

# PCSI-option PSI 2009/2010

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°8

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

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

1) On suppose tout d'abord que la dissolution est totale :

	$I_{2(s)}$	+	$I^-$	$\rightleftharpoons$	$I_3^-$	
apporté	0,10		1,00			
bilan si totale	0		0,90		0,10	(quantités de matière en mol)

On obtient alors une solution dont les concentrations (on divise les quantités de matière par le volume de 1 litre) sont :

$$[I^-] = 0,90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [I_3^-] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [K^+] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On calcule alors le quotient réactionnel de cette réaction de dissolution, en supposant une trace de solide présente pour pouvoir écrire  $a_{I_{2(s)}} = 1$  :

$$Q = \frac{[I_3^-]}{[I^-]} = 0,11$$

On trouve  $Q < K$  : par conséquent, la relation de Guldberg et Waage n'est pas vérifiée ; la réaction doit évoluer dans le sens de la dissolution de davantage de solide. La dissolution de  $I_2$  se produit donc jusqu'à disparition de la dernière trace et s'arrête faute de matière. **La solution n'est pas saturée** ; la dissolution est **rigoureusement totale**.

2) L'eau est un solvant :

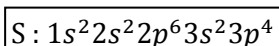
- **polaire** (moment dipolaire  $\mu = 1,9 \text{ D}$ ) : elle solvate bien les ions par interactions ion-dipôle ; il peut en outre s'établir des liaisons hydrogène avec les anions ;
- **dissociant** (constante diélectrique  $\epsilon = 80$ ), ce qui signifie qu'elle permet aux paires d'ions anion-cation de se séparer.

Dans  $KI_3$ , la liaison est de nature essentiellement ionique ; ce sel est ainsi très soluble dans l'eau sous forme d'ions  $K^+$  et  $I_3^-$ .

En revanche  $I_2$  est une molécule **apolaire** : elle n'a donc pas d'affinité particulière pour l'eau.

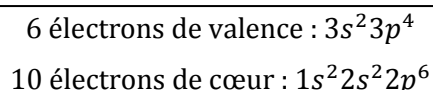
#### Titration d'une solution de lugol inconnue

3) Configuration électronique du soufre dans son état fondamental :

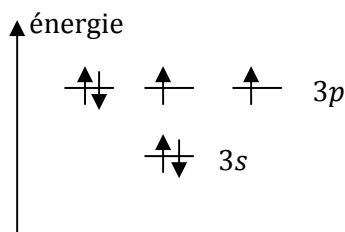


Les électrons de valence sont les électrons de nombre quantique principal le plus élevé, ici  $n = 3$  (plus d'éventuels électrons d'O.A.  $(n - 1)d$  ou  $(n - 2)f$  incomplètes, ce qui n'est pas le cas ici).

Le soufre possède :

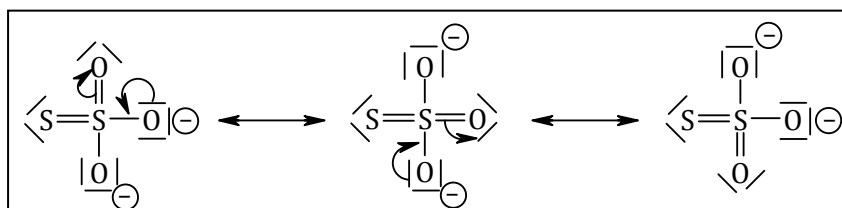


Pour déterminer le nombre d'électrons célibataires, on applique la **règle de Hund** :  
 « Lorsque plusieurs O.A. de même énergie sont disponibles, l'état le plus stable est obtenu lorsque les électrons occupent un maximum d'O.A. à spins parallèles avant de s'apparier. »  
 Ainsi, les électrons se répartissent dans les orbitales de valence selon le schéma :



Un atome de soufre isolé possède donc deux électrons célibataires.

4) L'ion thiosulfate est représenté par trois formes mésomères équivalentes :



Pour déterminer les nombres d'oxydation, on attribue les doublets des liaisons SO aux atomes d'oxygène, plus électronégatifs. Les électrons de la liaison double S = S sont répartis à égalité pour chaque atome de soufre.

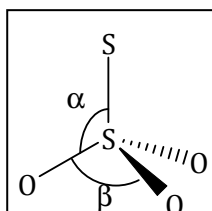
$$\begin{aligned} no(O) &= -II \\ no(S_{central}) &= +IV \\ no(S_{périphérique}) &= 0 \end{aligned}$$

5) Le type VSEPR est AX<sub>4</sub>. La géométrie est donc **tétraédrique**, avec des angles voisins de 109°.

Les angles ne sont pas exactement de 109° car il existe deux types de liaisons autour de l'atome central :

- la liaison double S = S ;
- les trois liaisons S – O, parfaitement équivalentes entre elles, car l'ion réel est l'hybride de résonance des trois formes mésomères ci-dessus.

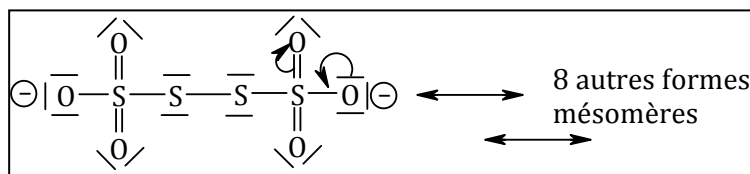
Les trois liaisons S – O sont donc rigoureusement de même longueur, et de même répulsivité en VSEPR.



Les trois angles  $\widehat{SSO}$  sont égaux entre eux ( $\alpha$ ). De même pour les trois angles  $\widehat{OSO}$  ( $\beta$ ).

La liaison double S = S étant a priori plus répulsive que la liaison S – O (intermédiaire entre simple et double), on s'attend à  $\alpha > \approx 109^\circ$  et  $\beta < \approx 109^\circ$ .

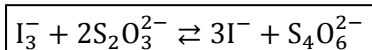
6) Ion tétrathionate :



L'attribution des électrons pour déterminer les nombres d'oxydation se fait selon la même méthode qu'au 4) et on trouve :

$$\begin{aligned} no(O) &= -II \\ no(S_{liés\ aux\ O}) &= +V \\ no(S_{centraux}) &= 0 \end{aligned}$$

7) Réaction de titrage :



8) L'équivalence est le point tel que réactifs titrant et titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage.

$$C_0 V_0 = \frac{C V_E}{2}$$

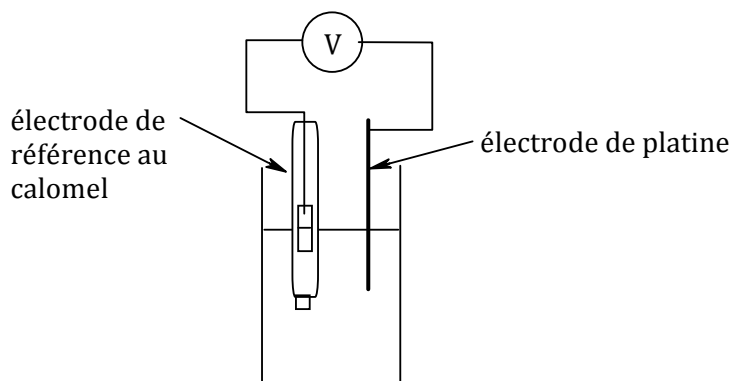
On trouve :

$$C_0 = \frac{C V_E}{2 V_0} = 0,0156 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9) Pour suivre ce titrage par potentiométrie, il faut mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans la solution :

- une électrode de platine (électrode de travail), de potentiel de Nernst  $E_{Pt}$  lié aux concentrations des divers oxydants et réducteurs en solution ;
- une électrode de référence, par exemple l'électrode de référence au calomel, de potentiel de Nernst constant, noté  $E_{ref}$ .

Le montage est le suivant, en choisissant par exemple de placer l'électrode de platine à droite :



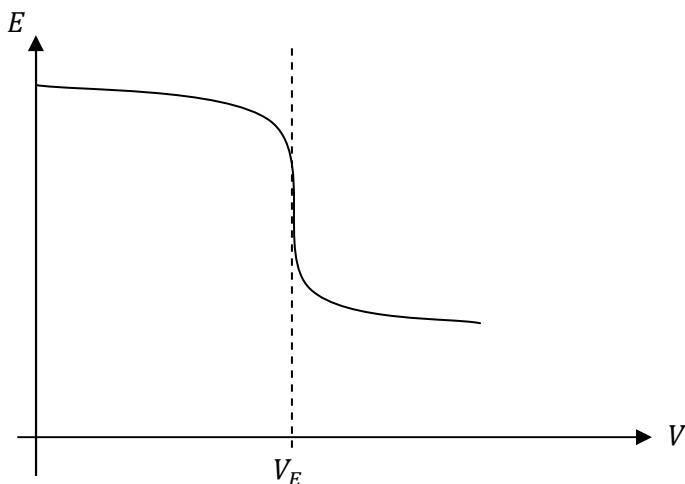
On mesure alors :

$$E = E_{Pt} - E_{ref}$$

10)  $E_{Pt}$ , donc  $E$ , décroît tout au long du titrage car on ajoute un réducteur à la burette, l'ion thiosulfate. On observe alors trois portions :

- avant l'équivalence, les ions  $I_3^-$  sont peu à peu convertis en ions  $I^-$ . Le potentiel décroît alors très lentement sur cette portion, car les concentrations des ions ne changent pas d'ordre de grandeur ;
- lorsque les ions  $I_3^-$  sont épuisés, leur concentration tend brusquement vers 0. On détecte ce changement d'ordre de grandeur par un **saut de potentiel** ;
- après l'équivalence, les ions  $S_2O_3^{2-}$  s'accumulent dans la solution. Leur concentration augmente alors peu à peu, mais sans changer d'ordre de grandeur. Le potentiel décroît à nouveau très lentement.

Allure de la courbe de titrage :



**11) Point  $V = 0$**

Les concentrations des ions sont connues :  $[I_3^-] = C_0 = 0,0156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[I^-] \approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On peut donc appliquer directement la formule de Nernst (demi-équation  $I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$ ) :

$$E_{\text{Pt}} = E^0(I_3^-/I^-) + \frac{e^0}{2} \log \frac{0,0156}{1,0^3} = +0,49 \text{ V}$$

Remarque : il faut retrancher la valeur de  $E_{\text{ref}}$  pour connaître le potentiel  $E$  affiché par le voltmètre (la valeur de  $E_{\text{ref}}$  n'étant pas rappelée dans l'énoncé pour l'électrode au calomel, on pouvait se contenter de calculer  $E_{\text{Pt}}$  dans cette question).

**Point  $V = 12,0 \text{ mL}$**

On réalise un bilan de matière, en considérant la réaction de titrage comme totale :

	$I_3^-$	+	$2S_2O_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$3I^-$	+	$S_4O_6^{2-}$	
apporté à $V = 12,0 \text{ mL}$	$C_0V_0$		$CV$		excès		0	
bilan si réaction totale	$C_0V_0 - \frac{CV}{2}$		0		excès		$\frac{CV}{2}$	(quantités de matière)

Les concentrations des espèces majoritaires sont donc a priori :

$$[I_3^-] = \frac{C_0V_0 - \frac{CV}{2}}{V_0 + V} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{\frac{CV}{2}}{V_0 + V} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[I^-] \approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (indiqué dans l'énoncé)}$$

La formule de Nernst donne alors :

$$E_{\text{Pt}} = E^0(I_3^-/I^-) + \frac{e^0}{2} \log \frac{3,8 \cdot 10^{-4}}{1,0^3} = +0,44 \text{ V}$$

Il faut valider l'hypothèse de totalité en calculant la concentration résiduelle de  $S_2O_3^{2-}$  par unicité du potentiel de Nernst (couple  $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$  ; on note  $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) :

$$E_{\text{Pt}} = +0,44 \text{ V} = E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) + \frac{e^0}{2} \log \frac{9,4 \cdot 10^{-3}}{\left(\frac{[S_2O_3^{2-}]}{c^0}\right)^2}$$

$$\Rightarrow [S_2O_3^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant celle des espèces majoritaires, ce qui valide le résultat.

Point  $V = 13,0$  mL

On réalise un bilan de matière, en considérant la réaction de titrage comme totale :

	$I_3^-$	+	$2S_2O_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$3I^-$	+	$S_4O_6^{2-}$	
apporté à $V = 13,0$ mL	$C_0V_0$		$CV$		excès		0	
bilan si réaction totale	0		$CV - 2C_0V_0$ $= C(V - V_E)$		excès		$C_0V_0$	(quantités de matière)

Les concentrations des espèces majoritaires sont donc a priori :

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{C(V - V_E)}{V_0 + V} = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[I^-] \approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (indiqué dans l'énoncé)}$$

La formule de Nernst donne alors :

$$E_{Pt} = E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) + \frac{e^0}{2} \log \frac{9,5 \cdot 10^{-3}}{(7,6 \cdot 10^{-4})^2} = +0,22 \text{ V}$$

Il faut valider l'hypothèse de totalité en calculant la concentration résiduelle de  $I_3^-$  par unicité du potentiel de Nernst :

$$E_{Pt} = +0,22 \text{ V} = E^0(I_3^-/I^-) + \frac{e^0}{2} \log \frac{([I_3^-])}{c^0}$$

$$\Rightarrow [I_3^-] = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant celle des espèces majoritaires, ce qui valide le résultat.

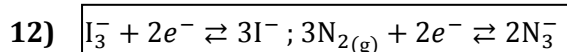
### Conclusion

On a calculé que  $E_{Pt}$  diminuait de 0,05 V entre  $V = 0$  et 12,0 mL, puis de 0,22 V entre  $V = 12,0$  mL et 13,0 mL. Ceci confirme bien l'allure de la courbe prévue à la question précédente : diminution très lente du potentiel suivie d'un saut lorsqu'on franchit  $V_E$ .

C'est en  $V = V_E$  que la variation du potentiel est la plus importante, c'est-à-dire que la dérivée  $\frac{dE}{dV}$  est maximale. Expérimentalement, on reporte les points ( $V_i; E_i$ ) du titrage dans un ordinateur, on trace la courbe  $E_i$  en fonction de  $V_i$  et on demande l'affichage de la courbe dérivée. Le maximum de cette courbe (« pic de la dérivée ») donne une valeur approchée de  $V_E$ .

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

### **Constante d'équilibre de la réaction**



13) On applique la formule de Nernst à chacun des deux couples. On trouve la même valeur car la réaction (R) est à l'équilibre.

On remplace l'activité des solutés par leur concentration divisée par la concentration unitaire ( $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  exactement) et l'activité du gaz parfait par sa pression partielle divisée par la pression standard ( $P^0 = 1 \text{ bar}$  exactement) :

$$E = E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{[I_3^-](c^0)^2}{[I^-]^3} = E_2^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{P_{N_2}^3 (c^0)^2}{[N_3^-]^2 (P^0)^3}$$

14) On utilise l'égalité précédente pour obtenir :

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{e^0}{2} \log \frac{[I^-]^3 P_{N_2}^3}{[I_3^-][N_3^-]^2 (P^0)^3}$$

On reconnaît sous le logarithme l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (R) :

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{e^0}{2} \log K$$

Finalement :

$$K = 10^{\frac{2}{e^0}(E_1^0 - E_2^0)} = 10^{+131}$$

On trouve  $K \gg 1$  : la valeur de  $K$  est tellement grande qu'on peut supposer la réaction comme quasi-totale dans le sens direct. (R) n'est quasiment pas renversable.

### Cinétique expérimentale

15) Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. En effet, on a :

$$[I_3^-]_0 = \frac{[N_3^-]_0}{2}$$

Des réactifs introduits en proportions stœchiométriques le restent à chaque instant. En effet, à tout instant ultérieur, lorsque l'avancement volumique vaut  $x$ , le bilan de matière de la réaction donne :

$$[I_3^-] = [I_3^-]_0 - x$$

$$[N_3^-] = [N_3^-]_0 - 2x = 2[I_3^-]_0 - 2x = 2([I_3^-]_0 - x) = 2[I_3^-]$$

On peut donc remplacer  $[N_3^-]$  par  $2[I_3^-]$  à tout instant, ce qui donne pour la loi de vitesse :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[I_3^-]^\alpha (2[I_3^-])^\beta$$

On trouve donc :

$$v = k' \times [I_3^-]^{\alpha+\beta} \text{ avec } k' = 2^\beta \times k$$

16) Si  $\alpha + \beta = 1$ , l'équation différentielle est :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k' \times [I_3^-]$$

... que l'on peut écrire :

$$\frac{d[I_3^-]}{[I_3^-]} = -k' \times dt$$

On intègre cette relation entre  $t = 0$  (date de déclenchement du chronomètre) et un instant  $t$  quelconque. Remarquons que la concentration  $[I_3^-]_{t=0}$  n'est pas la valeur  $[I_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , car lorsqu'on déclenche le chronomètre, la réaction a déjà commencé (pendant l'agitation et la remplissage de la cuve du spectrophotomètre).

$$\int_{[I_3^-]_{t=0}}^{[I_3^-]_t} \frac{d[I_3^-]}{[I_3^-]} = \int_0^t -k' \times dt'$$

$$\ln[I_3^-]_t - \ln[I_3^-]_{t=0} = -k't$$

$$[I_3^-]_t = [I_3^-]_{t=0} \times \exp(-k't)$$

17)  $I_3^-$  est la seule substance absorbante. En notant  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire de  $I_3^-$  à  $\lambda = 450 \text{ nm}$  et  $\ell$  la longueur optique de la cuve de mesure, la loi de Beer-Lambert permet d'exprimer l'absorbance :

$$A_t = \epsilon \ell [I_3^-]_t$$

À l'instant  $t = 0$  :

$$A_{t=0} = \epsilon \ell [I_3^-]_{t=0}$$

Donc en multipliant les deux termes de la relation établie à la question précédente par  $\epsilon \ell$ , on trouve la loi temporelle vérifiée par l'absorbance :

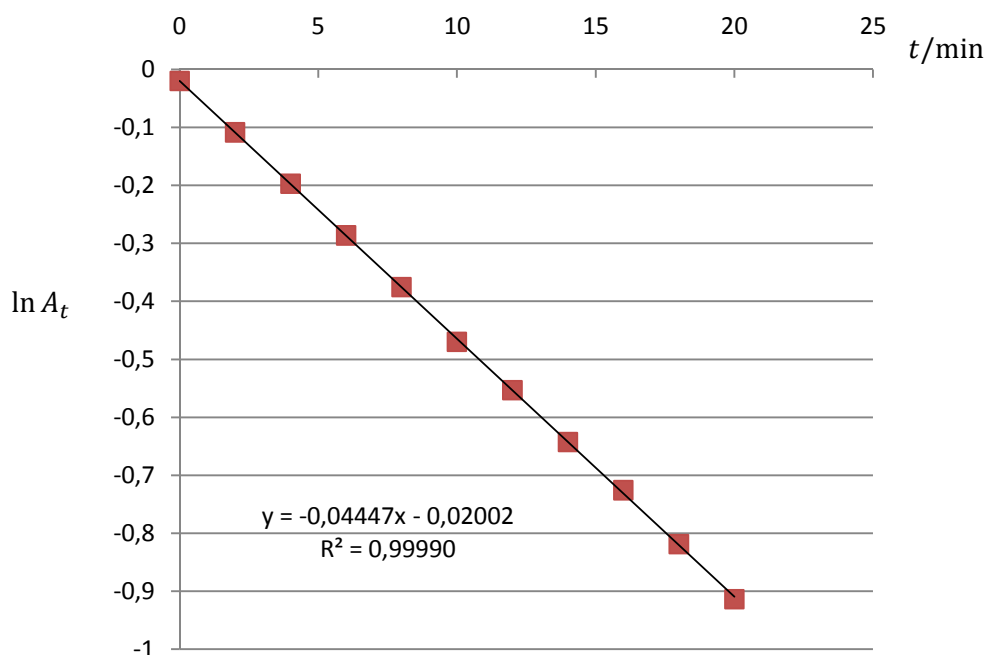
$$A_t = A_{t=0} \times \exp(-k't)$$

Cette loi se linéarise en passant au logarithme :

$$\ln A_t = \ln A_{t=0} - k't$$

Pour vérifier que cette loi est vérifiée, il faut tracer la courbe de  $\ln A_t$  en fonction du temps et vérifier si les points sont alignés.

18) On trace le graphe précédent :



**ln A<sub>t</sub> en fonction du temps**

On constate que les points semblent très bien alignés, sans courbure apparente. L'excellent coefficient de corrélation de la régression linéaire,  $R^2 = 0,99990$ , très proche de 1, confirme cette impression.

La linéarité de  $\ln A_t = f(t)$  est vérifiée : la réaction est bien d'ordre  $\alpha + \beta = 1$ .

19) La droite  $\ln A_t = f(t)$  a théoriquement pour expression  $\ln A_t = \ln A_{t=0} - k't$ . Par identification avec l'équation de la droite fournie par la régression linéaire, on trouve :

$$k' = 0,044 \text{ min}^{-1}$$

20) Dans les conditions choisies pour cette deuxième expérience, la concentration initiale de  $N_3^-$  est 50 fois plus grande que celle de  $I_3^-$ . Par conséquent, la concentration  $[N_3^-]$  ne pourra varier relativement que très faiblement. On peut alors la considérer comme constante :  $[N_3^-]_t \approx [N_3^-]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Il y a **dégénérescence de l'ordre**. La loi de vitesse devient :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[I_3^-]^\alpha ([N_3^-]_0)^\beta = k_{app}[I_3^-]^\alpha$$

... où  $k_{app} = k([N_3^-]_0)^\beta$  est la constante de vitesse apparente.

On constate alors expérimentalement que l'absorbance, donc la concentration  $[I_3^-]$  qui lui est proportionnelle, décroît linéairement avec le temps. **Ceci est caractéristique d'un ordre  $\alpha = 0$ .** En

effet, dans ce cas, la loi de vitesse est  $v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k_{app}$ , qui s'intègre immédiatement en  $[I_3^-]_t = [I_3^-]_0 - k_{app}t$ .

Comme  $\alpha = 0$  et que  $\alpha + \beta = 1$ , alors on en déduit que  $\beta = 1$ .

Les ordres partiels sont  $\alpha = 0$  et  $\beta = 1$ .

21) On avait établi :  $k' = 2^\beta \times k$ . Comme on sait maintenant que  $\beta = 1$ , on trouve :

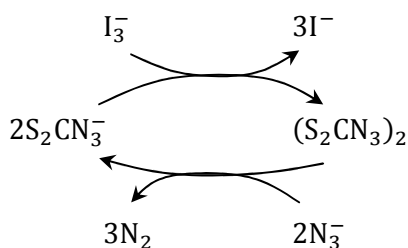
$$k = \frac{k'}{2} = 0,022 \text{ min}^{-1}$$

### Mécanisme réactionnel

22) L'étape (1) crée le centre actif  $S_2CN_3^-$  à partir de molécules stables. C'est une étape d'**initiation** ou d'**amorçage**.

Les étapes (2) et (4) consomment et régénèrent tour à tour les centres actifs  $S_2CN_3^-$  et  $(S_2CN_3)_2$ . Ce sont des étapes auto-entretenues permettant de retrouver le bilan de la réaction : étapes de **propagation**.

On schématise le maillon de chaîne :



L'étape (3) détruit le centre actif  $(S_2CN_3)_2$  pour donner des molécules stables. C'est une étape de **terminaison**, ou de **rupture de chaîne**.

23) On exprime la loi de vitesse à partir du mécanisme :

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = -(-v_2 - v_3 + v_3) = v_2$$

Dans un mécanisme, les ordres sont égaux aux molécularités, on peut donc écrire :

$$v = k_2[S_2CN_3^-]^2[I_3^-]$$

Il faut maintenant exprimer la concentration de l'intermédiaire  $S_2CN_3^-$ . Pour cela, on applique **l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)**, ou approximation de Bodenstein : à partir d'une durée appelée temps d'induction, courte devant les temps caractéristiques de la réaction, on peut considérer que les intermédiaires très réactifs  $S_2CN_3^-$  et  $(S_2CN_3)_2$  ont une concentration restant très faible par rapport à toutes les autres, et sont donc produits et consommés sensiblement à la même vitesse.

Ainsi :

$$\frac{d[S_2CN_3^-]}{dt} = v_1 - 2v_2 - 2v_3 + 2v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 + 2v_4 \approx 2v_2 + 2v_3$$

$$\frac{d[(S_2CN_3)_2]}{dt} = v_2 - v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_2 \approx v_4$$

On déduit des deux égalités précédentes :  $v_1 = 2v_3$ , soit :

$$k_1[N_3^-][CS_2] = 2k_3[S_2CN_3^-]^2[I_3^-]$$

$$[S_2CN_3^-]^2[I_3^-] = \frac{k_1}{2k_3}[N_3^-][CS_2]$$

... que l'on injecte dans l'expression de la vitesse :

$$v = k_2[S_2CN_3^-]^2[I_3^-] = \frac{k_1k_2}{2k_3}[N_3^-][CS_2]$$

La concentration de  $CS_2$  étant constante (catalyseur), on trouve finalement :

$$v = k[N_3^-], \text{ avec } k = \frac{k_1k_2}{2k_3}[CS_2]$$

**24)** La loi de vitesse précédente confirme un ordre  $\beta = 1$  pour  $N_3^-$  et  $\alpha = 0$  pour  $I_3^-$ . Ce mécanisme rend donc bien compte des résultats expérimentaux. Il est donc **possible** que ce soit le mécanisme de la réaction. Ce n'est pas certain car d'autres mécanismes pourraient aussi permettre de retrouver la loi de vitesse expérimentale.

Des études complémentaires sont nécessaires, notamment pour détecter expérimentalement les intermédiaires réactionnels, par exemple par spectroscopie.