



Année scolaire
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°8

Diode et triiodure en solution aqueuse

L'élément iode a été découvert en 1811 par le chimiste français Bernard Courtois.

Dans les conditions normales de température et de pression, le corps simple est un solide moléculaire, le diiode, se présentant sous forme de cristaux noirs violacés (photo ci-contre).

Par un léger chauffage, le diiode se sublime partiellement, ce qui entraîne l'apparition de vapeurs violettes, très irritantes pour les voies respiratoires. C'est de la couleur caractéristique de ces vapeurs que l'iode tient son nom (du grec *iodēs*, violet).



Cristaux de diiode

Le diiode est un assez bon oxydant et c'est le moins nocif des dihalogènes. Il est utilisé en pharmacie dans des solutions antiseptiques : par exemple, la teinture d'iode est une solution de diiode dans l'éthanol, très utilisée comme désinfectant dans les armées depuis le 19^{ème} siècle.

Le diiode est peu soluble dans l'eau pure sous forme moléculaire. Sa solubilité à température ambiante est d'environ $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est trop faible pour des utilisations courantes.

Pour favoriser la dissolution du diiode et obtenir ainsi un antiseptique aqueux, on peut ajouter un agent complexant. Ainsi, la Bétadine® est un antiseptique contenant un complexe appelé povidone iodée.

Une autre méthode pour dissoudre facilement le diiode dans l'eau est de le dissoudre dans une solution contenant de l'iodure de potassium. Le diiode s'associe alors à l'ion iodure I^- pour former l'ion triiodure I_3^- .

La solution obtenue, utilisée elle aussi comme antiseptique, porte le nom de lugol, du nom du pharmacien français qui l'a mise au point.

- ✚ Dans la première partie de ce problème, on va s'intéresser à la réalisation d'une solution de triiodure de potassium, et à son titrage par une solution de thiosulfate de sodium.
- ✚ On se consacrera dans la deuxième partie à l'étude de la cinétique d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu l'ion triiodure.

Dans toutes les réactions que l'on considérera, les ions seront toujours dissous en solution aqueuse. On omettra donc l'indice « aq » pour les ions (par exemple on notera simplement I_3^- l'ion triiodure dissous plutôt que $\text{I}_3^-_{(\text{aq})}$). Par contre, pour les corps moléculaires, on précisera systématiquement s'il s'agit d'un solide, d'un gaz, ou d'une espèce dissoute par l'indice correspondant : $\text{I}_{2(\text{s})}$, $\text{N}_{2(\text{g})}$, $\text{I}_{2(\text{aq})}$...

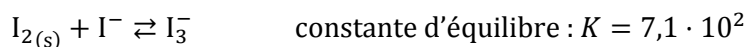
La température est fixée à $\theta = 25^\circ\text{C}$ dans tout le problème, température pour laquelle on donne :
$$e^0 = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V.}$$

Partie I : Préparation et titrage d'une solution de lugol

Dissolution du diiode dans une solution molaire d'iodure de potassium

On considère une solution aqueuse contenant $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'iodure de potassium KI.

Dans une telle solution, le diiode se dissout sous forme d'ions triiodure, selon l'équation :



(On négligera la concentration du diiode moléculaire $\text{I}_{2(\text{aq})}$ dans tout le problème).

- 1) Montrer qu'il est possible de dissoudre **totalemment** 0,10 mol de diiode dans un litre de cette solution aqueuse. Déterminer la concentration des ions I^- , I_3^- et K^+ après cette dissolution.
- 2) Quelles propriétés de l'eau permettent d'interpréter le fait que le diiode est beaucoup plus soluble dans l'eau sous forme de triiodure de potassium que sous forme moléculaire ?

Titrage d'une solution de lugol inconnue

On dispose maintenant d'une solution S_0 de triiodure de potassium, de concentration C_0 inconnue. Cette solution contient également un grand excès d'iodure de potassium ; on pourra considérer que $[\text{I}^-]$ reste égale à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant tout le titrage.

Pour déterminer la valeur de C_0 , on réalise le titrage d'un prélèvement de volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de concentration $C = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par potentiométrie.

L'équivalence est obtenue pour un volume de titrant $V_E = 12,5 \text{ mL}$.

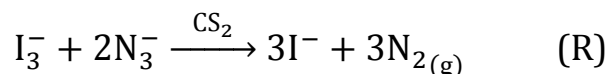
On donne les potentiels standard des couples mis en jeu :

$$E^0(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} ; E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$$

- 3) Le soufre a pour numéro atomique $Z = 16$. Écrire la configuration électronique d'un atome de soufre dans son état fondamental. Quels sont les électrons de valence et les électrons de cœur ? Combien un atome de soufre possède-t-il d'électrons célibataires ? Justifier ; énoncer la règle utilisée.
- 4) Écrire l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selon la méthode de Lewis (l'atome central est un atome de soufre). Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes de cet ion.
- 5) Déterminer la géométrie de l'ion thiosulfate par la méthode VSEPR. Comparer les longueurs de liaison S – O entre elles.
- 6) Écrire l'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ selon la méthode de Lewis, puis déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes.
Indication : cet ion est formé par l'enchaînement de 4 atomes de soufre (S – S – S – S) et les atomes de soufre aux extrémités portent chacun trois oxygènes.
- 7) Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage de I_3^- par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- 8) Déterminer la valeur de la concentration C_0 .
- 9) Proposer un montage électrique permettant de suivre ce titrage par potentiométrie. Quelles électrodes faut-il choisir ? Bien préciser la grandeur algébrique mesurée.
- 10) Donner l'allure de la courbe de titrage (grandeur potentiométrique définie à la question précédente en fonction du volume V de réactif titrant versé). Justifier qualitativement.
- 11) Calculer l'ordonnée sur la courbe précédente des points d'abscisse $V = 0$; $V = 12,0 \text{ mL}$ et $V = 13,0 \text{ mL}$ et commenter. Comment détermine-t-on expérimentalement la valeur de V_E ?

Partie II : Cinétique de réduction de l'ion triiodure par l'ion azoture

On s'intéresse dans cette partie à la réduction des ions triiodure I_3^- par les ions azoture N_3^- , en présence de sulfure de carbone, réaction notée (R) :



Constante d'équilibre de la réaction

On va tout d'abord calculer la constante d'équilibre de (R), afin de savoir s'il est plausible de supposer que la réaction (R) n'est pas renversable.

On donne pour cela les potentiels standard :

$$E^0(I_3^-/I^-) = 0,54 \text{ V} = E_1^0$$

$$E^0(N_{2(g)}/N_3^-) = -3,40 \text{ V} = E_2^0$$

- 12) Écrire les demi-équations électroniques pour chacun des deux couples.
- 13) On considère une solution aqueuse très diluée dans laquelle sont dissous, entre autres, les ions I_3^- , I^- et N_3^- , et dans laquelle barbote du gaz diazote à la pression P_{N_2} , considéré comme un gaz parfait. On suppose que la réaction (R) est à l'équilibre chimique. Par application de la formule de Nernst à chacun des couples, exprimer de deux façons différentes le potentiel que prendrait un fil de platine plongé dans une telle solution par rapport à l'ESH (électrode standard à hydrogène).
- 14) En déduire la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction (R) et commenter.

Cinétique expérimentale

On admet que la loi de vitesse de la réaction (R) peut se mettre sous la forme :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[I_3^-]^\alpha [N_3^-]^\beta$$

L'ion triiodure est brun pâle en solution aqueuse et c'est la seule espèce colorée.

On peut donc aisément suivre la réaction par spectrophotométrie.

La longueur d'onde choisie pour l'étude est de $\lambda = 450 \text{ nm}$.

On mélange les solutions de triiodure de potassium et d'azoture de sodium dans un erlenmeyer, de telle sorte que les concentrations initiales soient :

$$[I_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [N_3^-]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

On agite au moyen d'un agitateur magnétique et on ajoute une goutte de sulfure de carbone (catalyseur).

Après quelques secondes d'agitation vigoureuse, on introduit la solution dans une cuve de mesure que l'on place dans le spectrophotomètre, on déclenche le chronomètre et on relève l'absorbance A .

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

t/min	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
A	0,980	0,897	0,821	0,751	0,687	0,625	0,575	0,526	0,484	0,441	0,401

- 15) Montrer que dans les conditions où cette expérience est menée, l'exploitation des résultats conduit à déterminer l'ordre global $\alpha + \beta$ de la réaction. Établir pour cela que la vitesse peut s'écrire ici $v = k' \times [I_3^-]^{\alpha+\beta}$, où k' est une constante que l'on exprimera en fonction de k et de β .

L'utilisation d'une méthode différentielle (tracé de tangentes et exploitation non détaillée ici) conduit à penser que l'ordre de la réaction est très probablement de $\alpha + \beta = 1$.

- 16) Établir la loi de vitesse intégrée correspondant à l'ordre $\alpha + \beta = 1$ pour exprimer $[I_3^-]$ en fonction du temps.
- 17) En déduire quelle expression de l'absorbance il faut tracer en fonction du temps pour vérifier que la réaction est d'ordre $\alpha + \beta = 1$.
- 18) Effectuer cette vérification (le tracé du graphe n'est pas impératif, mais on commentera les résultats donnés par la calculatrice).
- 19) Déterminer la constante de vitesse k' .

On réalise ensuite la même expérience que précédemment, mais en choisissant les conditions initiales différemment :

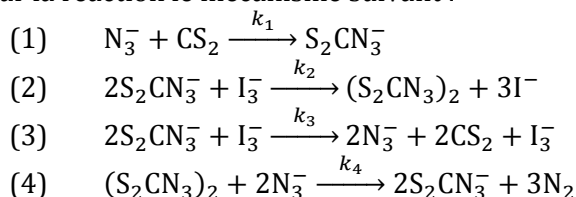
$$[I_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [N_3^-]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dans ces conditions, on s'aperçoit que l'absorbance décroît linéairement avec le temps. Après avoir atteint la valeur zéro, l'absorbance n'évolue plus.

- 20) En déduire les ordres α et β en justifiant la réponse.
- 21) En déduire, à partir de k' de la question précédente, la constante de vitesse réelle k de la réaction.

Mécanisme réactionnel

On propose pour la réaction le mécanisme suivant :



Les intermédiaires $S_2CN_3^-$ et $(S_2CN_3)_2$ sont des intermédiaires très réactifs à courte durée de vie.

- 22) Montrer qu'il s'agit d'une réaction en chaîne, en nommant les différentes étapes et en schématisant le maillon de propagation.
- 23) Établir la loi de vitesse de la réaction (si une méthode d'approximation est nécessaire, l'énoncer.)
Donner l'expression de k en fonction des constantes de vitesses k_i des différentes étapes.
- 24) Par comparaison avec les résultats expérimentaux de la partie expérimentale, choisir la bonne réponse parmi ces trois propositions en justifiant :
 - Le mécanisme proposé est faux.
 - Il est possible que le mécanisme proposé soit le bon.
 - Il est certain que le mécanisme proposé est le bon.