Polynésie 09/2007 Exercice 1 : Titrage avec une réaction lente (6,5 points)

On souhaite déterminer la concentration C_{com} en peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) contenue dans une solution commerciale.
Pour cela, on se propose d'étudier la réaction entre les ions iodure I^- et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu acide. Cette réaction est lente et totale.
Ces deux espèces chimiques appartiennent aux couples d'oxydoréduction $I_{2(aq)}$ / $I^-_{(aq)}$ et $H_2O_{2(aq)}$ / $H_2O_{(l)}$. Parmi ces espèces, seul le diiode est coloré (jaune) en solution aqueuse.
L'étude de la cinétique se fait par spectrophotométrie.

1. Étude de la réaction d'oxydoréduction et préparation de la solution

1.1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples étudiés.

1.2. En déduire que la réaction entre ces deux couples a pour équation :

$$H_2O_{2(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}.$$

1.3. Comment évolue la coloration de la solution au cours du temps ?

1.4. Avant de faire réagir la solution commerciale d'eau oxygénée, on souhaite la diluer d'un facteur 10. Donner les principales étapes du protocole opératoire afin de préparer $V_2 = 50$ mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2 = \frac{C_{Com}}{10}$.

2. Étude d'une transformation par spectrophotométrie

2.1. On utilise le spectrophotomètre pour réaliser la mesure de l'absorbance d'une solution aqueuse de diiode de concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. On mesure alors une absorbance $A_0 = 0{,}60$. Sachant que l'absorbance A est proportionnelle à la concentration en diiode, déterminer le coefficient de proportionnalité k.

2.2. A une date t = 0, on mélange dans un bécher une solution d'iodure de potassium de volume $V_1 = 25$ mL de concentration $C_1 = 5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} et acidifiée (les ions oxonium seront considérés en large excès) à une solution d'eau oxygénée de volume $V_2 = 50$ mL et de concentration inconnue C_2. On verse alors rapidement un faible volume (négligeable devant V_1 et V_2) de ce mélange réactionnel dans une cuve qu'on introduit dans le spectrophotomètre.

2.2.1. Compléter le tableau d'avancement donné **en annexe à rendre avec la copie**.

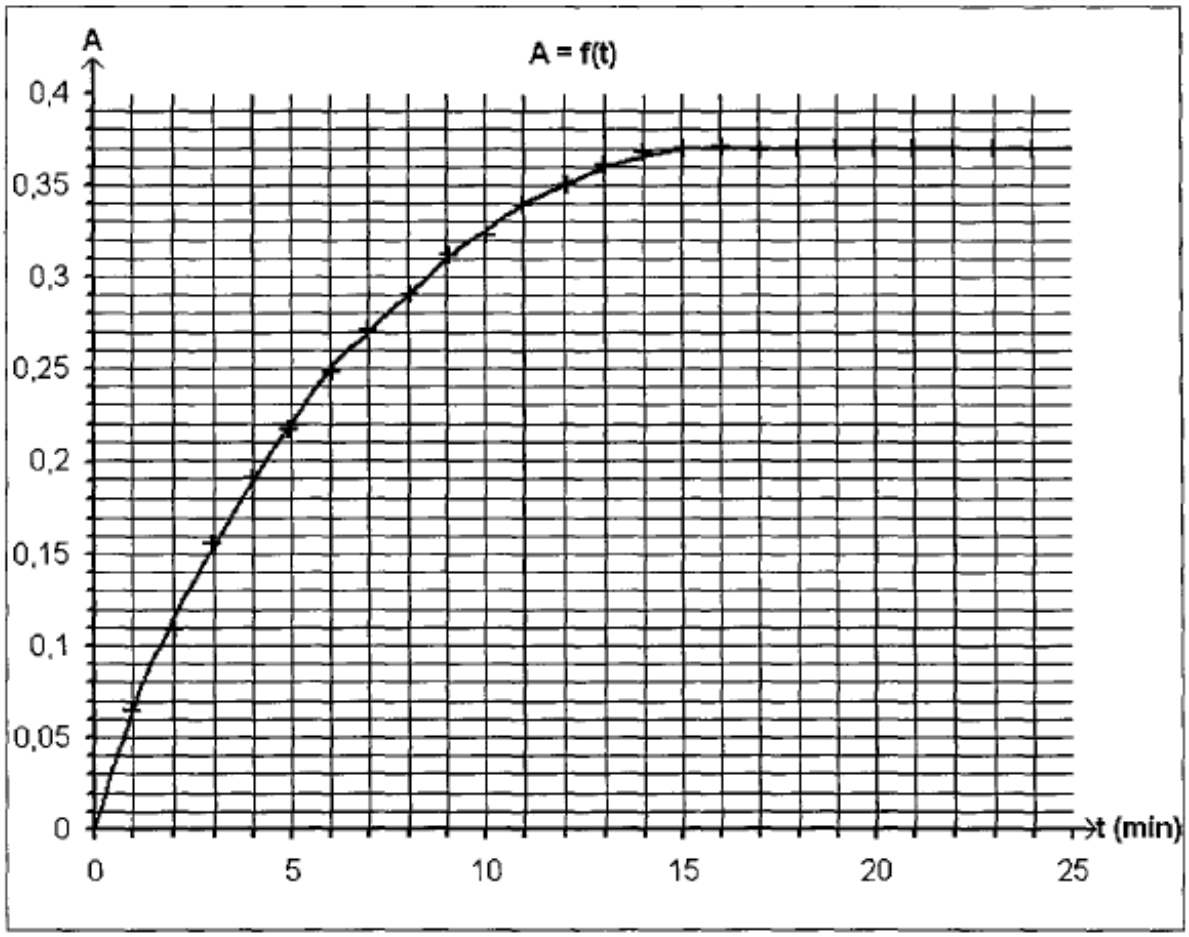
2.2.2. Quelle relation littérale existe-t-il entre l'avancement x et la concentration en diiode dans le mélange réactionnel ?

2.2.3. En déduire la relation littérale entre l'absorbance A et l'avancement x de la réaction étudiée.

2.2.4. En supposant que l'iodure de potassium est le réactif en défaut, quelle valeur numérique l'avancement devrait-il prendre lorsque le système chimique atteindra son état final ? En déduire la valeur finale de l'absorbance.

3. Exploitation de la courbe représentant l'absorbance au cours du temps

Le spectrophotomètre est relié à un ordinateur qui trace la courbe représentant l'absorbance au cours du temps, le résultat est le suivant :



3.1. Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction v en fonction de V_1, V_2 et x. Montrer qu'elle peut se mettre sous la forme $v = \frac{1}{k}.\frac{dA}{dt}$.

3.2. A partir de la courbe, dire comment évolue v au cours du temps. Interpréter cette évolution.

3.3. Expliquer pourquoi on peut considérer qu'au bout de 15 minutes, le système a atteint son état final.

3.4. Déterminer après l'avoir défini le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3.5. La valeur finale de l'absorbance est inférieure à la valeur trouvée à la question 2.2.4.

3.5.1. A partir de la valeur prise par l'absorbance dans l'état final, montrer que l'avancement maximal est $x_{max} = 4{,}6.10^{-4}$ mol.
L'hypothèse faite en 2.2.4. est-elle correcte ?

3.5.2. Déterminer la valeur de C_2, en déduire celle de C_{Com}.

3.5.3. La réaction étudiée a-t-elle toutes les caractéristiques d'une réaction de titrage ? Conclure.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

2.2.1.

Équation chimique		$H_2O_{2(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} = 2\ H_2O_{(l)}. + I_{2(aq)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0					
État en cours de transformation	x					
État final	x_{max}					