

PCSI-option PC 2009/2010

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°8

Partie « chimie inorganique »

Partie I : Obtention de l'ion triiodure à partir du diiode

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.

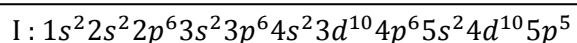
Dans KI_3 , la liaison est de nature essentiellement ionique ; ce sel est ainsi très soluble dans l'eau sous forme d'ions K^+ et I_3^- .

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

L'ion triiodure I_3^-

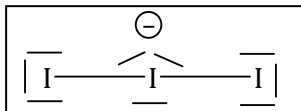
3) L'iode est un halogène : il appartient donc à la colonne n°17 du tableau périodique, la 5^{ème} du bloc *p*. Sa configuration électronique se termine donc par p^5 .

On écrit la configuration électronique en suivant la règle de Klechkowski, jusqu'à rencontrer p^5 , et de telle sorte que le nombre quantique principal le plus élevé soit $n_{max} = 5$, car l'iode est dans la 5^{ème} période :



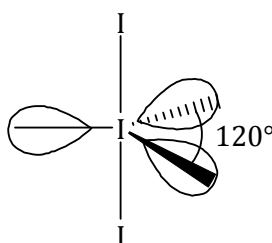
Les électrons de valence sont les électrons des orbitales atomiques (OA) de nombre quantique principal le plus élevé $n = 5$, soit les électrons $5s^2 5p^5$ car toutes les OA de n inférieur sont remplies. L'iode, comme tous les halogènes, a **sept électrons de valence**.

4) La seule forme mésomère à écrire, compatible avec une géométrie linéaire (voir question suivante), est :

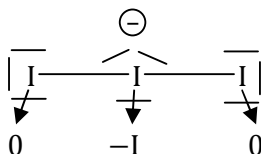


5) Le type VSEPR est AX_2E_3 . La géométrie dérive donc de la bipyramide à base triangulaire, dont trois sommets sont occupés par des doublets non liants.

Les doublets non liants sont plus répulsifs que les doublets liants. Ils se placent donc préférentiellement dans le plan équatorial, afin qu'ils soient placés à 120° les uns des autres (un positionnement en axial entraînerait des répulsions entre doublets non liants à 90°).



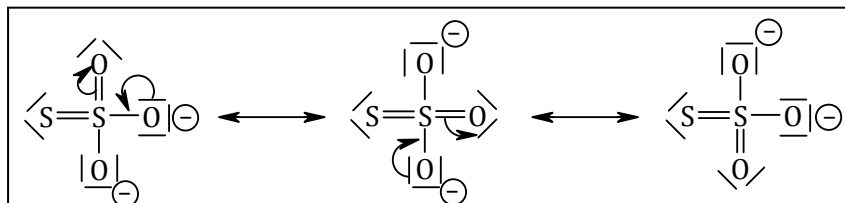
6) Chaque doublet liant étant entre deux atomes identiques, on attribue formellement un électron à chacun des atomes. Dans le cas de cet ion, le décompte est donc le même que pour les charges formelles :



L'ion triiodure correspond bien à l'association d'une molécule de diiode (deux atomes de nombre d'oxydation zéro) et d'un ion iodure (de n.o. -1).

Partie II : Dosage d'une solution de triiodure

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

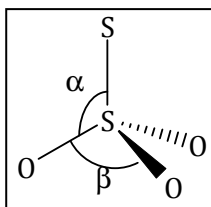


8) Le type VSEPR est AX_4 . La géométrie est donc **tétraédrique**, avec des angles voisins de 109° .

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.

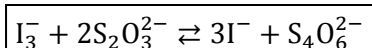
Les trois liaisons $S - O$ sont donc rigoureusement de même longueur et de même répulsivité en VSEPR.



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

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 $\beta < \approx 109^\circ$.

9) Réaction de titrage :



10) L'ion triiodure est d'un brun-jaune très pâle, très difficile à distinguer quand on s'approche de l'équivalence. L'empois d'amidon forme avec I_3^- un complexe noir violacé d'absorbance très élevée. La solution est donc noir violacé tant qu'il reste des ions I_3^- , c'est-à-dire avant l'équivalence.

À l'équivalence, les ions I_3^- sont brusquement épuisés. La solution devient donc incolore.

On détecte donc la fin de la réaction de titrage par le brusque changement de couleur :
noir violacé \rightarrow incolore

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

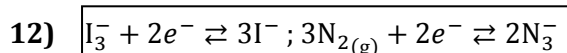
$$C_0 V_0 = \frac{C V_E}{2}$$

On trouve :

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

Partie III : 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 le 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 ϵ le coefficient d'absorption molaire de I_3^- à $\lambda = 450 \text{ nm}$ et ℓ 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 :

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

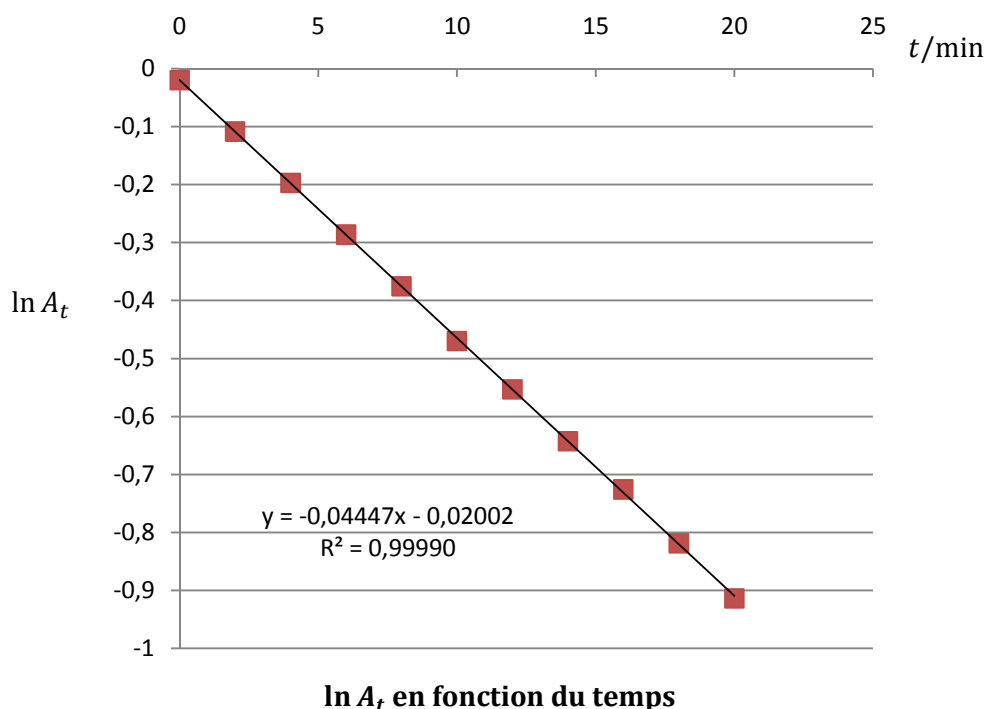
Cette loi se linéarise en passant au logarithme :

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

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 :



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 :

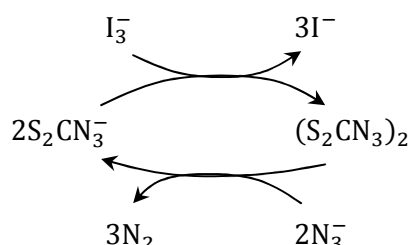
$$k = \frac{k'}{2} = 0,022 \text{ min}^{-1}$$

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 :

$$v = k_2[S_2CN_3^-]^2[I_3^-] = \frac{k_1 k_2}{2k_3}[N_3^-][CS_2]$$

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

$$v = k[N_3^-], \text{ avec } k = \frac{k_1 k_2}{2k_3}[CS_2]$$

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.