

Un Devoir Maison vise à s'entraîner, sans la contrainte du temps limité.

Il permet donc de travailler, en plus du contenu en jeu, la rédaction et la présentation...

## Le diiode sous toutes les coutures

En 1811, le salpêtrier Courtais observe des fumées violettes lors de la calcination du goémon en Bretagne. C'est Gay-Lussac, en 1813, qui donnera son nom à ce nouvel élément : iode, du grec *iodos* signifiant violet. L'élément iode est présent en très faible quantité dans l'eau de mer (environ  $50 \mu\text{g}$  par litre). Pendant longtemps, il fut extrait des algues qui concentrent cet élément dans leurs tissus.

### Données :

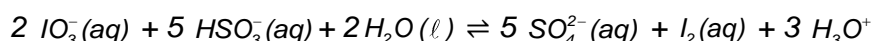
Le diiode de formule  $\text{I}_2$  se présente sous la forme d'un solide gris-violet à l'éclat métallique. L'ion iodure de formule  $\text{I}^-$  est incolore en solution. Le diiode est très peu soluble dans l'eau. En présence d'ions iodure, il est sous forme d'ions triiodure, de formule  $\text{I}_3^-$ , solubles dans l'eau et de couleur brune. La solution ainsi obtenue est brune. Par souci de simplification, on notera, dans tous les cas, le diiode en solution  $\text{I}_2(\text{aq})$ .

Couples oxydant/réducteur :  $\text{IO}_3^-(\text{aq}) / \text{I}_2(\text{aq})$  ,  $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$  ,  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-(\text{aq})$  ,  
 $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{SO}_2(\text{aq})$  ,  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$  ,  $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$

Couples acide/base :  $\text{HI}(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$  ,  $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) / \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) / \text{HSO}_4^-(\text{aq})$   
 $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  ,  $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$ .

### A. Une réaction pour fabriquer du diiode

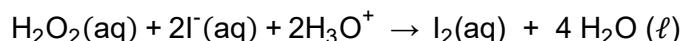
Actuellement, le procédé le plus courant de fabrication du diiode se fait à partir du nitrate du Chili. Ce nitrate naturel est utilisé pour obtenir des engrais. Lors de la préparation des engrais, des eaux de rinçage sont recueillies. Ces eaux contiennent des ions iodate  $\text{IO}_3^-$  qu'on fait réagir avec les ions hydrogénosulfite  $\text{HSO}_3^-$ . La transformation peut être modélisée par l'équation suivante :



1. Indiquer si la réaction de synthèse du diiode est une réaction acide-base ou une réaction d'oxydoréduction ? Justifier en précisant les 2 couples en jeu puis en identifiant le rôle de chacun des réactifs.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette transformation.
3. Justifier qu'une baisse du pH du mélange (par exemple par l'ajout d'un acide) conduit à faire évoluer la transformation dans le sens indirect.

### B. Étude cinétique d'une autre réaction produisant du diiode.

On désire étudier l'évolution temporelle de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) supposée totale, par suivi spectrophotométrique. L'équation de la réaction modélisant la transformation étudiée est :



On dispose des solutions suivantes, toutes incolores :

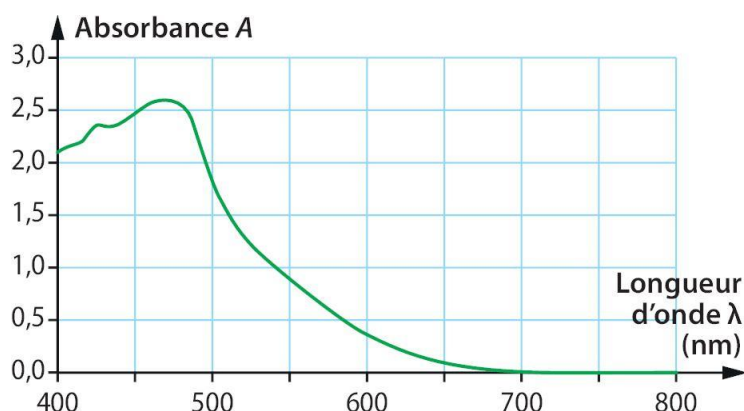
$\text{S}_A$  : solution d'acide sulfurique dont la concentration en ions oxonium est  $C_A = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$\text{S}_B$  : solution d'iodure de potassium dont la concentration en ions iodure est  $C_B = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$\text{S}_C$  : solution de peroxyde d'hydrogène dont la concentration est  $C_C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour suivre l'évolution de la concentration en diiode au cours de la transformation, on mesure l'absorbance de la solution à la longueur d'onde  $475 \text{ nm}$ . Le spectre d'absorption d'une solution de diiode est donné ci-contre.

1. Justifier que la mesure de l'absorbance au cours du temps permet de suivre l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps.



On réalise deux expériences.

## 2. Première expérience

On mélange un volume  $V_A = 30,0$  mL de la solution  $S_A$  avec un volume  $V_B = 60,0$  mL de la solution  $S_B$ . À l'instant de date  $t = 0$  s, on déclenche le chronomètre et on ajoute un volume  $V_C = 10,0$  mL de solution  $S_C$ . On homogénéise rapidement et on verse quelques millilitres du mélange dans une cuve qu'on place dans un spectrophotomètre. On obtient la courbe donnée **figure 1 de l'annexe**.

2.1. Indiquer en justifiant si l'état final est atteint à  $t = 1200$  s.

2.2. Définir le temps de demi-réaction puis déterminer graphiquement la valeur du temps de demi-réaction à l'aide de la **figure 1 de l'annexe**.

2.3. Définir la vitesse volumique d'apparition du diiode et préciser son unité.

2.4. Comparer, sans les calculer, les vitesses volumiques aux instants  $t_1 = 200$  s et  $t_2 = 800$  s. On pourra faire apparaître des éléments de la méthode sur la **figure 1 de l'annexe**.

## 3. Deuxième expérience

On renouvelle l'expérience en introduisant 30,0 mL de solution  $S_A$ , 30,0 mL de solution  $S_B$ , 10,0 mL de solution  $S_C$  et 30,0 mL d'eau distillée. Le réactif limitant n'a pas changé par rapport à la première expérience.

3.1. Indiquer ce qui est modifié dans cette expérience par rapport à l'expérience 1.

3.2. Comparer en justifiant le temps de demi-réaction pour cette expérience et celui pour l'expérience 1.

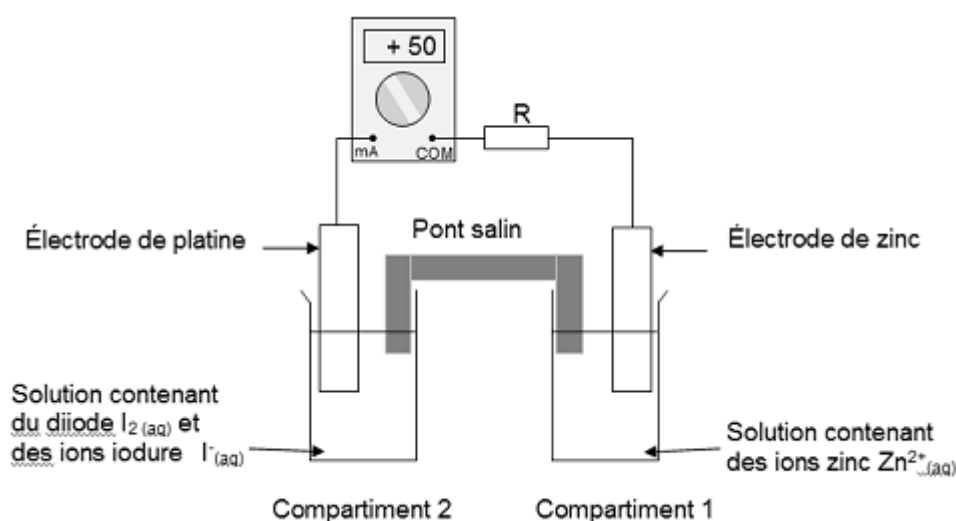
3.3. Sur le graphique donné **figure 1 de l'annexe**, tracer l'allure de la courbe représentant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

## C. Une pile utilisant du diiode

La pile étudiée est une pile diiode - zinc. Elle est composée de deux demi-piles reliées par un pont salin, papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de potassium ( $K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ).

La première demi-pile (compartiment 1) est constituée d'une lame de zinc plongeant dans 100 mL de solution contenant des ions zinc à la concentration molaire  $[Zn^{2+}]_i = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La seconde demi-pile (compartiment 2) est constituée d'une lame de platine plongeant dans 100 mL d'une solution brune contenant du diiode de concentration molaire  $[I_2]_{(aq)} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et des ions iodure de concentration molaire  $[I^-]_i = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'électrode de platine ne subit aucune transformation chimique lorsque la pile fonctionne. Cette électrode de platine constitue le pôle positif de la pile. On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série comme indiqué sur le schéma ci-dessous.



### Données :

- Constante de Faraday  $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- La charge électrique  $Q$  circulant dans une section de circuit traversé par un courant électrique d'intensité  $I$  pendant une durée  $\Delta t$  est donnée par la relation :  $Q = I \cdot \Delta t$

## 1. Réalisation de la pile

1.1. Sur la **figure 2 de l'annexe** à rendre avec la copie, indiquer le sens conventionnel du courant et le sens des électrons lorsque la pile délivre un courant électrique.

1.2. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes et préciser la nature de ces réactions (oxydation ou réduction).

1.3. En déduire l'équation de réaction globale modélisant le fonctionnement de la pile.

1.4. Préciser le déplacement des ions dans les solutions et dans le pont salin en complétant la **figure 2 de l'annexe**.

## 2. Quantité d'électricité mise en jeu dans cette pile et durée de fonctionnement

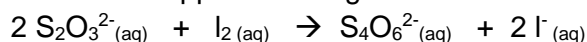
On fait fonctionner la pile pendant une durée  $\Delta t$ , on souhaite déterminer la quantité d'électricité qui a été mise en jeu jusqu'à cet état final, sans aller jusqu'à l'usure de la pile.

Pour déterminer la quantité de matière de diiode ayant été consommée pendant le fonctionnement de la pile, on dose le diiode restant dans le compartiment 2 de la pile avec une solution incolore de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $C_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On précise que la seule espèce colorée mise en jeu est le diiode de couleur brune, restant dans le compartiment 2.

Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est  $V_E = 14,7 \text{ mL}$ .

L'équation de la réaction support du titrage est :



2.1. Définir l'équivalence d'un titrage.

2.2. Indiquer comment on peut ici repérer l'équivalence.

2.3. Compléter de façon littérale le tableau d'avancement de **l'annexe**. On note  $x_E$  l'avancement final du mélange correspondant à l'état d'équivalence et  $n_{\text{rest}}(I_2)$  la valeur de la quantité de matière de diiode restant dans le compartiment 2 avant le dosage.

2.4. En déduire la valeur de la quantité de matière de diiode restant dans le compartiment 2 avant le dosage  $n_{\text{rest}}(I_2)$ .

2.5. Montrer que la quantité de matière  $n_{\text{cons}}(I_2)$  de diiode consommé pendant  $\Delta t$  vaut  $8,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

2.6. Exprimer la quantité de matière d'électrons échangée, notée  $n_e$ , en justifiant la réponse.

2.7. Calculer la quantité d'électricité  $Q$  fournie par la pile pendant la durée  $\Delta t$ .

2.8. En supposant que l'intensité du courant électrique reste constante à 50 mA pendant toute la durée  $\Delta t$ , en déduire une estimation de la durée de fonctionnement  $\Delta t$ .

# ANNEXE à rendre avec le copie

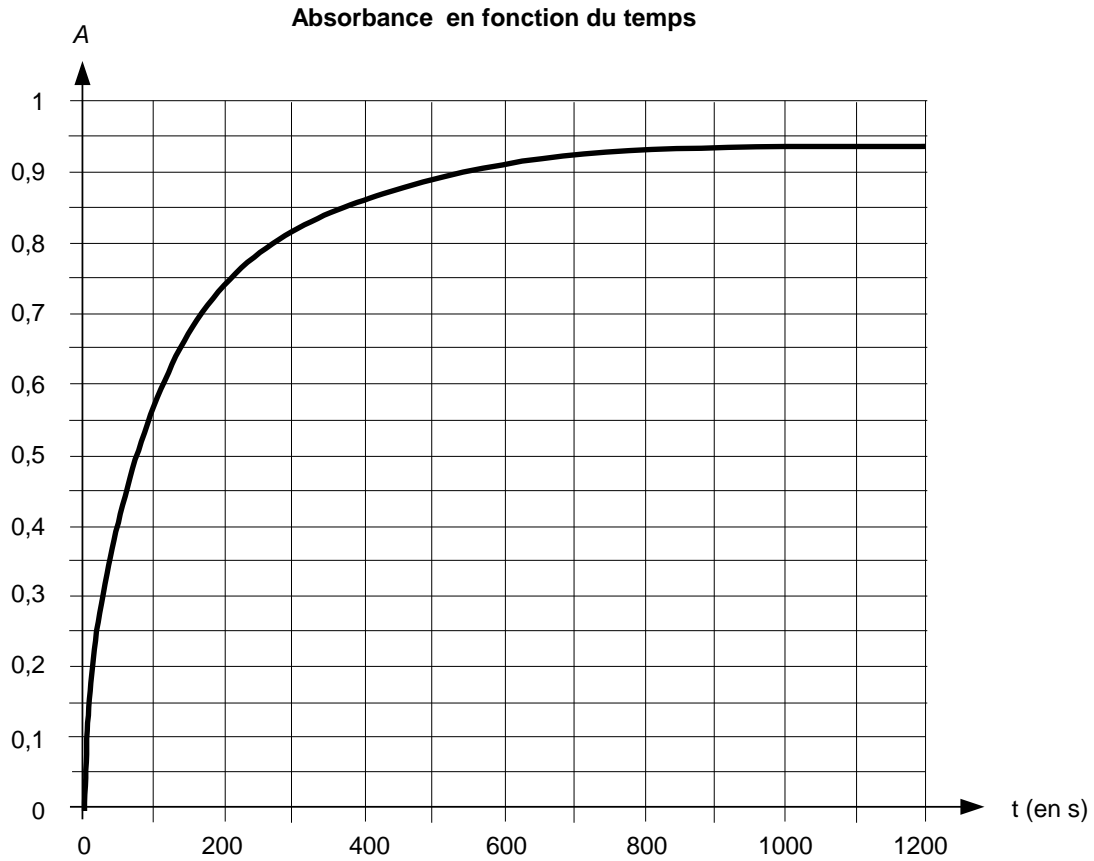


Figure 1

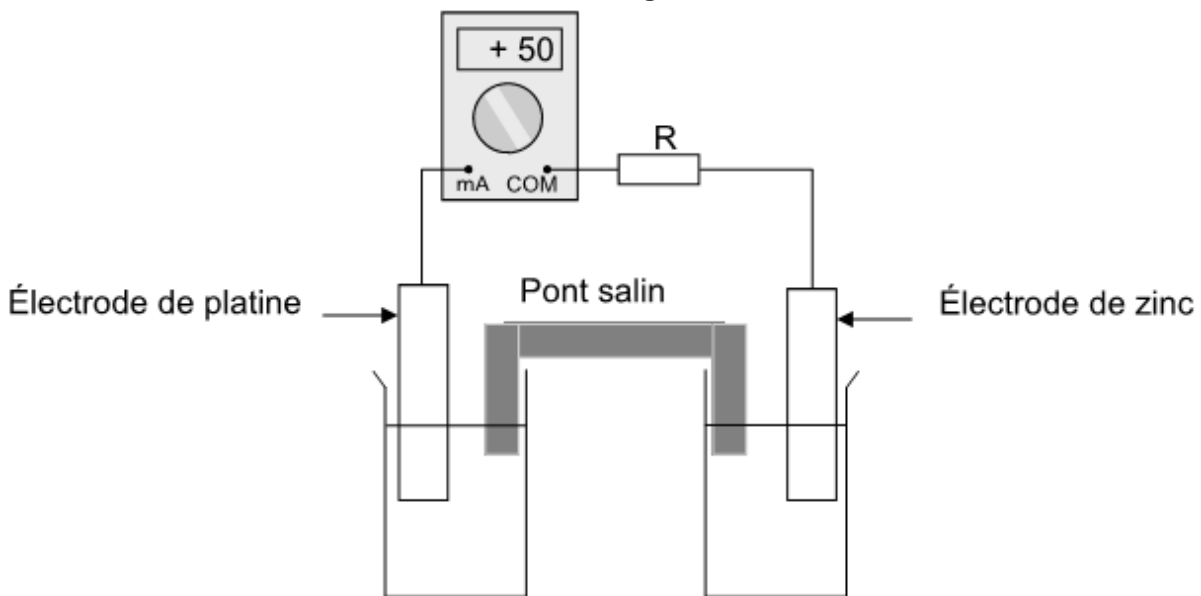


Figure 2

Équation de réaction		$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0				<del> </del>
Etat à l'équivalence	$x_E$				<del> </del>