

Corrigé exercice 5

OXYDATION DES IONS IODURES PAR LES IONS FERRIQUES

Pour commencer, un rappel de cours...

La **méthode des vitesses initiales** est une méthode différentielle.

Elle permet d'éviter le tracé de tangentes 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.

La méthode peut donc s'avérer fastidieuse si on veut avoir beaucoup de valeurs...

Pour déterminer un ordre partiel, on réalise une série de mesures en modifiant uniquement la concentration initiale du réactif dont on veut déterminer l'ordre.

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.

NB : un inconvénient de la méthode des vitesses initiales est qu'elle donne accès à l'ordre **initial** d'une réaction. Dans certains cas, celui-ci peut être différent de l'ordre courant et on ne pourra alors pas s'en rendre compte.

Soient α l'ordre partiel supposé par rapport à Fe^{3+} et β l'ordre partiel par rapport à I^- .

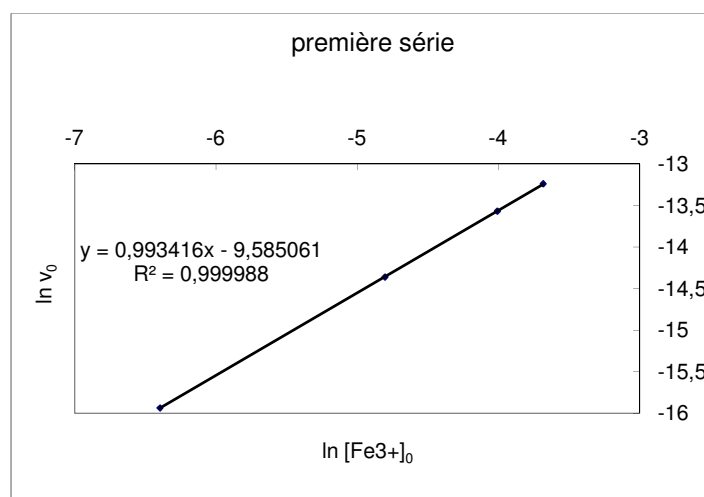
Si la réaction admet un ordre initial, la vitesse de réaction s'écrit :

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

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

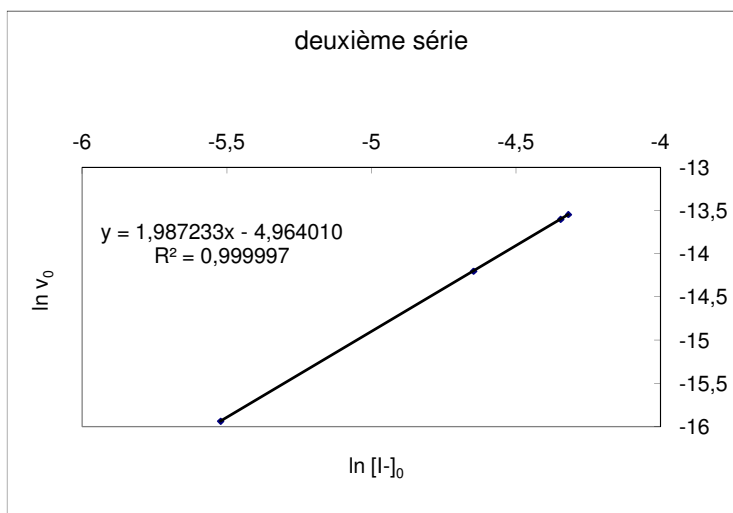


On constate que les points sont très bien alignés, ce qui confirme un coefficient de corrélation excellent : $R^2 = 0,999988$. La réaction possède donc bien un ordre partiel initial par rapport à Fe^{3+} . La pente de la droite vaut 0,99, on peut donc conclure que l'ordre partiel par rapport à Fe^{3+} 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 : $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On porte $\ln v_0$ en fonction de $\ln[\text{I}^-]_0$:



On constate, là encore, que les points sont très bien alignés, ce que confirme un coefficient de corrélation excellent : $R^2 = 0,999997$. La réaction admet donc aussi un ordre partiel initial β par rapport à I^- .

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 :

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