L'élément iode d'hier à aujourd'hui

Bac S 2007 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

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

Données utiles couples IO_3^-/I_2 et SO_4^{2-}/HSO_3^-

Les réactifs IO_3^- et HSO_3^- appartiennent à deux couples oxydant/réducteur des données. Demi-équations :

- réduction de l'ion iodate : $2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- = I_2 + 6\,H_2O$
- oxydation de l'ion hydrogénosulfite : $HSO_3^- + H_2O = SO_4^{2-} + 3\,H^+ + 2\,e^- \quad (\times 5)$

La somme donne $2\,IO_3^- + 5\,HSO_3^- = I_2 + 5\,SO_4^{2-} + 3\,H^+ + H_2O$, soit, en ajoutant $3\,H_2O$ de chaque côté, l'équation de l'énoncé. Dix électrons passent du réducteur HSO_3^- à l'oxydant IO_3^-.

C'est une réaction d'**oxydoréduction** (transfert d'électrons entre HSO_3^- et IO_3^-).

PIÈGE
La présence de H_3O^+ dans l'équation ne suffit pas à en faire une réaction acide-base : IO_3^- et I_2 ne forment pas un couple acide/base, ils ne diffèrent pas d'un simple ion H^+.

MÉTHODE
Pour reconnaître une oxydoréduction : repérer deux couples oxydant/réducteur, écrire les deux demi-équations, puis vérifier que leur combinaison redonne l'équation proposée.

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

La constante d'équilibre est la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre ; l'eau, solvant, n'y figure pas.

$$K = \frac{[SO_4^{2-}]_{éq}^5\,[I_2]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}^3}{[IO_3^-]_{éq}^2\,[HSO_3^-]_{éq}^5}$$

PIÈGE
Oublier les exposants (nombres stœchiométriques 5, 3, 2 et 5) ou faire apparaître l'eau : H_2O est le solvant, mais H_3O^+ est une espèce dissoute et doit figurer.

1.3 On peut être amené à ajouter de l'eau dans la cuve. Le pH de l'eau utilisée a-t-il une incidence sur l'évolution de l'équilibre ? Justifier.

Le quotient de réaction Q_r a la même expression que K : il contient $[H_3O^+]^3$, et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (en $mol \cdot L^{-1}$).

L'eau ajoutée modifie la concentration en ions oxonium du mélange d'une façon qui dépend de son pH : une eau acide apporte des ions H_3O^+, une eau basique apporte des ions HO^- qui en consomment. La valeur prise par Q_r après l'ajout, donc son écart à K, dépend ainsi du pH de l'eau.

Par exemple, plus l'eau est basique, plus $[H_3O^+]$ est faible : Q_r devient inférieur à K et le système évolue dans le sens direct, celui de la formation du diiode.

Oui : $[H_3O^+]$ intervient dans Q_r, donc le pH de l'eau ajoutée influe sur l'évolution du système.

COMPRENDRE
Critère d'évolution : si $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct ; si $Q_r > K$, dans le sens inverse. K ne dépend que de la température ; c'est Q_r que l'ajout d'eau modifie.

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

Données utiles $c_A = c_B = c_C = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_A = 30{,}0$ mL ; $V_B = 60{,}0$ mL ; $V_C = 10{,}0$ mL

Quantités initiales :

- $n_i(H_2O_2) = c_C V_C = 0{,}10 \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol
- $n_i(I^-) = c_B V_B = 0{,}10 \times 60{,}0 \times 10^{-3} = 6{,}0 \times 10^{-3}$ mol
- $n_i(H_3O^+) = c_A V_A = 0{,}10 \times 30{,}0 \times 10^{-3} = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol

Avancement maximal selon chaque réactif :

- H_2O_2 : $1{,}0 \times 10^{-3} - x = 0$, soit $x = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol
- I^- : $6{,}0 \times 10^{-3} - 2x = 0$, soit $x = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol
- H_3O^+ : $3{,}0 \times 10^{-3} - 2x = 0$, soit $x = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol

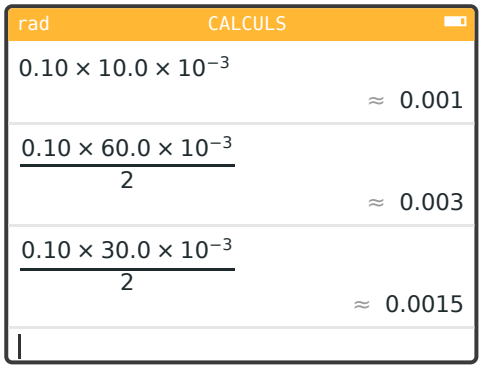
La plus petite valeur est obtenue pour H_2O_2 : c'est le réactif limitant.
La transformation étant totale, $x_f = x_{max}$.

$x_f = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol (réactif limitant : H_2O_2)

PIÈGE
Comparer directement les quantités initiales sans tenir compte des nombres stœchiométriques : pour I^- et H_3O^+, il faut diviser la quantité initiale par 2.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les concentrations ($0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), données les moins précises. Les volumes en mL sont convertis en litres.

À LA CALCULATRICE



Équation		H_2O_2(aq) +	2 I^-(aq) +	2 H_3O^+ =	I_2(aq) +	4 H_2O(ℓ)
État du système	avancement en mol	Quantités de matière en mol				
initial	$x = 0$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$6{,}0 \times 10^{-3}$	$3{,}0 \times 10^{-3}$	0	excès
intermédiaire	x	$1{,}0 \times 10^{-3} - x$	$6{,}0 \times 10^{-3} - 2x$	$3{,}0 \times 10^{-3} - 2x$	x	excès
final	x_f	0	$4{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	excès

2.1.1 · Tableau d'évolution de l'annexe complété (en orange : ce que l'élève écrit)

2.1.2 L'état final est-il atteint à $t = 1200$ s ? Justifier à partir de la figure 1.

Sur la figure 1, l'absorbance n'augmente plus à partir de 900 s environ : la courbe présente un palier à $A \approx 0{,}94$.
Or A est proportionnelle à $[I_2]$ (loi de Beer-Lambert) : la concentration en diiode ne varie plus, il ne s'en forme plus.

Oui, l'état final est atteint à $t = 1200$ s (palier d'absorbance).

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

Loi de Beer-Lambert : $A = k\,[I_2]$, avec k constante à la longueur d'onde choisie.
D'après le tableau, $n(I_2) = x$, donc $[I_2] = \dfrac{x}{V}$ avec $V = V_A + V_B + V_C$, volume constant du mélange.
Ainsi $A = \dfrac{k\,x}{V}$.

$\dfrac{x}{A} = \dfrac{V}{k}$: V et k étant constants, le quotient $\dfrac{x}{A}$ est constant.

2.1.4 Calculer ce quotient, noté r.

Données utiles $x_f = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.1.1) ; absorbance finale lue sur la figure 1 : $A_f = 0{,}94$

Le quotient est constant : on le calcule dans l'état final, où x et A sont tous deux connus.

$$r = \frac{x_f}{A_f} = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{0{,}94}$$

$r = 1{,}1 \times 10^{-3}$ mol

COMPRENDRE
L'absorbance est une grandeur sans unité : r s'exprime en mol, comme x.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.0 \times 10^{-3}}{0.94} \approx 0.00106383$$

2.1.5 Établir l'expression de la vitesse de réaction v en fonction de r, du volume V et de la dérivée $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$.

Données utiles $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$

D'après 2.1.3, $x = r\,A$ avec r constant, donc $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = r\,\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$.

$$v = \frac{r}{V}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$$

COMPRENDRE
Aujourd'hui, on parle de vitesse volumique d'apparition du diiode, $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}_2]}{\mathrm{d}t}$. Comme $[\mathrm{I}_2] = \frac{x}{V}$, c'est ici la même grandeur que v.

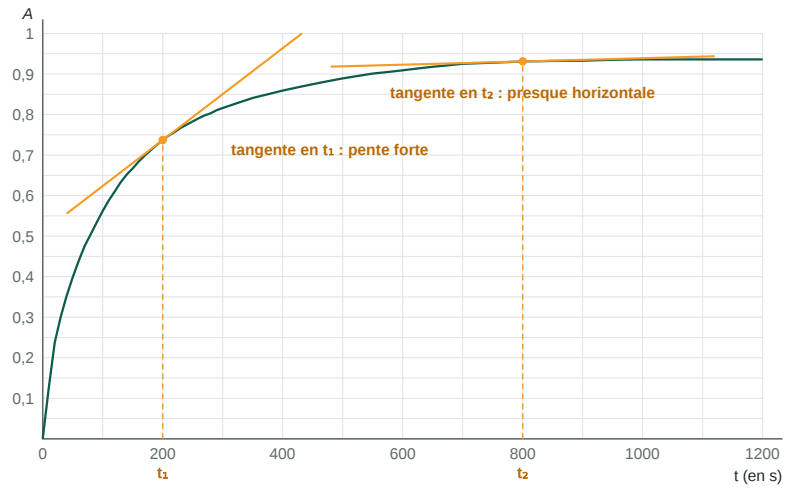
2.1.6 Comparer, sans les calculer, les vitesses volumiques de la réaction aux instants $t_1 = 200$ s et $t_2 = 800$ s. Faire apparaître la méthode utilisée sur la figure 1.

r et V sont constants et positifs : v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe $A = f(t)$ à la date considérée.

On trace les tangentes à la courbe en t_1 et en t_2 : la tangente en t_1 est nettement plus inclinée que la tangente en t_2, presque horizontale.

$v(t_1) > v(t_2)$: la vitesse volumique diminue au cours du temps.

COMPRENDRE
La vitesse diminue parce que les réactifs sont consommés : leur concentration, facteur cinétique, baisse au cours de la transformation.



2.1.6 · Figure 1 de l'annexe : tangentes à la courbe aux dates t₁ = 200 s et t₂ = 800 s (en orange)

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

Données utiles $A_f = 0{,}94$ (figure 1)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

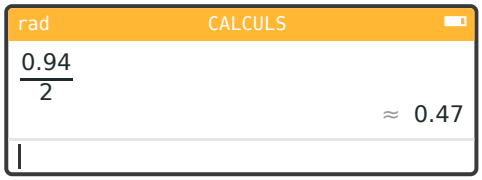
A étant proportionnelle à x (2.1.3), cela correspond à $A(t_{1/2}) = \frac{A_f}{2} = \frac{0{,}94}{2} = 0{,}47$.

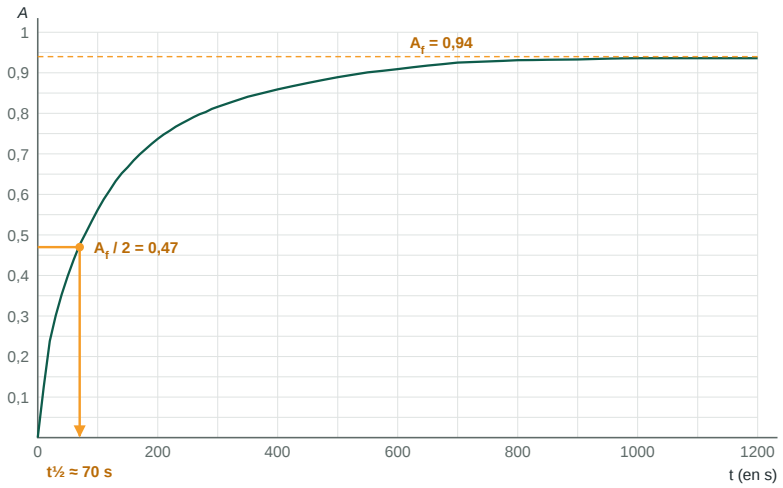
On repère sur la courbe le point d'ordonnée $0{,}47$ et on lit son abscisse.

$t_{1/2} \approx 70$ s

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale de la transformation (ici environ 450 s). Le temps de demi-réaction se lit à partir de la moitié de l'ordonnée finale, pas de la moitié de l'abscisse.

À LA CALCULATRICE





2.1.7 · Figure 1 de l'annexe : lecture du temps de demi-réaction (en orange)

2.2.1 Deuxième expérience (30,0 mL de S_A, 30,0 mL de S_B, 10,0 mL de S_C, 30,0 mL d'eau distillée) : quel paramètre est modifié par rapport à l'expérience 1 ?

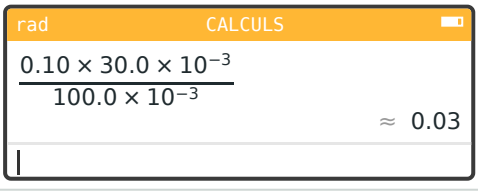
Le volume total est inchangé : $30{,}0 + 30{,}0 + 10{,}0 + 30{,}0 = 100{,}0$ mL.
Les quantités de H_3O^+ et de H_2O_2 sont les mêmes, donc leurs concentrations initiales aussi.

Seul le volume de S_B est divisé par deux : la quantité initiale d'ions iodure passe de $6{,}0 \times 10^{-3}$ mol à $3{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

Le paramètre modifié est la concentration initiale en ions iodure, divisée par deux ($0{,}030\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au lieu de $0{,}060\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

COMPRENDRE
L'eau distillée sert à garder le même volume total : ainsi un seul paramètre change entre les deux expériences, ce qui permet d'étudier son influence.

À LA CALCULATRICE



2.2.2 Le réactif limitant a-t-il changé ?

Données utiles $n_i(\mathrm{I^-}) = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; autres quantités initiales inchangées (2.1.1)

Pour les ions iodure : $3{,}0 \times 10^{-3} - 2x = 0$ donne $x = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol.

Les valeurs pour $\mathrm{H_2O_2}$ ($1{,}0 \times 10^{-3}$ mol) et $\mathrm{H_3O^+}$ ($1{,}5 \times 10^{-3}$ mol) sont inchangées : la plus petite reste celle de $\mathrm{H_2O_2}$.

Non : le réactif limitant est toujours $\mathrm{H_2O_2}$ et $x_f = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.10 \times 30.0 \times 10^{-3}}{2} \approx 0.0015$$

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

La concentration d'un réactif est un facteur cinétique : plus elle est faible, plus la transformation est lente.

Dans l'expérience 2, la concentration initiale en ions iodure est deux fois plus faible, les autres conditions étant identiques : le diiode se forme moins vite, alors que l'avancement final est le même. Il faut donc plus de temps pour atteindre $\frac{x_f}{2}$.

$t_{1/2}$ (expérience 2) $> t_{1/2}$ (expérience 1)

2.2.4 Sur la figure 1 de l'annexe, tracer l'allure de la courbe représentant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la deuxième expérience.

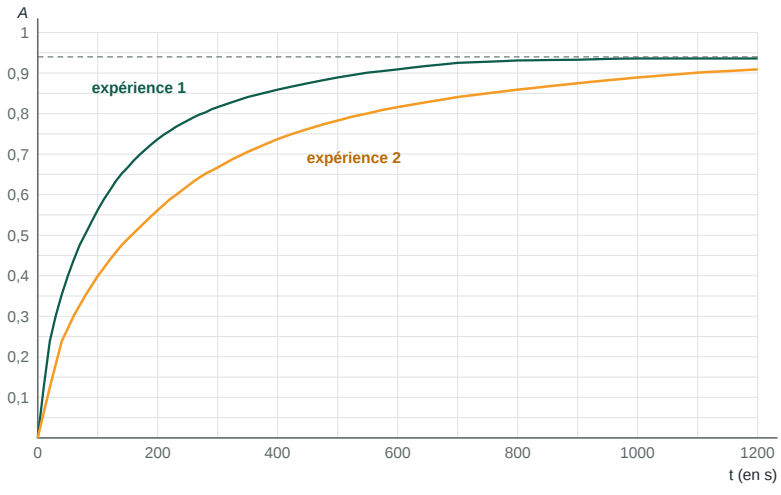
Même avancement final et même volume total : la concentration finale en diiode est la même, donc l'absorbance tend vers la même valeur $A_f = 0{,}94$.

La transformation est plus lente : la courbe part de l'origine avec une tangente moins inclinée et reste en dessous de celle de l'expérience 1.

Courbe tracée en orange : même valeur limite A_f, atteinte plus tardivement.

PIÈGE

Tracer une courbe qui plafonne plus bas. La valeur finale de A dépend de x_f et de V, qui n'ont pas changé ; seule la rapidité de l'évolution est modifiée.



2.2.4 · Figure 1 de l'annexe : allure de la courbe de la deuxième expérience (en orange)

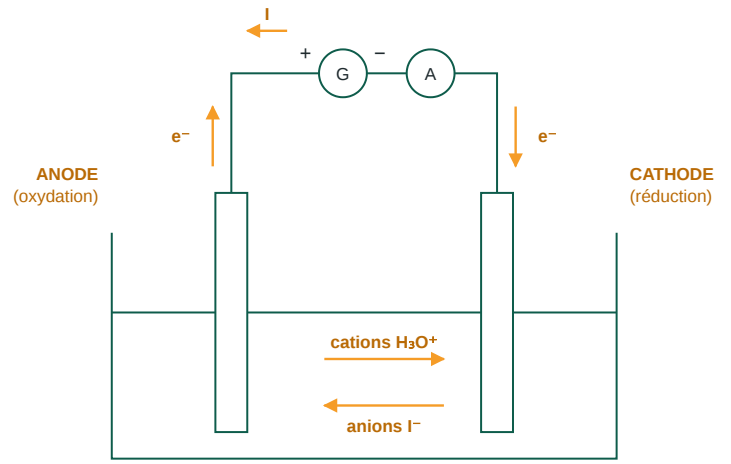
3.1 Compléter le schéma de la figure 2 en indiquant le sens de déplacement des différents porteurs de charge.

Le générateur impose le sens du courant : à l'extérieur du générateur, il circule de la borne $+$ vers la borne $-$.

- Dans les fils et les électrodes, les porteurs de charge sont les électrons : ils se déplacent en sens inverse du courant, de l'électrode de gauche vers la borne $+$, et de la borne $-$ vers l'électrode de droite.
- Dans la solution, les porteurs de charge sont les ions : les cations H_3O^+ se déplacent dans le sens du courant, vers l'électrode reliée à la borne $-$; les anions I^- en sens inverse, vers l'électrode reliée à la borne $+$.

Électrons dans les fils (de la borne $-$ vers l'électrode de droite), cations vers l'électrode reliée à la borne $-$, anions vers l'électrode reliée à la borne $+$.

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans la solution. Les électrons ne se déplacent que dans les conducteurs métalliques ; dans la solution, le courant est assuré par les ions.



3.1 · Figure 2 de l'annexe complétée : déplacement des porteurs de charge (3.1) et nom des électrodes (3.3)

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

Données utiles couples I_2/I^- ; O_2/H_2O ; H^+/H_2 ; espèces présentes : I^-, H_3O^+ (noté H^+), H_2O

Électrode reliée à la borne $+$: elle cède des électrons au circuit, il s'y produit une oxydation. Deux réducteurs sont présents, I^- et H_2O :

- $2\,I^-\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,e^-$
- $2\,H_2O\,(l) = O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^-$

Électrode reliée à la borne $-$: elle reçoit des électrons, il s'y produit une réduction. Le seul oxydant présent est H^+ :

- $2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2\,(g)$

Borne $+$: oxydation de I^- ou de H_2O ; borne $-$: réduction de H^+ en H_2.

MÉTHODE
Lister les espèces réellement présentes au départ, puis chercher parmi elles les réducteurs (oxydables du côté de la borne $+$) et les oxydants (réductibles du côté de la borne $-$).

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

L'anode est l'électrode où se produit l'oxydation : c'est celle reliée à la borne $+$ du générateur (à gauche). La cathode, siège de la réduction, est reliée à la borne $-$ (à droite). Elles sont repérées sur le schéma de la question 3.1.

À l'anode, aucun gaz ne se dégage : il ne se forme pas de dioxygène, ce sont donc les ions iodure qui sont oxydés.

Anode (borne $+$) : diiode $\mathrm{I_2\,(aq)}$; cathode (borne $-$) : dihydrogène $\mathrm{H_2\,(g)}$.

COMPRENDRE
Dans une électrolyse, l'anode est reliée à la borne $+$ du générateur, à l'inverse d'une pile où l'anode est le pôle $-$. La définition, elle, ne change pas : anode = oxydation, cathode = réduction.

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

Données utiles $I_G = 0{,}25$ A ; $\Delta t = 30$ min ; $F = 9{,}65 \times 10^4$ C $\cdot$ mol^{-1}

Quantité d'électricité : $Q = I_G\,\Delta t$ avec $\Delta t = 30 \times 60 = 1{,}8 \times 10^3$ s.

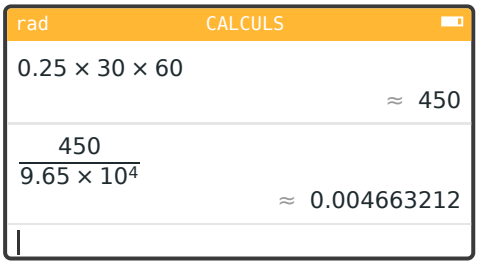
$$Q = 0{,}25 \times 1{,}8 \times 10^3 = 4{,}5 \times 10^2 \text{ C}$$

Quantité d'électrons : $Q = n(\mathrm{e^-})\,F$, donc $n(\mathrm{e^-}) = \dfrac{Q}{F} = \dfrac{4{,}5 \times 10^2}{9{,}65 \times 10^4}$.

$Q = 4{,}5 \times 10^2$ C et $n(\mathrm{e^-}) = 4{,}7 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Laisser la durée en minutes : dans $Q = I\,\Delta t$, l'intensité est en ampères et la durée en secondes.

À LA CALCULATRICE



3.4.2 Calculer le volume de gaz recueilli à la cathode.

Données utiles $V_M = 25$ L $\cdot$ mol^{-1} ; $n(\mathrm{e^-}) = \dfrac{Q}{F}$ avec $Q = 4{,}5 \times 10^2$ C (3.4.1)

À la cathode : $\mathrm{2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2\,(g)}$. Il faut deux moles d'électrons pour former une mole de dihydrogène :

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{n(\mathrm{e^-})}{2} = \frac{Q}{2F}$$

$$V(\mathrm{H_2}) = n(\mathrm{H_2})\,V_M = \frac{Q\,V_M}{2F} = \frac{4{,}5 \times 10^2 \times 25}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} = 5{,}8 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$V(\mathrm{H_2}) = 5{,}8 \times 10^{-2}$ L, soit environ 58 mL de dihydrogène.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 entre électrons et dihydrogène, ce qui double le volume. Garder la valeur non arrondie de $n(\mathrm{e^-})$ dans le calcul.

COMPRENDRE
Les 100,0 mL de solution contiennent $5{,}0 \times 10^{-3}$ mol d'ions $\mathrm{H_3O^+}$: c'est un peu plus que les $4{,}7 \times 10^{-3}$ mol nécessaires, l'électrolyse peut donc durer 30 minutes.

À LA CALCULATRICE

