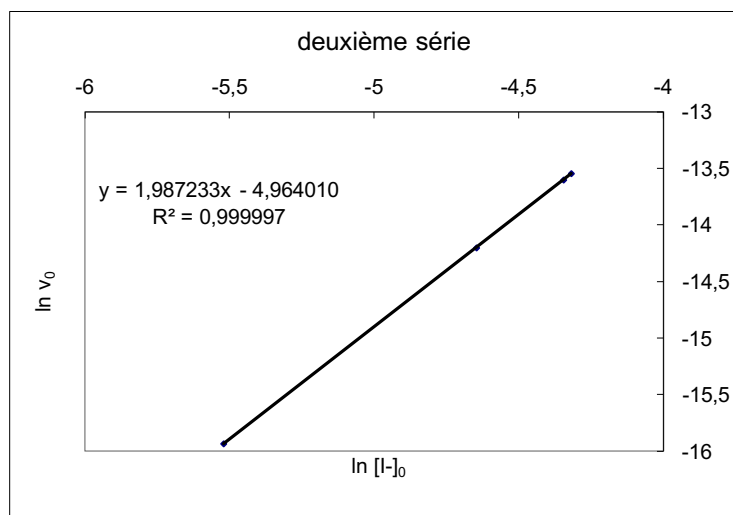
Il n'y a que quatre points, mais on constate qu'ils sont très bien alignés, l'écart par rapport à la droite de régression est à peine perceptible. Le coefficient de corrélation est, en outre, excellent : $R^2 = 0,999988$. La réaction semble donc bien posséder un ordre partiel par rapport à Fe^{3+} , même s'il faudrait davantage de points pour confirmer.

La pente de la droite vaut 0,99, on peut donc conclure que l'ordre partiel par rapport à Fe^{3+} vaut très probablement :

$$\alpha = 1$$

De plus, l'ordonnée à l'origine donne : $\ln k + \beta \ln(4,00 \times 10^{-3}) \approx -9,59$

Deuxième série : $[Fe^{3+}]_0 = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On porte $\ln v_0$ en fonction de $\ln[I^-]_0$:



On constate, là encore, que les points sont très bien alignés, mais il n'y a que quatre points, dont deux qui sont extrêmement proches. Le coefficient de corrélation est excellent : $R^2 = 0,999997$.

La réaction admet donc aussi probablement un ordre partiel β par rapport à I^- , mais on aimerait davantage de points...

La pente de la droite vaut 1,99, on peut donc raisonnablement conclure que l'ordre partiel par rapport à I^- vaut :

$$\beta = 2$$

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

$$\alpha + \beta = 3$$

De plus, l'ordonnée à l'origine donne :

$$\ln k + \ln(1,67 \times 10^{-3}) \approx -4,96$$

...car on sait maintenant que α vaut 1. On en tire :

$$k \approx 4,20 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Sachant que β vaut 2, on peut comparer cette valeur à celle que donne la première série :

$$\ln k + 2 \ln(4,00 \times 10^{-3}) \approx -9,59, \text{ donc } k \approx 4,28 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

On conclut finalement :

$k \approx 4,2 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
