Etat final d'un système chimique: étude par spectrophotométrie et titrage

Bac S 2004 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 La spectrophotométrie est une méthode de suivi non destructive. Proposer une autre méthode de suivi cinétique non destructive.

La réaction (1) consomme et forme des ions : la conductivité du mélange varie au cours du temps. On peut donc suivre la transformation par **conductimétrie**, en plongeant une cellule de mesure dans le mélange.

Autre méthode non destructive : la conductimétrie.

COMPRENDRE
Non destructive : la mesure ne consomme aucune espèce et ne modifie pas le système. Un titrage, au contraire, détruit le prélèvement. Pour d'autres réactions, on citerait aussi la mesure d'une pression ou d'un volume de gaz.

1.2.1 Montrer que le coefficient de proportionnalité k entre A et c vaut $3{,}4 \times 10^2$ et préciser son unité.

Données utiles $c = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $A = 1{,}70$

A est proportionnelle à c : $A = k\,c$, donc $k = \dfrac{A}{c}$.

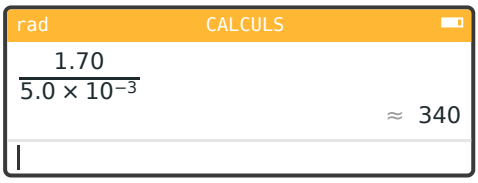
$$k = \frac{1{,}70}{5{,}0 \times 10^{-3}} = 3{,}4 \times 10^2\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'absorbance n'a pas d'unité : k a l'unité de l'inverse d'une concentration.

$k = 3{,}4 \times 10^2\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$: on retrouve la valeur annoncée.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : la donnée la moins précise, c, en a deux ; le résultat s'écrit donc avec deux chiffres. C'est la loi de Beer-Lambert, avec $k = \varepsilon\,\ell$.

À LA CALCULATRICE



1.2.2 Montrer que, pour le mélange réactionnel S, la quantité de diiode formé à l'instant t s'écrit $n_{I_2}(t) = \dfrac{A(t)}{k}(V_1 + V_2)$.

Le diiode est la seule espèce colorée : à chaque instant, $A(t) = k\,[\text{I}_2](t)$, soit $[\text{I}_2](t) = \dfrac{A(t)}{k}$.

Le prélèvement placé dans la cuve a la même concentration que le mélange S, dont le volume est $V_S = V_1 + V_2$. Or $n_{I_2}(t) = [\text{I}_2](t) \times V_S$, d'où :

$$n_{I_2}(t) = \frac{A(t)}{k}(V_1 + V_2)$$

PIÈGE
Multiplier par le volume de la cuve. L'absorbance donne une concentration, identique dans la cuve et dans le bécher ; la quantité cherchée est celle de tout le mélange, de volume $V_1 + V_2$.

1.2.3 Calculer la quantité de matière de diiode formé à la date $t = 90$ min.

Données utiles $A(90) = 0{,}79$ (tableau) ; $k = 3{,}4 \times 10^2\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1.2.1) ; $V_1 = V_2 = 10{,}0$ mL

$$n_{I_2}(90) = \frac{A(90)}{k}(V_1 + V_2) = \frac{0{,}79}{3{,}4 \times 10^2} \times 20{,}0 \times 10^{-3}$$

$$n_{I_2}(90) = 4{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

PIÈGE
Laisser le volume en mL : k est en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, il faut $V_1 + V_2 = 20{,}0 \times 10^{-3}$ L.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.79}{3.4 \times 10^2} \times 20.0 \times 10^{-3} \approx 4.647059 \times 10^{-5}$$

1.3.1 En précisant la méthode utilisée, décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V_S}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ au cours du temps.

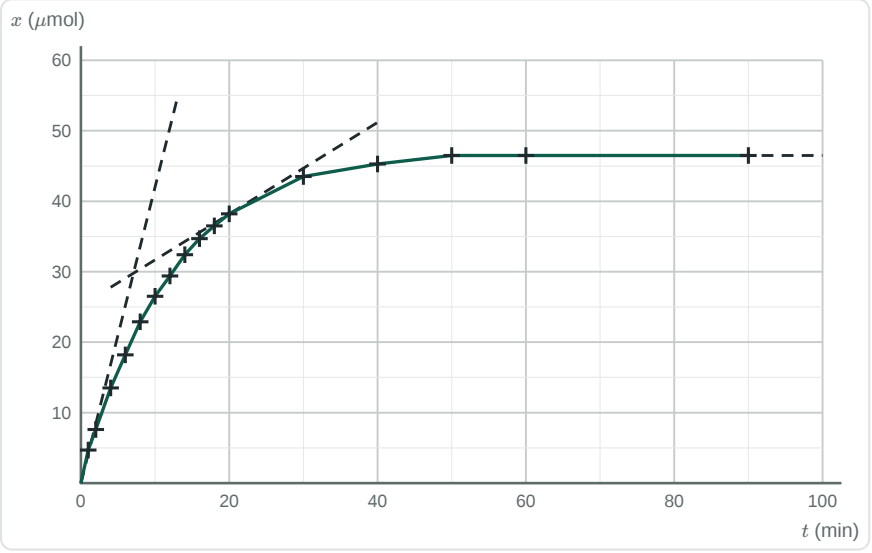
À une date t, $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$. Comme V_S est constant, v est proportionnelle à ce coefficient directeur.

On trace la tangente à plusieurs dates : elle est de moins en moins inclinée, puis horizontale à partir de 50 à 60 min environ.

La vitesse volumique est maximale à $t = 0$, diminue au cours du temps, puis s'annule.

COMPRENDRE
L'énoncé renvoie à « la relation donnée à la question 1.2.3 » : il s'agit de la relation de la question 1.2.2, qui a servi à calculer chaque valeur de x à partir de A.

MÉTHODE
Pour comparer des vitesses, inutile de calculer : tracer deux ou trois tangentes et comparer leurs pentes suffit. Pour une valeur, prendre deux points éloignés sur la tangente et diviser la pente par V_S.



1.3.1 · Courbe $x = f(t)$ (points calculés à partir du tableau) et tangentes à trois dates : leur pente diminue

1.3.2 Justifier cette évolution d'après les connaissances du cours.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique : plus elle est faible, plus la transformation est lente. Au cours du temps, les ions iodure et peroxodisulfate sont consommés, leurs concentrations diminuent, donc la vitesse diminue (la température reste constante).

La vitesse diminue car les concentrations des réactifs diminuent ; elle est nulle quand le système n'évolue plus.

1.3.3 Donner une méthode qui permettrait d'obtenir plus rapidement la même quantité finale de diiode à partir du même mélange réactionnel S.

La température est un facteur cinétique : en chauffant le mélange S (bain thermostaté), la transformation est plus rapide, et la quantité finale de diiode est inchangée puisque les quantités de réactifs sont les mêmes.

Il faut augmenter la température du mélange réactionnel.

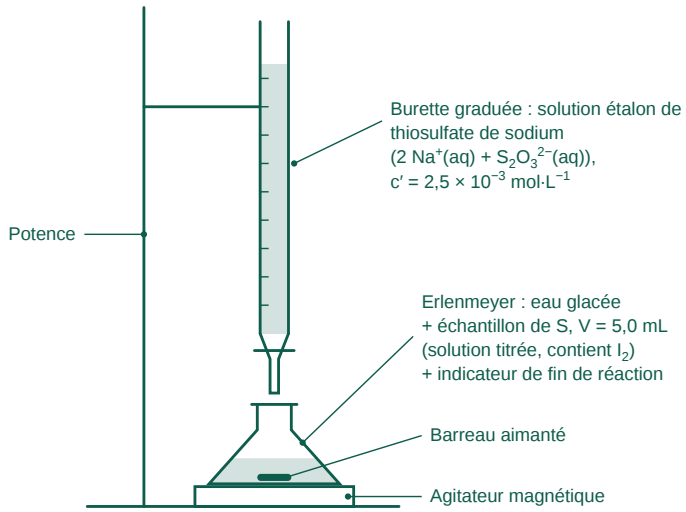
PIÈGE
Proposer d'augmenter la concentration d'un réactif : ce ne serait plus le même mélange S. Un catalyseur conviendrait aussi, car il accélère la transformation sans modifier l'état final.

2.1 Représenter le schéma du dispositif de titrage en précisant le nom du matériel et la nature des solutions.

Voir le schéma. La solution titrante (thiosulfate de sodium, de concentration connue) est dans la burette graduée ; la solution titrée (échantillon de S contenant le diiode, dilué dans l'eau glacée) est dans l'erlenmeyer, avec l'indicateur de fin de réaction, sous agitation.

Burette : solution de thiosulfate de sodium. Erlenmeyer : échantillon de S, eau glacée, indicateur.

COMPRENDRE
L'eau glacée réalise une trempe : le refroidissement et la dilution bloquent la réaction (1) pendant le titrage, sans changer la quantité de diiode présente dans l'échantillon.



2.1 · Dispositif de titrage du diiode par les ions thiosulfate

2.2 Définir l'équivalence du titrage.

À l'équivalence, le réactif titrant (ions thiosulfate) et le réactif titré (diiode) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

Équivalence : réactifs titrant et titré introduits en proportions stœchiométriques ; le réactif limitant change.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le thiosulfate versé est limitant et il reste du diiode ; après, le diiode a disparu et le thiosulfate s'accumule. L'indicateur de fin de réaction repère ce passage par un changement de couleur.

2.3.1 Exprimer littéralement, en fonction de c' et de V'_E, la quantité de matière de diiode formé à $t = 90$ min dans le mélange réactionnel décrit au début de l'exercice.

À l'équivalence (tableau d'avancement) : $n(\mathrm{I_2}) - x_E = 0$ et $c'\,V'_E - 2\,x_E = 0$. La quantité de diiode dans l'échantillon de volume $V = 5{,}0$ mL est donc :

$$n(\mathrm{I_2})_{\text{échantillon}} = x_E = \frac{c'\,V'_E}{2}$$

Le mélange S a un volume $V_1 + V_2 = 20{,}0$ mL, soit quatre fois celui de l'échantillon : $n_{\mathrm{I_2}}(90) = \dfrac{V_1 + V_2}{V} \times \dfrac{c'\,V'_E}{2} = 4 \times \dfrac{c'\,V'_E}{2}$.

$$n_{\mathrm{I_2}}(90) = 2\,c'\,V'_E$$

Relation stœchiométrique		$I_2(aq)$	$+ 2\ S_2O_3^{2-}(aq)$	$= 2\ I^-(aq)$	$+ S_4O_6^{2-}(aq)$
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	x = 0	$n(I_2)$	$c'\cdot V'_E$	n_0	0
Au cours de la transformation	x	$n(I_2) - x$	$c'\cdot V'_E - 2x$	$n_0 + 2x$	x
À l'équivalence	x_E	$n(I_2) - x_E = 0$	$c'\cdot V'_E - 2x_E = 0$	$n_0 + 2x_E$	x_E

2.3.1 · Tableau d'avancement de la réaction de titrage, pour l'échantillon de 5,0 mL (n_0 : ions iodure déjà présents)

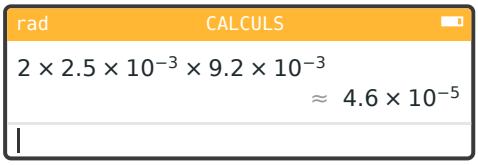
2.3.2 Calculer la valeur de cette quantité de diiode formé.

Données utiles $c' = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V'_E = 9{,}2\ \text{mL}$

$$n_{I_2}(90) = 2\,c'\,V'_E = 2 \times 2{,}5 \times 10^{-3} \times 9{,}2 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_{I_2}(90) = 4{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol}}$$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
S'arrêter à $\frac{c'\,V'_E}{2} = 1{,}15 \times 10^{-5}$ mol : c'est le diiode de l'échantillon de 5,0 mL seulement. Autre erreur fréquente : oublier le coefficient 2 des ions thiosulfate.

2.3.3 Cette valeur est-elle compatible avec celle trouvée à la question 1.2.3 ?

Données utiles spectrophotométrie : $4{,}6 \times 10^{-5}$ mol (1.2.3) ; titrage : $4{,}6 \times 10^{-5}$ mol (2.3.2)

Les deux méthodes, indépendantes l'une de l'autre, conduisent à la même valeur avec deux chiffres significatifs.

$$\boxed{\text{Oui : le titrage confirme } n_{I_2}(90) = 4{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol.}}$$

3.1 À partir des demi-équations des couples $I_2(aq)/I^-(aq)$ et $S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq)$, retrouver l'équation (1).

Oxydation des ions iodure : $2\,I^-(aq) = I_2(aq) + 2\,e^-$

Réduction des ions peroxodisulfate : $S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}(aq)$

Chaque demi-équation échange deux électrons : on les additionne membre à membre.

$$\boxed{2\,I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_2(aq) + 2\,SO_4^{2-}(aq)}$$

MÉTHODE
Écrire chaque demi-équation dans le sens où elle se produit (réactif à gauche), vérifier les éléments et les charges, puis combiner pour que les électrons disparaissent du bilan.

3.2.1 La transformation étant supposée totale, compléter le tableau d'avancement à partir des données du mélange réactionnel S.

Données utiles $c_1 = 5{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $c_2 = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} ; $V_1 = V_2 = 10{,}0$ mL

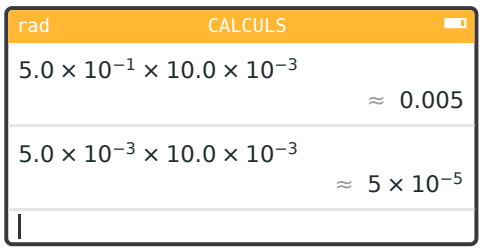
Quantités initiales :

$n_0(\mathrm{I}^-) = c_1 V_1 = 5{,}0 \times 10^{-1} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol

$n_0(\mathrm{S_2O_8}^{2-}) = c_2 V_2 = 5{,}0 \times 10^{-3} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol

Tableau complété ci-dessous, avec $n_0(\mathrm{I}^-) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol et $n_0(\mathrm{S_2O_8}^{2-}) = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol.

À LA CALCULATRICE



Relation stœchiométrique		2 I^-(aq)	+ $S_2O_8^{2-}$(aq)	= I_2(aq)	+ 2 SO_4^{2-}(aq)
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	x = 0	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}0 \times 10^{-5}$	0	0
Au cours de la transformation	x	$5{,}0 \times 10^{-3} - 2x$	$5{,}0 \times 10^{-5} - x$	x	2x
État final attendu	x_{max}	$5{,}0 \times 10^{-3} - 2x_{max}$	$5{,}0 \times 10^{-5} - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

3.2.1 · Tableau d'avancement de la réaction (1), complété pour le mélange S

3.2.2 En déduire l'avancement maximal de la réaction et la quantité de matière maximale de diiode formé.

Données utiles $n_0(\mathrm{I}^-) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol et $n_0(\mathrm{S_2O_8}^{2-}) = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol (3.2.1)

Si I^- est limitant : $5{,}0 \times 10^{-3} - 2\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol.

Si $\mathrm{S_2O_8}^{2-}$ est limitant : $5{,}0 \times 10^{-5} - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol.

La plus petite valeur est la bonne : l'ion peroxodisulfate est le réactif limitant. D'après le tableau, $n_{max}(\mathrm{I_2}) = x_{max}$.

$x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol et $n_{max}(\mathrm{I_2}) = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol

PIÈGE

Comparer directement $5{,}0 \times 10^{-3}$ et $5{,}0 \times 10^{-5}$ sans tenir compte du coefficient 2 des ions iodure. Ici la conclusion serait la même, mais le raisonnement serait faux.

COMPRENDRE

Les ions iodure sont en très large excès (cent fois plus que les ions peroxodisulfate) : c'est ce qui permet au diiode formé de rester dissous, sous forme d'ions triiodure.

3.3 À l'aide de l'écart relatif $\frac{n_{exp}(\mathrm{I_2}) - n_{th}(\mathrm{I_2})}{n_{th}(\mathrm{I_2})}$, comparer les résultats expérimentaux (1.2.3 et 2.3.2) au résultat théorique de la question 3.2.2. Commenter.

Données utiles $n_{exp}(\mathrm{I_2}) = 4{,}6 \times 10^{-5}$ mol (1.2.3 et 2.3.2) ; $n_{th}(\mathrm{I_2}) = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol (3.2.2)

Les deux valeurs expérimentales sont identiques :

$$\frac{n_{exp}(\mathrm{I_2}) - n_{th}(\mathrm{I_2})}{n_{th}(\mathrm{I_2})} = \frac{4{,}6 \times 10^{-5} - 5{,}0 \times 10^{-5}}{5{,}0 \times 10^{-5}} = -0{,}080$$

La quantité de diiode mesurée est inférieure de 8 % à la quantité attendue pour une transformation totale.

Commentaire : l'absorbance ne varie plus depuis 50 min, le système a donc cessé d'évoluer. L'écart, modéré, peut venir des incertitudes expérimentales (concentrations des solutions, valeur de k obtenue avec un seul couple de mesures, repérage de V_E') ; si la réaction n'était pas tout à fait terminée à 90 min, l'écart irait dans le même sens.

Écart relatif de $-8\,\%$: résultats expérimentaux concordants, un peu inférieurs à la valeur théorique.

COMPRENDRE

Le signe « $-$ » indique que la valeur expérimentale est plus petite que la valeur théorique. Deux méthodes indépendantes qui donnent le même écart suggèrent une cause commune, par exemple la concentration réelle d'une des solutions de départ.

À LA CALCULATRICE

