Deux antiseptiques

Bac S 2005 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Justifier, à partir de la courbe d'étalonnage, que l'absorbance et la concentration en diiode sont liées par une relation de la forme $A = k[\mathrm{I_2}]$.

Sur la figure 1, les points sont alignés sur une droite qui passe par l'origine du repère : A et $[\mathrm{I_2}]$ sont proportionnelles.

$A = k\,[\mathrm{I_2}]$, où k est le coefficient directeur de la droite.

PIÈGE
Écrire seulement « c'est une droite ». Il faut les deux arguments : droite et passage par l'origine. Une droite qui ne passe pas par l'origine traduit une fonction affine, pas une proportionnalité.

COMPRENDRE
Cette proportionnalité est la loi de Beer-Lambert, valable pour des solutions peu concentrées, à longueur d'onde fixée.

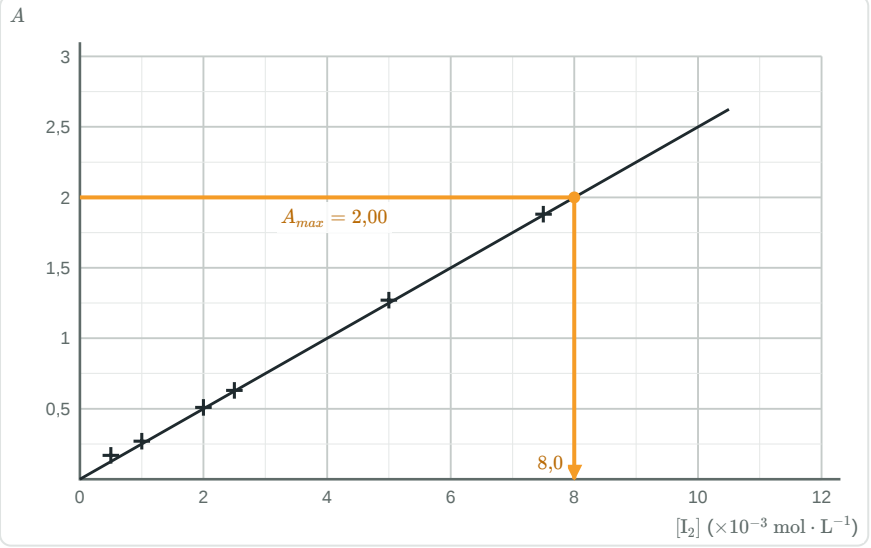
1.2 Déterminer graphiquement $[\mathrm{I_2}]_{max}$, concentration au-delà de laquelle l'absorbance n'est plus mesurable par le spectrophotomètre.

Données utiles $A_{max} = 2{,}00$

L'appareil mesure les absorbances jusqu'à $A_{max} = 2{,}00$. Sur la figure 1, on trace l'horizontale d'ordonnée $2{,}00$ jusqu'à la droite d'étalonnage, puis on descend verticalement jusqu'à l'axe des abscisses.

$[\mathrm{I_2}]_{max} = 8{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

COMPRENDRE
Une lecture graphique se donne ici avec deux chiffres significatifs : la graduation de l'axe ne permet pas mieux.



1.2 · Figure 1 de l'annexe : lecture de $[\mathrm{I_2}]_{max}$

2.1 Choisir, sans justification, le matériel nécessaire pour préparer la solution S_0' (Lugol dilué dix fois).

Une pipette jaugée de 10,0 mL (prélèvement de S_0), une fiole jaugée de 100,0 mL et un becher de 50 mL pour y verser un peu de solution S_0 avant de pipeter.

PIÈGE
Choisir une éprouvette graduée : elle n'est pas assez précise. Une dilution se fait toujours avec de la verrerie jaugée.

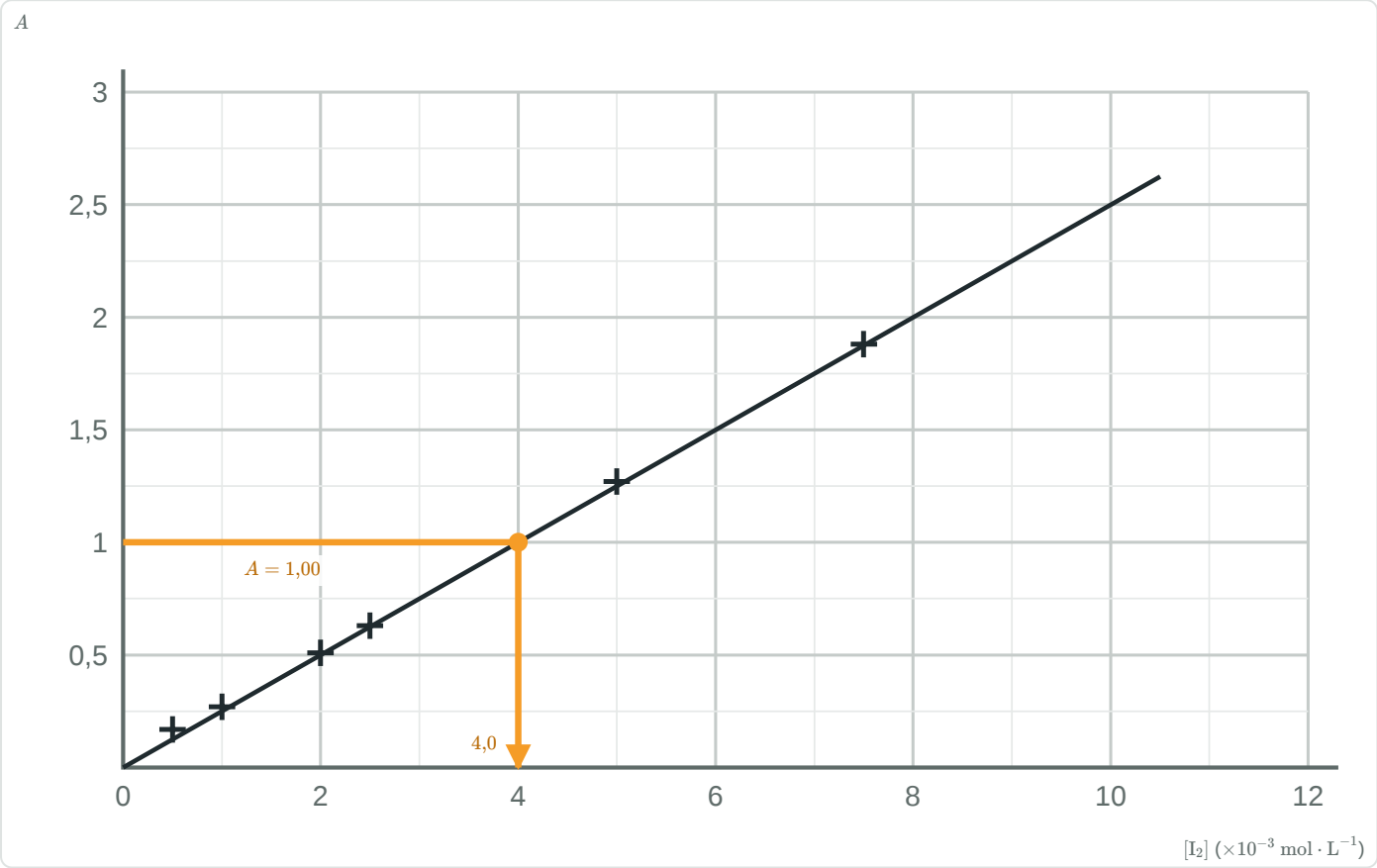
MÉTHODE
Diluer dix fois, c'est choisir une fiole dix fois plus grande que la pipette : $F = \dfrac{V_{fiole}}{V_{pipette}} = \dfrac{100{,}0}{10{,}0} = 10$. Avec ce matériel, aucun autre couple pipette-fiole ne donne 10.

2.2.1 Déterminer graphiquement la concentration molaire apportée en diiode de la solution S_0', d'absorbance $1{,}00$.

Données utiles $A_{S_0'} = 1{,}00$

Sur la figure 1, on trace l'horizontale d'ordonnée $1{,}00$ jusqu'à la droite d'étalonnage et on lit l'abscisse du point d'intersection.

$[\mathrm{I_2}]_{S_0'} = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$



2.2.1 · Figure 1 de l'annexe : lecture pour la solution S_0'

2.2.2 En déduire la concentration molaire apportée c_L en diiode du Lugol (solution commerciale S_0).

Données utiles $[\mathrm{I_2}]_{S_0'} = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.2.1) ; dilution au dixième

La solution S_0 est dix fois plus concentrée que S_0' :

$c_L = 10 \times [\mathrm{I_2}]_{S_0'} = 10 \times 4{,}0 \times 10^{-3}$

$c_L = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

2.2.3 Pourquoi a-t-il été nécessaire de diluer le Lugol ?

Données utiles $c_L = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.2.2) ; $[\mathrm{I_2}]_{max} = 8{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (1.2)

$c_L > [\mathrm{I_2}]_{max}$: l'absorbance du Lugol non dilué dépasserait $A_{max} = 2{,}00$ (elle vaudrait environ 10).

Sans dilution, l'absorbance de S_0 est hors de la gamme de mesure du spectrophotomètre.

3.1 Définir un oxydant.

Un oxydant est une espèce chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons.

MÉTHODE
Moyen mnémotechnique : dans la demi-équation, l'oxydant est du même côté que les électrons : $\mathrm{Ox} + n\,e^- = \mathrm{Red}$.

3.2 Écrire les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction étudiée et les demi-équations électroniques correspondantes.

Couple $\mathrm{H_2O_2\,(aq)/H_2O\,(l)}$: $\mathrm{H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = 2\,H_2O\,(l)}$

Couple $\mathrm{I_2\,(aq)/I^-\,(aq)}$: $\mathrm{I_2\,(aq) + 2\,e^- = 2\,I^-\,(aq)}$

$\mathrm{H_2O_2}$ (oxydant) est réduit en $\mathrm{H_2O}$; $\mathrm{I^-}$ (réducteur) est oxydé en $\mathrm{I_2}$.

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours dans l'ordre oxydant/réducteur : $\mathrm{I_2/I^-}$ et non $\mathrm{I^-/I_2}$, même si $\mathrm{I^-}$ est ici le réactif.

COMPRENDRE
Avec les ions oxonium de l'équation du sujet, la première demi-équation s'écrit $\mathrm{H_2O_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- = 4\,H_2O}$: chaque $\mathrm{H^+}$ est porté par une molécule d'eau. Les deux écritures sont acceptées.

3.3 Compléter littéralement, avec les notations de l'énoncé, le tableau descriptif de l'évolution du système (figure 3 de l'annexe).

Quantité initiale d'eau oxygénée : $n_0(\mathrm{H_2O_2}) = c_2V_2$; il n'y a pas de diiode au départ.

Pour un avancement x, il disparaît x mol de $\mathrm{H_2O_2}$ et il se forme x mol de $\mathrm{I_2}$ (nombres stœchiométriques égaux à 1).

$\mathrm{H_2O_2}$ est le réactif limitant : $x_{max} = c_2V_2$ (tableau complété ci-dessous).

PIÈGE
Écrire c_1V_2 : c'est la solution diluée S_2, de concentration c_2, qui est versée dans le becher.

équation		H_2O_2(aq)	+ 2 I^-(aq)	+ 2 H_3O^+(aq)	= I_2(aq)	+ 4 H_2O(l)
état initial	0	c_2V_2	excès	excès	0	solvant
en cours	x	$c_2V_2 - x$	excès	excès	x	solvant
état final	x_f	$c_2V_2 - x_f$	excès	excès	x_f	solvant
final si totale	x_{max}	$c_2V_2 - x_{max} = 0$	excès	excès	$x_{max} = c_2V_2$	solvant

3.3 · Figure 3 de l'annexe complétée (quantités en mol ; en orange, les cases à remplir)

3.4 À l'aide du tableau, établir l'expression de l'avancement $x(t)$ en fonction de $[\mathrm{I_2}](t)$ et du volume V_{tot} du mélange.

D'après le tableau, $n(\mathrm{I_2})(t) = x(t)$. Or $[\mathrm{I_2}](t) = \dfrac{n(\mathrm{I_2})(t)}{V_{tot}} = \dfrac{x(t)}{V_{tot}}$.

$x(t) = [\mathrm{I_2}](t) \times V_{tot}$

3.5 Montrer que la vitesse volumique de réaction s'écrit $v(t) = \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}$.

Données utiles $v(t) = \frac{1}{V_{tot}}\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t}$; $A = k\,[\mathrm{I}_2]$; $x(t) = [\mathrm{I}_2](t) \times V_{tot}$ (3.4)

$A = k\,[\mathrm{I}_2]$ donne $[\mathrm{I}_2](t) = \frac{A(t)}{k}$, donc $x(t) = \frac{A(t)}{k}V_{tot}$.

V_{tot} et k sont des constantes, elles sortent de la dérivée :

$$v(t) = \frac{1}{V_{tot}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{A(t)\,V_{tot}}{k}\right) = \frac{1}{V_{tot}} \times \frac{V_{tot}}{k}\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}$$

$v(t) = \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}$: c'est la relation attendue.

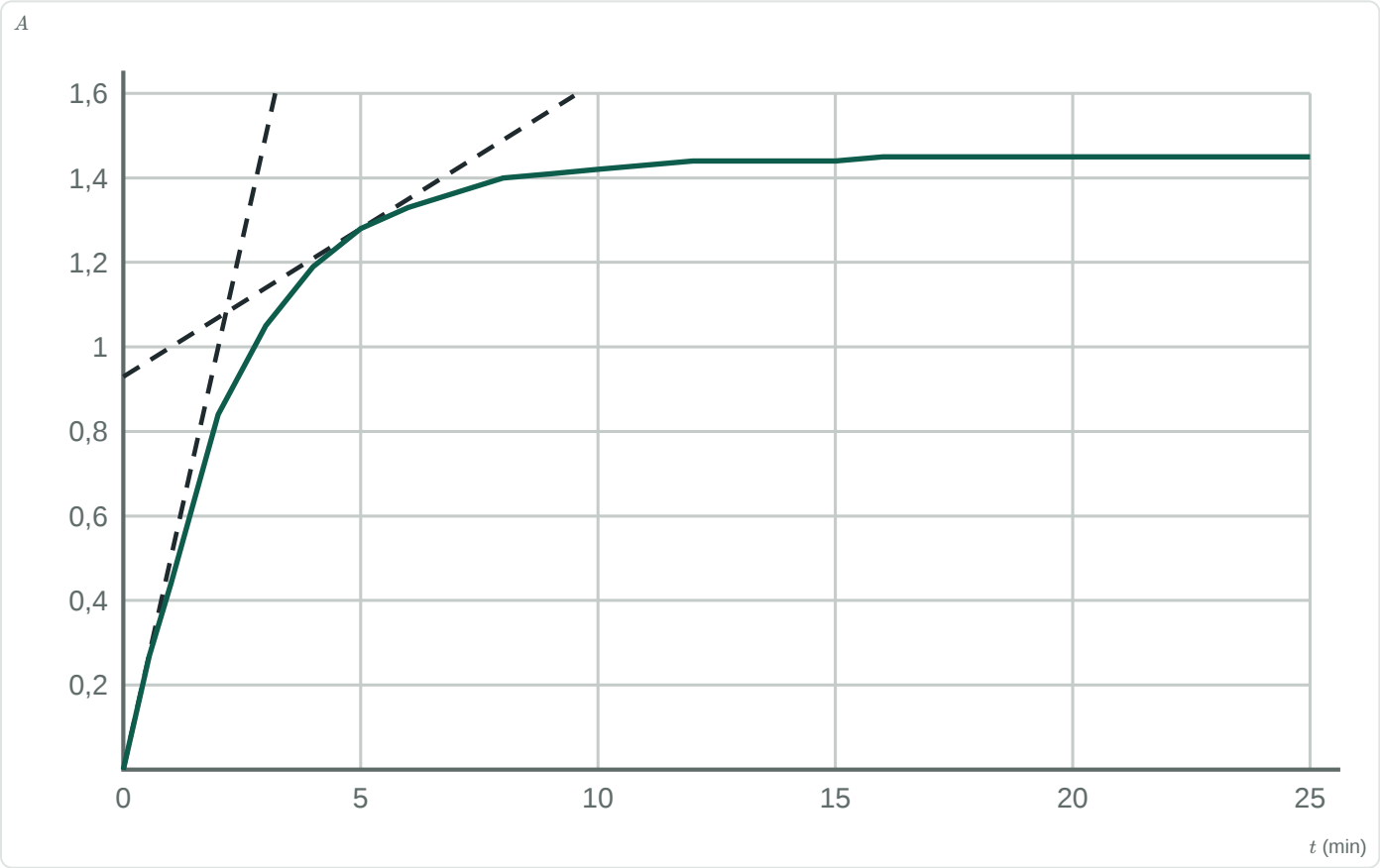
COMPRENDRE
Dans le programme actuel, on parle de vitesse volumique d'apparition du diiode, $v = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}_2]}{\mathrm{d}t}$.
C'est la même grandeur ici, car $[\mathrm{I}_2] = x/V_{tot}$.

3.6.1 Choisir, en justifiant graphiquement à partir de la figure 2, la relation qui convient entre v_0 (à $t_0 = 0$) et v_1 (à $t_1 = 5{,}0$ min) : $v_0 > v_1$, $v_0 < v_1$ ou $v_0 = v_1$.

D'après 3.5, $v(t)$ est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$, coefficient directeur de la tangente à la courbe $A = f(t)$ à la date t.

On trace les tangentes en t_0 et en t_1 : celle en t_0 est beaucoup plus inclinée que celle en t_1.

$v_0 > v_1$



3.6.1 · Figure 2 de l'annexe : tangentes à la courbe en $t_0 = 0$ et en $t_1 = 5{,}0$ min

3.6.2 En faisant appel aux connaissances de cours, dire pourquoi $v(t)$ subit cette évolution.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique : plus elle est faible, plus la transformation est lente. Or l'eau oxygénée est consommée au cours du temps.

La concentration en H_2O_2 diminue, donc la vitesse volumique diminue.

PIÈGE
Invoquer la température ou un catalyseur : ils ne varient pas pendant l'expérience. Seule la concentration du réactif change.

3.7.1 À partir des résultats expérimentaux de la figure 2, déterminer la valeur de l'avancement final x_f.

Données utiles $k = 246\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_{tot} = 15{,}0$ mL ; $x(t) = [I_2](t) \times V_{tot}$ (3.4)

La courbe atteint un palier : on lit l'absorbance finale $A_f \approx 1{,}45$.

$$x_f = [I_2]_f \times V_{tot} = \frac{A_f}{k} V_{tot}$$

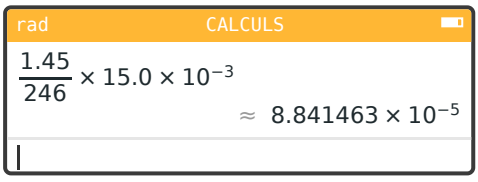
$$x_f = \frac{1{,}45}{246} \times 15{,}0 \times 10^{-3}$$

$$x_f = 8{,}8 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

PIÈGE
Laisser V_{tot} en mL : k est en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, le volume doit être en litre.

COMPRENDRE
Le palier se lit entre 1,45 et 1,46 : la lecture limite le résultat à deux chiffres significatifs (de $8{,}8$ à $8{,}9 \times 10^{-5}$ mol).

À LA CALCULATRICE



3.7.2 Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ de la transformation. Conclure.

Données utiles $c_1 = 0{,}89\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_2 = c_1/10$; $V_2 = 1{,}0$ mL ; $x_f = 8{,}8 \times 10^{-5}$ mol (3.7.1) ; $x_{max} = c_2 V_2$ (3.3)

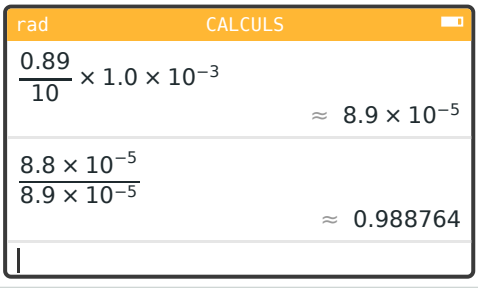
$$x_{max} = c_2 V_2 = \frac{c_1}{10} V_2 = \frac{0{,}89}{10} \times 1{,}0 \times 10^{-3} = 8{,}9 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{8{,}8 \times 10^{-5}}{8{,}9 \times 10^{-5}} = 0{,}99$$

$\tau \approx 1$ (aux incertitudes de lecture près) : la transformation est totale.

PIÈGE
Oublier la dilution au dixième et prendre c_1 à la place de c_2 : on trouverait $\tau \approx 0{,}1$ et une conclusion fausse.

À LA CALCULATRICE



3.8 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, puis déterminer graphiquement sa valeur sur la figure 2.

Données utiles $A_f \approx 1{,}45$ (3.7.1)

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

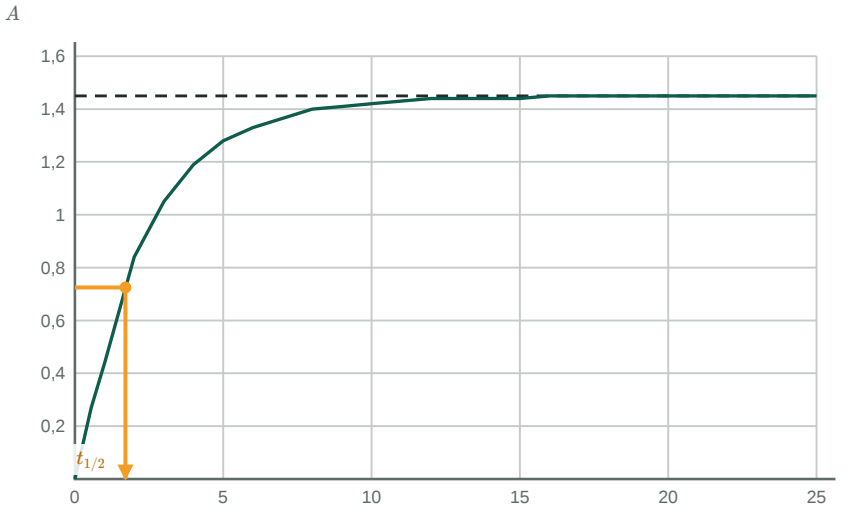
Comme $x = \dfrac{A}{k} V_{tot}$ est proportionnel à A : $A(t_{1/2}) = \dfrac{A_f}{2} = \dfrac{1{,}45}{2} \approx 0{,}73$.

On trace l'horizontale d'ordonnée $0{,}73$ jusqu'à la courbe et on lit l'abscisse du point d'intersection.

$t_{1/2} \approx 1{,}7$ min, soit environ 2 min.

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale de la transformation (environ 8 min). On divise par deux l'ordonnée finale, pas la durée.

COMPRENDRE
L'axe des temps est gradué de 5 min en 5 min : la lecture est peu précise et toute valeur comprise entre 1,5 et 2 min est acceptable.



3.8 · Figure 2 de l'annexe : lecture du temps de demi-réaction

3.9 Déduire des réponses précédentes si cette transformation peut servir de support à un titrage direct de l'eau oxygénée. Justifier.

Une réaction support de titrage doit être totale et rapide.

Ici la transformation est totale ($\tau \approx 1$, 3.7.2), mais elle est lente : $t_{1/2}$ vaut près de 2 min et l'état final n'est atteint qu'après une quinzaine de minutes.

Non : cette transformation est trop lente pour servir de support à un titrage direct.

COMPRENDRE
Lors d'un titrage, on attend que la réaction soit terminée après chaque ajout de solution titrante : avec une transformation de plusieurs minutes, le repérage de l'équivalence serait impraticable.