

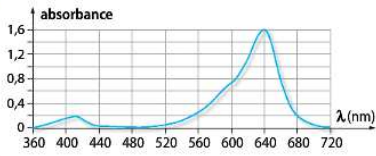


# TD Chapitre 08 : Suivi d'une transformation chimique

## 16 Un colorant de sirop de menthe

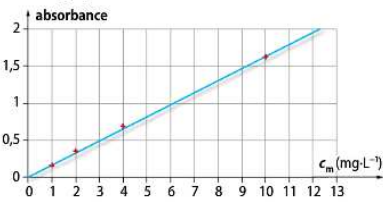
Le sirop de menthe contient du colorant bleu, le bleu patenté V, que l'on veut doser par étalonnage.

1. Le spectre d'absorption du bleu patenté est le suivant :



À quelle longueur d'onde faut-il se placer pour réaliser les mesures ?

2. On prépare alors une échelle de teintes et on mesure l'absorbance de chacune des solutions. Les valeurs sont reportées sur le graphe ci-dessous.



Comment se nomme la courbe obtenue ?

3. Le sirop de menthe étant trop concentré, on le dilue 10 fois. L'absorbance du sirop dilué  $A_d$  vaut 1,06.

a. En s'aidant de la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration massique  $c_m$  en colorant bleu du sirop dilué.

b. En déduire la concentration massique  $c'_m$  en bleu patenté V du sirop de menthe.

4. La dose maximale admissible de bleu patenté V ingérable par un être humain est de 2,50 mg par kg de masse corporelle et par jour. Quel volume maximal de sirop à la menthe un adolescent de 65 kg peut-il ingérer par jour ?

16 1. Il faut se placer à  $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ .

2. La courbe obtenue est une courbe d'étalonnage.

3. a. À 640 nm, l'absorbance du sirop dilué est de 1,06, sa concentration en bleu patenté est donc :  $c'_m = 6,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

b. La concentration en bleu patenté dans le sirop est donc :  $c_m = 10 \times 6,5 = 65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

4. Un adolescent de 65 kg peut ingérer  $65 \times 2,5 = 162,5 \text{ mg}$  (on garde les chiffres significatifs intermédiaires) de bleu patenté V, ce qui correspond à  $162,5/65 = 2,5 \text{ L}$  de sirop. Il est donc hautement improbable de dépasser la dose maximale admissible !

## 20 ★ Dosage d'un comprimé de fer

1. On souhaite vérifier la teneur en ions fer (II) d'un médicament en comprimés. La notice indique la composition d'un comprimé : « 80,0 mg d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  »

À partir d'une solution S d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) de concentration massique  $c_m = 20,0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , on prépare cinq solutions de 50,0 mL, diluées avec de l'eau distillée. Les volumes de solution S diluée sont indiqués dans le tableau ci-dessous. On mesure ensuite l'absorbance A de chaque solution obtenue.

Solution	1	2	3	4	5	6
Volume de solution S (mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0	12,5
Absorbance	1,80	1,60	1,45	1,25	1,05	0,90

a. Indiquer la verrerie utilisée pour préparer la solution 1.  
b. Calculer la concentration massique  $c_1$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) de la solution 1.

c. Tracer le graphique représentant l'absorbance A en fonction de la concentration massique  $c_m$  et donner la relation numérique qui existe entre ces deux grandeurs, en précisant les unités.

2. On introduit un comprimé dans une fiole de 1 000 mL, on complète avec de l'eau distillée et on homogénéise. On note  $S_0$  la solution obtenue. On réalise ensuite un mélange contenant 5,00 mL de solution puis on mesure son absorbance A :

Volume de solution $S_0$ (mL)	5,00
Volume total (mL)	50,0
Absorbance	1,35

a. En utilisant le graphe ou la relation établie à la question 1.c., déterminer la concentration massique  $c'_m$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) dans le mélange.

b. En déduire la valeur  $c''_m$  de la concentration massique en ion  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) dans la solution  $S_0$ .

c. Calculer la masse d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) contenue dans un comprimé et préciser l'écart relatif :

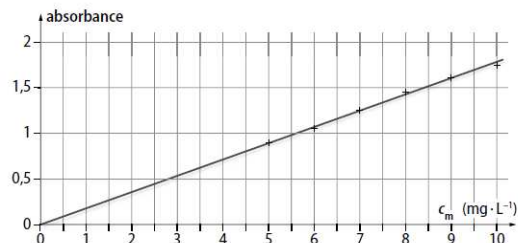
$$\frac{\text{valeur indiquée} - \text{valeur expérimentale}}{\text{valeur indiquée}}$$

entre le résultat expérimental et l'indication du fabricant.

20 1. a. Pour réaliser la solution 1, il faut un bécher pour contenir la solution S, une burette graduée ou une pipette jaugée de 25,0 mL pour prélever et verser la solution S, ainsi qu'une fiole jaugée de 50,0 mL.

b. La solution 1 est obtenue par dilution de la solution S. Au cours de la dilution, la masse de fer ne change pas. On a donc :  $c_m \cdot V = c_1 \cdot V_1$ . Soit :  $c_1 = (c_m \cdot V)/V_1 = 20,0 \times 10^{-3} \times 25,0/50,0 = 10,0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c. Le graphe représentant A en fonction de  $c_m$  a l'allure suivante :



Le coefficient directeur de cette droite vaut :  $1,8/10 = 0,18 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ . On a donc  $A = 0,18c$ , avec c en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2. a. On a  $c'_m = A/0,18 = 1,35/0,18 = 7,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  dans le mélange.

b. Le mélange, de volume noté  $V_m$ , a été obtenu par dilution de la solution  $S_0$ . La masse d'ions fer ne changeant pas, on a :  $c'_m \cdot V_0 = c''_m \cdot V_T$ . Donc  $c''_m = c'_m \cdot V_T/V_0 = (7,5 \times 50,0)/5,00 = 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $S_0$ .

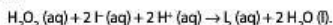
c. Le comprimé a été dissous dans un litre de solution. Un comprimé contient donc 75 mg d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . L'écart relatif vaut  $(80 - 75)/80 = 6,3 \%$ .



**21** ★ ★ Suivi d'une transformation chimique

On se propose d'étudier la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique.

L'équation de la réaction qui modélise cette transformation s'écrit :



La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par spectrophotométrie, méthode qui consiste à mesurer l'absorbance  $A$  de la solution, grandeur proportionnelle à la concentration en diiode.

1. Le spectre d'absorption du diiode est donné à l'exercice 11.

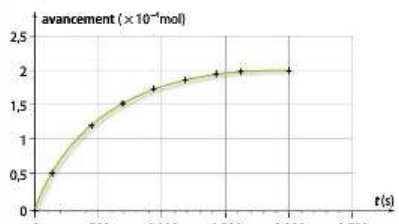
- a. Interpréter la couleur de la solution de diiode.
- b. À quelle longueur d'onde faut-il régler le spectrophotomètre pour obtenir le maximum de précision sur les mesures ?

2. À la date  $t = 0$  s, on mélange un volume  $V_1 = 20,0$  mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $c_1 = 0,10$  mol · L<sup>-1</sup> acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, un volume  $V_2 = 2,0$  mL d'eau oxygénée de concentration molaire  $c_2 = 0,10$  mol · L<sup>-1</sup> et un volume  $V_3 = 8,0$  mL d'eau.

On remplit une cuve spectrophotométrique, et on relève les valeurs de l'absorbance au cours du temps. On détermine alors, grâce à la loi de Beer-Lambert, la concentration molaire  $c(\text{I}_2)$  du diiode formé au cours du temps :

$t$ (s)	0	126	434	682	930	1 178	1 420
$c(\text{I}_2)$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53

- a. Le mélange initial est-il stœchiométrique ?
  - b. Établir le tableau descriptif de l'évolution du système.
  - c. Établir la relation entre  $c(\text{I}_2)$  et l'avancement  $x$  de la transformation.
  - d. Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée.
3. La courbe suivante représente les variations de l'avancement  $x$  de la transformation en fonction du temps.



Donner la composition du mélange réactionnel pour  $t = 300$  s.

**EN ROUTE VERS LA TERMINALE**

- 1. a. Le maximum d'absorption du diiode se situe à 430 nm, ce qui correspond à la couleur bleue. Or, la couleur complémentaire du bleu est le jaune. Le diiode apparaît donc jaune en solution aqueuse.
- b. Pour avoir le maximum de précision sur les mesures, il faut se placer à  $\lambda_{\text{max}} = 430$  nm.

2. On a :  $n_i(\text{I}^-) = c_1 \cdot V_1 = 0,10 \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3}$  mol  
 et  $n_i(\text{H}_2\text{O}_2) = c_2 \cdot V_2 = 0,10 \times 2,0 \times 10^{-3} = 0,20 \times 10^{-3}$  mol.

Les réactifs sont en proportions stœchiométriques si  $n_i(\text{I}^-)/2 = n_i(\text{H}_2\text{O}_2)$ , ce qui n'est pas le cas ici.

b.

		$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$+ 2\text{I}^-(\text{aq})$	$+ 2\text{H}^+(\text{aq}) =$	$\text{I}_2(\text{aq})$	$+ 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
État	Avancement	Quantités de matière				
initial	0	$n_i(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n_i(\text{I}^-)$	excès	0	excès
en cours	$x$	$n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - x$	$n_i(\text{I}^-) - 2x$	excès	$x$	excès
final	$x_{\text{max}}$	$n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - x_{\text{max}}$	$n_i(\text{I}^-) - 2x_{\text{max}}$	excès	$x_{\text{max}}$	excès

c. À chaque instant, on a  $c(\text{I}_2(\text{aq})) = n(\text{I}_2)/V_{\text{solution}} = x/(V_1 + V_2 + V_3)$ .

d.  $n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - x = 0$  équivaut à  $x = 0,20 \times 10^{-3}$  mol et  $n_i(\text{I}^-) - 2x = 0$  équivaut à  $x = 1,0 \times 10^{-3}$  mol.

On a donc  $x_{\text{max}} = 0,20 \times 10^{-3}$  mol. Lorsque la transformation est terminée, on doit avoir :

$$c(\text{I}_2(\text{aq})) = x_{\text{max}} / (V_1 + V_2 + V_3) = 0,20 \times 10^{-3} / (20,0 \times 10^{-3} + 2,0 \times 10^{-3} + 8,0 \times 10^{-3}) = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. D'après le graphique, pour  $t = 300$  s, on a environ  $x = 0,9 \times 10^{-4}$  mol.

On a :  $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{t=300\text{s}} = n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - x_{t=300\text{s}} = 0,20 \times 10^{-3} - 0,9 \times 10^{-4} = 1,1 \times 10^{-4}$  mol.

$n(\text{I}^-)_{t=300\text{s}} = n_i(\text{I}^-) - 2x_{t=300\text{s}} = 2,0 \times 10^{-3} - 2 \times 0,9 \times 10^{-4} = 1,8 \times 10^{-3}$  mol.

$n(\text{I}_2)_{t=300\text{s}} = x_{t=300\text{s}} = 0,9 \times 10^{-4}$  mol.



## Exercices CH 08

1. Du plomb solide en excès réagit avec  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions argent  $\text{Ag}^+$  pour produire des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et de l'argent solide  $\text{Ag}$ .
  - 1.1. Ecrire l'équation-bilan de la transformation.
  - 1.2. Effectuer un bilan de matière sachant que la transformation est totale.
  
2. On réalise la transformation suivante :
 
$$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Hlac} \text{ ----} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{Lac}^-$$
 Les quantités de matière initiales sont  $n_0(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,275$  mol et  $n_0(\text{HLac}) = 0,050$  mol
  - 2.1. Déterminer le réactif limitant.
  - 2.2. Effectuer un bilan de matière sachant que la transformation est totale.
  
3. Le composé  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $n_1 = 0,01$  mol) réagit avec  $\text{I}^-$  ( $n_2 = 0,01$  mol) en milieu acide. Les couples d'oxydoréduction intervenant sont  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$  et  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  3.1. Ecrire l'équation-bilan de la transformation.
  - 3.2. Déterminer le réactif limitant.
  - 3.2. Effectuer un bilan de matière sachant que la transformation est totale.
  
4. Le composé  $\text{Fe}^{2+}$  ( $n_1 = 0,05$  mol) réagit avec  $\text{MnO}_4^-$  ( $n_2 = 0,01$  mol) en milieu acide. Les couples d'oxydoréduction intervenant sont  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 
  - 4.1. Ecrire l'équation-bilan de la transformation.
  - 4.2. Déterminer le réactif limitant.
  - 4.2. Effectuer un bilan de matière sachant que la transformation est totale.
  
5. 10 mL de composé  $\text{Pb}^{2+}$  ( $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) réagit avec de l'étain en excès  $\text{Sn}$ . Les couples d'oxydoréduction intervenant sont  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(\text{s})$  et  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$ 
  - 5.1. Ecrire l'équation-bilan de la transformation.
  - 5.2. Déterminer les concentrations finales des différentes entités.
  
6. 10 mL de composé  $\text{Fe}^{2+}$  ( $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) réagit avec 10 mL de diode  $\text{I}_2$ . Les couples d'oxydoréduction intervenant sont  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  et  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 
  - 6.1. Ecrire l'équation-bilan de la transformation.
  - 6.2. Déterminer les concentrations finales des différentes entités.



## RAPPELS DE SECONDE

### Quantité de matière et masse

<u>Apprendre</u>	<u>Vérifier ses connaissances</u>
<p><b><u>Masse molaire</u></b> La masse molaire est la masse d'une mole d'une espèce chimique. Unité :</p> <p><b><u>Quantité de matière</u></b></p>	<p>1) Calculer la masse molaire des espèces chimiques suivantes : acide ascorbique <math>C_6H_8O_6</math> caféine <math>C_4H_{10}O_2N_4</math></p> <p>2) Calculer la quantité de matière contenue dans 10g d'acide ascorbique</p> <p>3) Calculer la masse de <math>2,0 \cdot 10^{-2}</math> mol d'eau</p>

### Quantité de matière et liquide

<u>Apprendre</u>	<u>Vérifier ses connaissances</u>
<p><b><u>Densité</u></b></p> <p><b><u>Masse volumique</u></b></p>	<p>Densités : Acide acétique <math>d = 1,05</math> Menthol <math>d = 0,89</math></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Calculer la masse de 1,5 L de menthol</li> <li>Calculer la quantité de matière contenue dans 2 L d'acide acétique</li> </ol>

### Concentration

<u>Apprendre</u>	<u>Vérifier ses connaissances</u>
<p><b><u>Concentration</u></b> La concentration molaire est la quantité de matière d'un composé présent dans 1.0 L de solvant.</p> <p><b><u>Conversion d'unité de volume</u></b></p>	<p>On dispose d'une solution de saccharose de concentration <math>c = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}</math></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Quelle est la quantité de matière contenue dans 150 mL de solution ?</li> <li>Quel volume faut-il prélever pour disposer de 0,3 mol de saccharose ?</li> </ol>



### Application : la dissolution

On veut préparer 100,0 mL d'une solution de sulfate de cuivre  $\{ \text{Cu}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-} \}$  de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Quelle masse de cristal  $\text{CuSO}_4$  faut-il peser pour préparer cette solution ?

On veut préparer 100,0 mL d'une solution d'éthane-1,2-diol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Quel volume d'éthane-1,2-diol pur ( qui est liquide ) faut-il prélever pour préparer cette solution ?

Donnée : densité de l'éthane-1,2-diol  $d = 1,1$

### Application : la dilution

1. On prépare différentes solutions à partir d'une solution mère  $S_0$  de concentration 0,01 mol/L. Pour cela on introduit dans des tubes à essais identiques un volume  $V_i$  de solution mère et on complète à 10 mL avec de l'eau distillée. Compléter le tableau suivant :

	$S_1$	$S_2$
$V_i$ (mL)	...	...
volume eau (mL)	....	.....
concentration mol / L	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$

2. On mélange 750 mL de solution de chlorure de cuivre  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  de concentration en soluté apporté  $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et 250 mL de solution de chlorure de sodium de concentration en soluté apporté  $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le mélange obtenu est homogène, aucun précipité n'apparaît. Déterminer les concentrations molaires effectives des ions en solutions.

### Autres applications

**Ecrire l'équation de précipitation dans les deux cas suivants :**

- En solution aqueuse, les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  donnent avec les ions phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  un précipité.
- En solution aqueuse, les ions fer  $\text{Fe}^{3+}$  donnent avec les ions chlorures  $\text{Cl}^{-}$  un précipité.

**Ecrire l'équation de dissolution dans les trois cas suivants :**

- Une solution aqueuse saturée d'hydroxyde de calcium contient 0,185 g de soluté pour 100 mL de solution.
- L'hydroxyde de baryum et du chlorure de sodium se dissolvent dans l'eau.
- Le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  se dissout dans l'eau.
- Écrivez les équations de dissolution des composés solides suivants. Nitrate de potassium ; Chlorure de calcium ; phosphate de potassium ; sulfate de sodium ; chlorure d'aluminium

### **Formules chimiques**

7. On donne les ions suivants:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ecrire les formules et les noms de tous les produits chimiques formés à partir des ions précédents.



**Nomenclature des ions, atomes et molécules (rappel de troisième)**

Nom de l'entité	Symbole de l'entité
Proton	
Ion hydroxyde	
Ion chlorure	
Ion sodium	
Ion zinc	
Ion cuivre	
Ion aluminium	
Ion fer II	
Ion fer III	
Ion calcium	
Ion barylium	
Ion sulfate	
Ion nitrate	
Ion oxalate	
Fer	
Cuivre	
Zinc	



<b>Aluminium</b>	
<b>Eau</b>	
<b>Dioxyde de carbone</b>	
<b>Dioxygène</b>	
<b>Diazote</b>	
<b>Méthane</b>	
<b>Ion thiosulfate</b>	
<b>Ion peroxodisulfate</b>	
<b>Ion ammonium</b>	
<b>Ammoniac</b>	
<b>Ion iodure</b>	
<b>Diode</b>	
<b>Acide éthanoïque</b>	
<b>Dihydrogène</b>	



## ÉTAT FINAL D'UN SYSTÈME CHIMIQUE : ÉTUDE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE ET TITRAGE (6,5 points)

Les ions iodure ( $I^-$ ) réagissent avec les ions peroxydisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ).

L'équation associée à la réaction s'écrit :  $2I_{(aq)}^- + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$  (1)

En présence d'ions iodure, le diiode se transforme en ions triiodure ( $I_3^-$ ) de couleur brune.

Pour simplifier l'écriture, on raisonnera à partir de l'équation (1) sans tenir compte de la formation des ions triiodure.

A un instant pris pour origine des dates ( $t = 0$  min), on réalise un mélange réactionnel S à partir d'un volume  $V_1 = 10,0$  mL de solution aqueuse d'iodure de potassium ( $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $c_1 = 5,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> et d'un volume  $V_2 = 10,0$  mL de solution aqueuse de peroxydisulfate de sodium ( $2Na^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $c_2 = 5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

### 1. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique.

On souhaite étudier la formation du diiode au cours du temps par spectrophotométrie.

Un prélèvement du mélange réactionnel S est introduit rapidement dans la cuve d'un spectrophotomètre dont la longueur d'onde est réglée sur une valeur adaptée à l'absorption par le diiode. On admettra que le diiode est la seule espèce colorée présente dans le mélange et qu'au cours de l'expérience la température de la solution reste constante.

Les résultats des mesures d'absorbance en fonction du temps sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

t (min)	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	50	60	90
A	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74	0,77	0,79	0,81	0,82

**1.1.** La spectrophotométrie est une méthode non destructive pour suivre l'évolution d'un système chimique. Proposer une autre méthode de suivi cinétique non destructive.

**1.2.** La mesure de l'absorbance A de solutions aqueuses de diiode de différentes concentrations molaires c montre que A est proportionnelle à c. On détermine le coefficient de proportionnalité k à partir du couple de valeurs ( $c = 5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $A = 1,70$ ).

**1.2.1.** Montrer que la valeur du coefficient de proportionnalité k vaut  $3,4 \times 10^2$  et préciser son unité.

**1.2.2.** Montrer, que pour que le mélange réactionnel S réalisé au début de l'étude, la quantité de matière de diiode formé à l'instant t s'exprime sous la forme :  $n_{I_2}(t) = \frac{A(t)}{k} (V_1 + V_2)$

**1.2.3.** Calculer la quantité de matière de diiode formé à l'instant de date  $t = 90$  min.

On note x l'avancement de la réaction à l'instant de date t. a cet instant, la quantité de diiode formé est égale à x.

En utilisant les valeurs expérimentales et la relation donnée à la question 1.2.3., on obtient la courbe

traduisant l'évolution de x en fonction du temps ; cette courbe est représentée sur l'ANNEXE

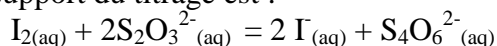




## 2. titrage du diiode formé après 90 minutes de réaction.

On veut vérifier par un titrage la quantité de matière de diiode formé à l'instant de date  $t = 90$  min. Pour cela, à cet instant, on introduit dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée un échantillon de volume  $V = 5,0$  mL du mélange réactionnel S. A l'aide d'une solution étalon de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $c' = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , on titre le diiode présent dans l'échantillon en présence d'un indicateur de fin de réaction. L'équivalence est atteinte pour un volume  $V'_E = 9,2$  mL.

L'équation associée à la réaction support du titrage est :



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

**2.2.** Définir l'équivalence du titrage.

**2.3.** Exploitation du titrage.

**2.3.1.** En exploitant le résultat du titrage, exprimer littéralement en fonction de  $c'$  et de  $V'_E$  la quantité de matière de diiode formé, à l'instant de date  $t = 90$  min, dans le mélange réactionnel décrit au début de l'exercice.

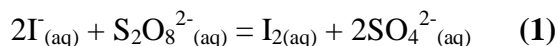
Le candidat s'il le souhaite, pourra compléter et exploiter le tableau d'avancement figurant sur l'ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE.

**2.3.2.** Calculer la valeur de cette quantité de diiode formé.

**2.3.3.** Cette valeur est-elle compatible avec celle trouvée au 1.2.3. ?  
Aucun calcul d'écart relatif n'est demandé.

## 3. Étude théorique et bilan comparatif.

**3.1.** L'équation (1) associée à la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est rappelée ci-dessous :



Les couples mis en jeu sont  $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} / \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$

A partir des demi-équations retrouver l'équation (1) associée à la réaction.

**3.2.** La transformation chimique est supposée totale.

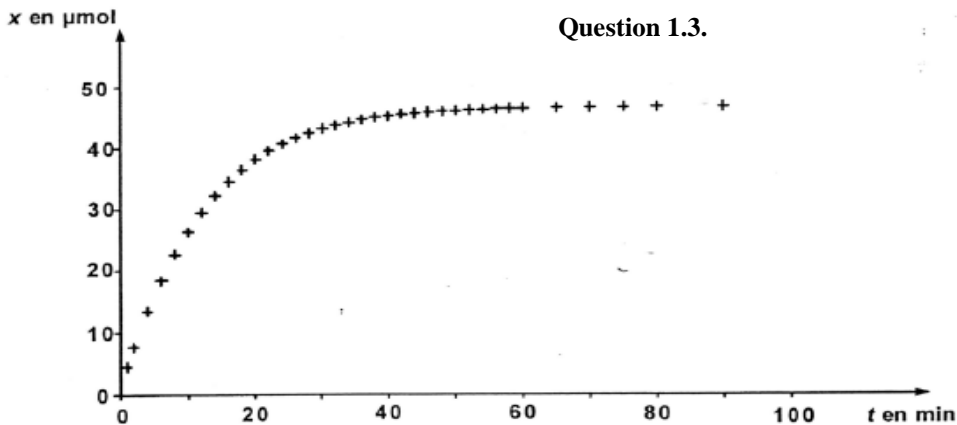
**3.2.1.** En utilisant les données concernant le mélange réactionnel S, à l'instant  $t = 0$  s, défini en introduction de l'exercice, compléter le tableau d'avancement figurant sur l'ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE.

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

**3.3.** On appelle écart relatif d'une valeur expérimentale  $n_{\text{exp}}(\text{I}_2)$  par rapport à la valeur théorique

attendue  $n_{\text{th}}(\text{I}_2)$  le rapport : 
$$\frac{|n_{\text{exp}}(\text{I}_2) - n_{\text{th}}(\text{I}_2)|}{n_{\text{th}}(\text{I}_2)}$$

Comparer les résultats expérimentaux (questions 1.2.3. et 2.3.2.) au résultat théorique de la question 3.2.2. Commenter.



**Question 2.3.**

Relation stœchiométrique		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-(aq)} = 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial					
Au cours de la transformation					
A l'équivalence					

**Question 3.2.**

Relation stœchiométrique		$2I_{(aq)}^- + S_2O_8^{2-(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial					
Au cours de la transformation					



État final attendu	$x_{max}$				
--------------------	-----------	--	--	--	--

**ÉTAT FINAL D'UN SYSTÈME CHIMIQUE : ÉTUDE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE ET TITRAGE (4 points)**

**1. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique.**

1.1. (0,25) On peut effectuer un suivi cinétique par différentes techniques non destructives (qui n'affectent pas le milieu réactionnel):

- mesure de pression
- mesure de conductance G ou conductivité  $\sigma$
- mesure de volume gazeux

1.2.1. (0,25) A est proportionnelle à c, donc  $A = k \cdot c$  soit  $k = \frac{A}{c}$

(0,25) Avec le couple de valeurs proposé  $k = \frac{1,70}{5,0 \times 10^{-3}} = 3,4 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.2.2. Le mélange réactionnel absorbe de la lumière à cause de la présence du diiode. L'absorbance est proportionnelle à la

concentration en diiode notée c. On a donc  $c = \frac{A}{k}$

(0,25)  $n_{I_2}(t) = c \cdot V$  avec V volume du mélange réactionnel =  $V_1 + V_2$

(0,25) on retrouve bien  $n_{I_2}(t) = \frac{A(t)}{k} (V_1 + V_2)$

1.2.3. (0,25) Pour  $t = 90 \text{ min}$ , on lit dans le tableau  $A = 0,79$ .

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

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

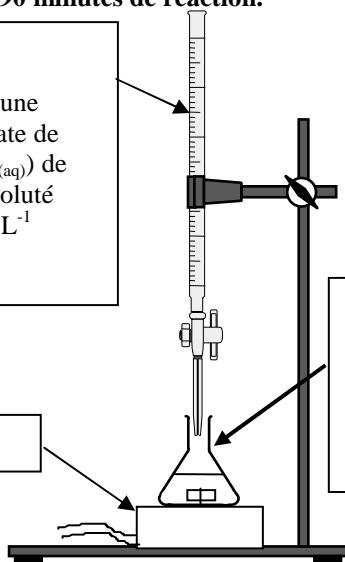
**2. Titrage du diiode formé après 90 minutes de réaction.**

2.1.

(0,5)

burette graduée contenant une solution étalon de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $c' = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

agitateur magnétique



erlenmeyer contenant:  
- de l'eau glacée  
- le mélange réactionnel S de volume  $V = 5,0 \text{ mL}$ .  
- quelques gouttes d'indicateur de fin de réaction

2.2. (0,25) Pour  $V < V'_E$ , les ions thiosulfate sont en défaut et le diiode est en excès.

A l'équivalence les réactifs sont totalement consommés, ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Pour  $V > V'_E$ , les ions thiosulfate sont en excès, tandis que le diiode ayant disparu est le réactif limitant.

A l'équivalence, il y a un changement de réactif limitant.

2.3.1. (0,5)

1<sup>ère</sup> méthode: sans tableau d'avancement

A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques donc



$$n_{I_2} (5\text{mL}) = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \text{ versé} \quad \text{soit } n_{I_2} (5\text{mL}) = \frac{c' \cdot V'_E}{2}$$

Le mélange réactionnel a un volume  $V_1 + V_2 = 20,0 \text{ mL}$ , donc  $n_{I_2} (90) = 4 n_{I_2} (5\text{mL})$

soit  $n_{I_2} (90) = 2c' \cdot V'_E$  quantité de matière de diiode formé au bout de 90 minutes dans le mélange réactionnel.

2<sup>ème</sup> méthode: à l'aide du tableau d'avancement

Annexe 2 (Facultatif)

Relation stœchiométrique		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}(aq)$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	$x = 0$	$n_{I_2} (5\text{mL})$	$n_2 = c' \cdot V'_E$	0	0
Au cours de la transformation	$x$	$n_{I_2} - x$	$n_2 - 2x$ $c' \cdot V'_E - 2x$	$2x$	$x$
A l'équivalence	$x_{equiv}$	$n_{I_2} - x_{equiv} = 0$	$c' \cdot V'_E - 2x_{equiv} = 0$	$2x_{equiv}$	$x_{equiv}$

D'après le tableau, on a  $c' \cdot V'_E - 2x_{equiv} = 0$  soit  $x_{equiv} = \frac{c' \cdot V'_E}{2}$

et  $n_{I_2} - x_{equiv} = 0$  soit  $n_{I_2} (5\text{mL}) = x_{equiv}$

donc  $n_{I_2} (5\text{mL}) = \frac{c' \cdot V'_E}{2}$

Le mélange réactionnel a un volume  $V_1 + V_2 = 20,0 \text{ mL}$ , donc  $n_{I_2} (90) = 4 \times n_{I_2} (5\text{mL})$

soit  $n_{I_2} (90) = 2c' \cdot V'_E$  quantité de matière de diiode formé au bout de 90 minutes dans le mélange réactionnel.

**2.3.2. (0,25)**  $n_{I_2} (90) = 2 \times 2,5 \times 10^{-3} \times 9,2 \times 10^{-3}$

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

**2.3.3. (0,25)** Oui la valeur calculée est compatible avec celle du 1.2.3. puisque les deux méthodes conduisent effectivement au même résultat.

### 3. Étude théorique et bilan comparatif.

**3.1. (0,25)**  $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$  oxydation des ions iodure  $2I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2e^-$   
 $S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq)$  réduction des ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- = 2SO_4^{2-}(aq)$

3.2.1. (0,5) Relation stœchiométrique		$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}(aq) = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}(aq)$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	$x = 0$	$c_1 \cdot V_1$	$c_2 \cdot V_2$	0	0
Au cours de la transformation	$x$	$c_1 \cdot V_1 - 2x$	$c_2 \cdot V_2 - x$	$x$	$2x$
État final attendu	$x_{max}$	$c_1 \cdot V_1 - 2x_{max}$	$c_2 \cdot V_2 - x_{max}$	$x_{max}$	$2x_{max}$

**3.2.2. (0,25)** Si  $I^-$  est le réactif limitant alors  $c_1 \cdot V_1 - 2x_{max} = 0$

soit  $x_{max} = \frac{c_1 \cdot V_1}{2} = \frac{5,0 \times 10^{-1} \times 10,0 \times 10^{-3}}{2}$   $x_{max} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Si  $S_2O_8^{2-}(aq)$  est le réactif limitant alors  $c_2 \cdot V_2 - x_{max} = 0$

soit  $x_{max} = c_2 \cdot V_2 = 5,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3}$   
 $x_{max} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

**(0,25)** Le réactif limitant est celui qui conduit à l'avancement maximal le plus faible, il s'agit donc de  $S_2O_8^{2-}(aq)$  et  $x_{max} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ .

**(0,25)** D'après le tableau  $n_{I_2} = x_{max} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$  quantité maximale de diiode

**3.3. (0,25)** Dans la question 1.2.3., la spectrophotométrie nous a permis de trouver  $n_{I_2} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Dans la question 2.3.2, le titrage nous a conduit à la même valeur.

En théorie, si la transformation est totale, on aurait pu obtenir  $n_{I_2} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ .

On peut calculer l'écart relatif entre ces deux valeurs:  $\frac{|n_{exp}(I_2) - n_{th}(I_2)|}{n_{th}(I_2)} = \frac{|4,6 - 5,0|}{5,0} = 0,080$

**(0,25)** Soit un écart relatif de 8 % .



(0,25) Deux hypothèses sont possibles:

- soit à  $t = 90$  min, la transformation lente n'était pas terminée.
- soit la transformation totale a eu le temps de se terminer mais des erreurs expérimentales lors du titrage (erreur sur la détermination de  $V'_E$ ) ou lors du suivi spectrophotométrique ont été commises. (erreurs peu importantes puisque 8% d'écart seulement)