2007/09 Métropole
EXERCICE I. L'ÉLÉMENT IODE D'HIER À AUJOURD'HUI (6,5 points)

En 1811, le salpêtrier Courtais observe des fumées violettes lors de la calcination du goémon en Bretagne. C'est Gay-Lussac, en 1813, qui donnera son nom à ce nouvel élément : iode, du grec iodos signifiant violet.
L'élément iode est présent en très faible quantité dans l'eau de mer (environ 50 µg par litre). Pendant longtemps, il fut extrait des algues qui concentrent cet élément dans leurs tissus.
Aujourd'hui cet élément présente un regain d'intérêt. Des recherches sur la production de dihydrogène s'inscrivant dans une stratégie d'économie des énergies fossiles et de limitation de la production de gaz à effet de serre utilisent un procédé dans lequel intervient l'iodure d'hydrogène (HI).

Données :

Le diiode (I_2) se présente sous la forme d'un solide gris-violet à l'éclat métallique. L'ion iodure (I^-) est incolore en solution. Le diiode est très peu soluble dans l'eau. En présence d'ions iodure, il est sous forme d'ions triiodure (I_3^-) solubles dans l'eau et de couleur brune. La solution ainsi obtenue est brune. Par souci de simplification, on notera, dans tous les cas, le diiode en solution $I_2(aq)$.

Couples oxydant/réducteur : $IO_3^-(aq) / I_2(aq)$, $I_2(aq) / I^-(aq)$, $SO_4^{2-}(aq) / HSO_3^-(aq)$, $HSO_4^-(aq) / SO_2(aq)$, $O_2(g) / H_2O(\ell)$, $H^+(aq) / H_2(g)$

Couples acide/base : $HI(aq) / I^-(aq)$, $HSO_3^-(aq) / SO_3^{2-}(aq)$, $H_2SO_4(aq) / HSO_4^-(aq)$ $HSO_4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$, $H_2O(\ell) / HO^-(aq)$.

1. Une réaction pour obtenir du diiode

Actuellement, le procédé le plus courant de fabrication du diiode se fait à partir du nitrate du Chili. Ce nitrate naturel est utilisé pour obtenir des engrais. Lors de la préparation des engrais, des eaux de rinçage sont recueillies. Ces eaux contiennent des ions iodate IO_3^- qu'on fait réagir avec les ions hydrogénosulfite HSO_3^-. La transformation peut être modélisée par l'équation suivante :

$$2\ IO_3^-(aq) + 5\ HSO_3^-(aq) + 2\,H_2O(\ell) = 5\ SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq) + 3\ H_3O^+$$

1.1. La réaction de synthèse du diiode est-elle une réaction acide-base ou d'oxydoréduction ? Justifier.

1.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette transformation en fonction des concentrations des espèces dissoutes.

1.3. *Avant de récupérer le diiode, on peut être amené à ajouter de l'eau dans la cuve où est faite la réaction.*
Le pH de l'eau utilisée a-t-il une incidence sur l'évolution de l'équilibre ? Justifier.

2. Étude cinétique d'une autre réaction fournissant du diiode.

On désire étudier l'évolution temporelle de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par suivi spectrophotométrique. L'équation de la réaction modélisant la transformation étudiée est :

$$H_2O_2(aq) + 2\ I^-(aq) + 2\ H_3O^+ = I_2(aq) + 4\,H_2O(\ell)$$

On dispose des solutions suivantes :
S_A : solution d'acide sulfurique dont la concentration en ions oxonium est $c_A = 0{,}10\ mol.L^{-1}$.
S_B : solution d'iodure de potassium dont la concentration en ions iodure est $c_B = 0{,}10\ mol.L^{-1}$.
S_C : solution de peroxyde d'hydrogène dont la concentration est $c_C = 0{,}10\ mol.L^{-1}$.

Lors des expériences décrites en 2.1. et 2.2., la seule réaction chimique faisant intervenir les ions iodure est celle écrite ci-dessus.

2.1. Première expérience

Á l'aide d'une solution témoin, on règle le spectrophotomètre à une longueur d'onde adaptée pour l'étude de l'absorption par le diiode. Seul le diiode absorbe à cette longueur d'onde. On rappelle que d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante. On mélange V_A = 30,0 mL de la solution S_A avec V_B = 60,0 mL de la solution S_B. À l'instant de date t = 0 s, on déclenche le chronomètre et on ajoute V_C = 10,0 mL de solution S_C. Rapidement on homogénéise et on verse quelques millilitres du mélange dans une cuve qu'on place dans le spectrophotomètre. On obtient la courbe donnée ***FIGURE 1 DE l'ANNEXE****. On rappelle la définition de la vitesse volumique d'une réaction :* $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ *où V est le volume total du mélange réactionnel.*

2.1.1. Compléter le tableau d'évolution du système **DE l'ANNEXE**. La transformation étant considérée comme totale, calculer l'avancement final x_f correspondant.

2.1.2. L'état final est-il atteint à t = 1200 s ? Justifier à partir de la **FIGURE 1 DE l'ANNEXE**.

2.1.3. Montrer que, durant la transformation, le quotient de l'avancement x par l'absorbance A est constant.

2.1.4. Calculer ce quotient noté r.

2.1.5. Établir l'expression de la vitesse de réaction v en fonction du rapport r, du volume V et de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps $\frac{dA}{dt}$.

2.1.6. Comparer, sans les calculer, les vitesses volumiques de la réaction aux instants t_1 = 200 s s et t_2 = 800 s. Faire apparaître la méthode utilisée sur la **FIGURE 1 DE l'ANNEXE**.

2.1.7. Après avoir donné sa définition, déterminer en justifiant par un tracé, la valeur du temps de demi-réaction.

2.2. Deuxième expérience

On refait la même étude en utilisant 30,0 mL de solution S_A, 30,0 mL de solution S_B, 10,0 mL de solution S_C et 30,0 mL d'eau distillée.

2.2.1. Quel paramètre est modifié dans cette expérience par rapport à l'expérience 1 ?

2.2.2. Le réactif limitant a-t-il changé ?

2.2.3. Comparer en justifiant les temps de demi-réaction des deux expériences.

2.2.4. Sur le graphique donné **FIGURE 1 DE L'ANNEXE**, tracer l'allure de la courbe représentant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

3. Électrolyse d'une solution d'acide iodhydrique.

Gay-Lussac étudia les propriétés de l'élément iode et constata de nombreuses analogies avec l'élément chlore. En particulier il synthétisa un gaz, l'iodure d'hydrogène (HI) dont les propriétés sont très proches de celles du chlorure d'hydrogène.

Dans un laboratoire, on a fabriqué un litre d'une solution S_1 en dissolvant une quantité de matière $n_1 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'iodure d'hydrogène dans l'eau. L'iodure d'hydrogène réagit totalement avec l'eau et on obtient une solution qui contient des ions iodure et des ions oxonium. Les concentrations molaires volumiques des ions iodure et oxonium dans la solution ainsi fabriquée sont $\left[H_3O^+\right]_1 = \left[I^-(aq)\right]_1 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ *mol.L^{-1}.*

On utilise la solution S_1 pour faire une électrolyse. Dans un becher on verse 100,0 mL de solution S_1, puis on plonge deux électrodes inattaquables reliées à un générateur de tension constante.

<u>Données :</u>

Couples oxydant / réducteur : $I_2(aq) / I^-(aq)$; $O_2(g) / H_2O(\ell)$; $H^+(aq) / H_2(g)$

Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : V_M = 25 L.mol^{-1}

Quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons : $F = 9{,}65 \times 10^4$ C.mol^{-1}

3.1. Compléter le schéma donné en **FIGURE 2 DE L'ANNEXE,** en indiquant le sens de déplacement des différents porteurs de charges.

3.2. Écrire les équations électrochimiques modélisant les transformations susceptibles de se produire à chaque électrode.

3.3. Identifier l'anode et la cathode sur la **FIGURE 2 DE L'ANNEXE**. Sachant qu'il n'y a pas de dégagement gazeux à l'anode, donner la nature des produits obtenus à chaque électrode.

3.4. *On fait circuler un courant d'intensité constante* $I_G = 0{,}25$ *A pendant une durée* $\Delta t = 30$ *minutes dans l'électrolyseur.*

3.4.1. Calculer la quantité d'électricité qui a traversé le circuit pendant cette électrolyse. En déduire la quantité de matière d'électrons correspondante.

3.4.2. Calculer le volume de gaz recueilli à la cathode.

ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I

Question 2.1. Première expérience

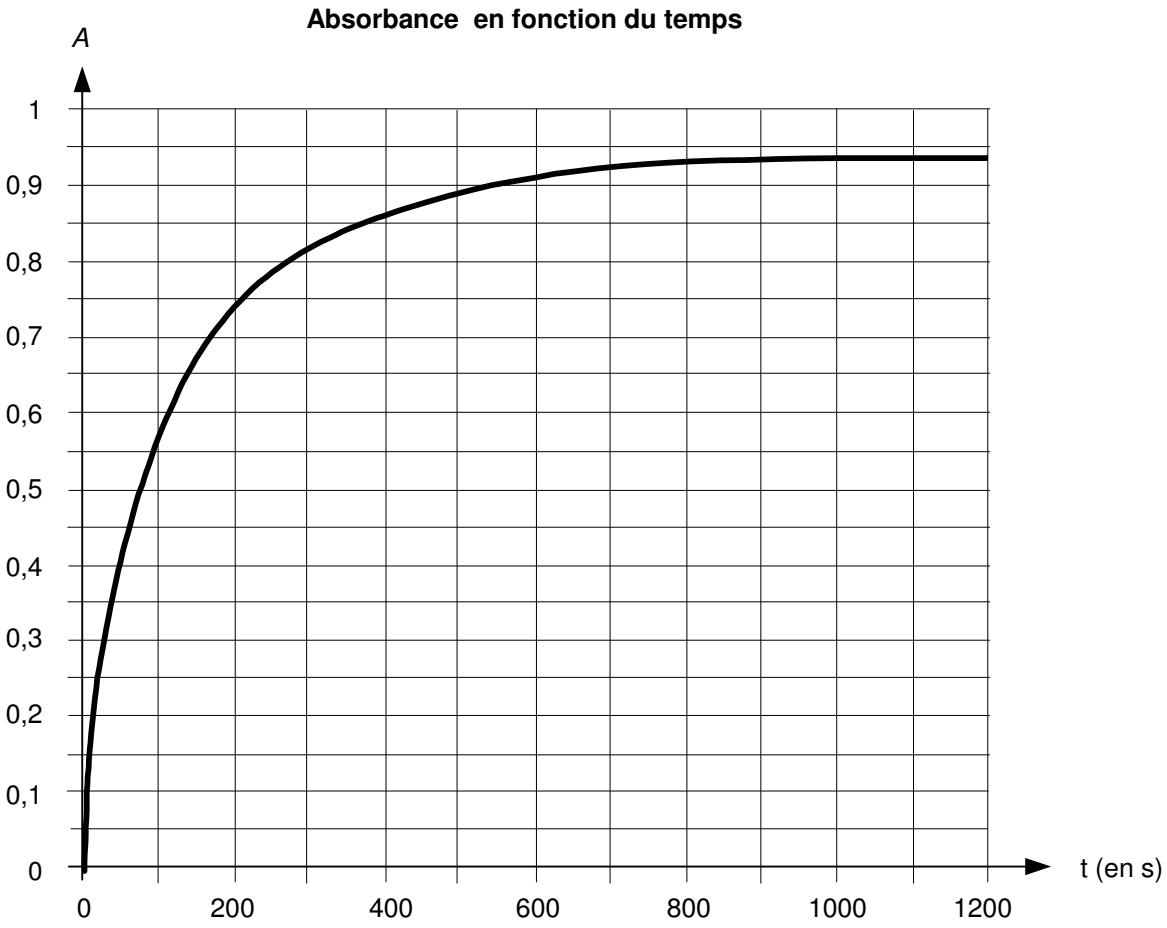


Figure 1

Question 2.1.1. Tableau d'évolution du système

Equation		$H_2O_2(aq) + 2\ I^-(aq) + 2\ H_3O^+ = I_2(aq) + 4\ H_2O(\ell)$				
Etat du système	avancement en mol	Quantités de matières en mol				
initial	$x = 0$					
intermédiaire	x					
final	x_f					

Question 3.1. Schéma de l'électrolyse

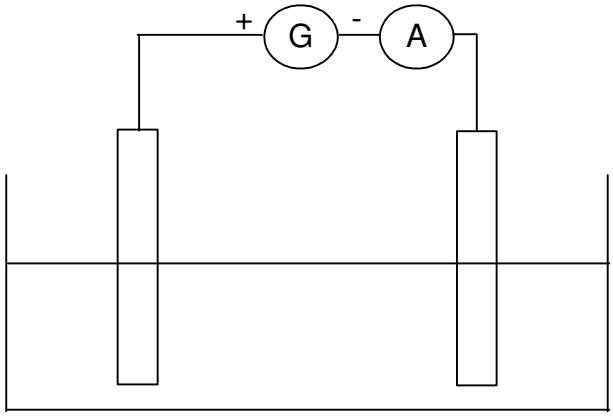


Figure 2