

Devoir surveillé de chimie n°6

Année scolaire
2023/2024

Classes de PCSI 1,2,3
option PSI

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante de Nernst à 298 K : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
- Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:
F : 19,0 I : 126,9

Le diode en solution aqueuse

I) Questions sur le diode et ses solutions

La colonne des halogènes

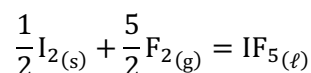
La famille des halogènes est constituée, dans l'ordre croissant de numéro atomique, des quatre éléments suivants : le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I).

Un cinquième halogène, l'astate (At), est hautement radioactif et n'existe qu'à l'état de traces sur Terre.

- 1) Rappeler le numéro de la colonne des halogènes dans la classification périodique.
- 2) L'iode étant le quatrième halogène, déterminer quelle est sa configuration électronique. En déduire son numéro atomique.
- 3) Les halogènes sont-ils des métaux ou des non-métaux ? Justifier en représentant un tableau périodique simplifié et en y localisant approximativement les métaux et les non-métaux.
- 4) Quelles entités microscopiques trouve-t-on dans les corps simples halogènes et pourquoi les atomes s'associent-ils ainsi ?
- 5) Dans les conditions usuelles de température et de pression (à 20°C sous 1 bar), le difluor et le dichlore sont gazeux, le dibrome est liquide et le diiode est solide. Interpréter ces différences.

Molécule interhalogénée

Les halogènes peuvent s'associer entre eux pour donner des composés moléculaires interhalogénés comme, par exemple, le pentafluorure d'iode, composé de formule IF_5 . C'est un liquide jaune pâle dense préparé pour la première fois par Henri Moissan en 1891 en faisant brûler de l'iode solide dans du difluor gazeux. L'équation de la réaction est la suivante :

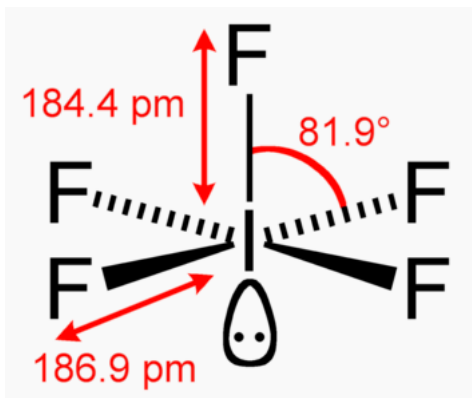


La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ \approx 10^{+130}$ à 298 K.

Dans une enceinte inattaquable, de volume constant $V = 10,0$ L, on introduit $n_0 = 0,100$ mol de difluor gazeux, et on ajoute une masse $m_0 = 3,0$ g de diiode en cristaux. La réaction découverte par Henri Moissan se produit alors, très vive, puis on laisse le système revenir progressivement à la température ambiante de 298 K.

On admettra que le volume des corps condensés est négligeable devant le volume V de l'enceinte.

- 6) Décrire le système dans l'enceinte dans l'état final : masses de liquide IF_5 formé, masse de diiode restant, pression en difluor.
- 7) Écrire la structure de Lewis du composé IF_5 formé, et en déduire le type AX_pE_q auquel il se rattache en théorie VSEPR. Commenter alors la géométrie réelle de la molécule, décrite sur le schéma ci-dessous. On précise que la structure de référence AX_6 de la VSEPR est l'octaèdre régulier, où tous les angles $\widehat{\text{XAX}}$ mesurent 90° .



- 8) La molécule IF_5 est-elle polaire ? Si oui, dessiner l'orientation de son vecteur moment dipolaire.

Partage du diiode entre deux solvants




- 9) Le diiode est-il, selon vous, plus soluble dans l'eau ou dans le cyclohexane ? Interpréter au moyen de vos connaissances sur les forces intermoléculaires.

Afin de vérifier et de quantifier la prévision précédente, on souhaite mesurer la constante de partage P de l'iode entre l'eau et le cyclohexane. On rappelle que la constante de partage est définie comme étant la constante d'équilibre de la réaction d'extraction : $I_{2(\text{aq})} = I_{2(\text{cyclohexane})}$.

On dispose de la verrerie courante du laboratoire, d'un spectrophotomètre, de diiode, de cyclohexane et d'une pissette contenant une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$.

Les fiches de sécurité du diiode et du cyclohexane sont fournies à page suivante.

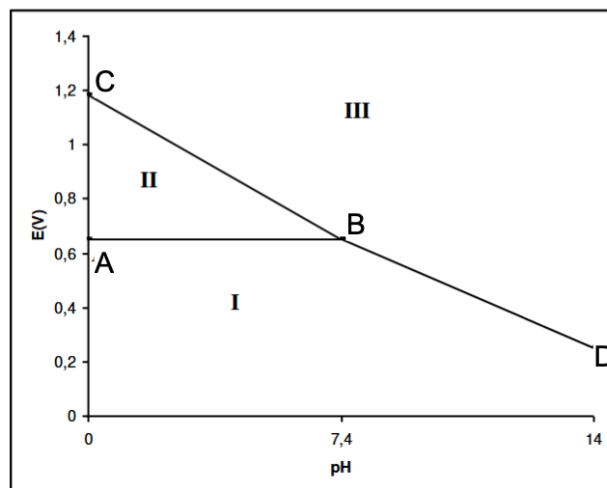
- 10) Quel est l'intérêt de disposer d'une pissette contenant une solution de thiosulfate de sodium quand on manipule du diiode ?
- 11) Rédiger un protocole expérimental permettant de mesurer cette constante de partage (y compris les règles de sécurité à respecter et le mode d'élimination des espèces chimiques en fin d'expérience).
- 12) Un groupe de huit étudiants met en œuvre un protocole de détermination de la constante de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane. Les différents résultats obtenus sont les suivants : 88,6 ; 93,6 ; 95,1 ; 91,6 ; 87,9 ; 94,0 ; 87,0 ; 91,2. En déduire la meilleure valeur de la constante de partage, assortie de son incertitude-type, que l'on peut obtenir à partir de ce travail de groupe. Cette valeur confirme-t-elle la prévision sur la solubilité effectuée à la question 9 ?
- 13) Un autre groupe a trouvé, dans les mêmes conditions, le résultat suivant : $P = 89,66 \pm 0,93$. Les résultats fournis par ces deux groupes sont-ils compatibles ?

diiode	cyclohexane 
<div style="text-align: center;">  <p>Attention</p> <p>H312, H332, H400, P273, P302, P352, [-]</p> <p>H312 : Nocif par contact cutané</p> <p>H332 : Nocif par inhalation</p> <p>H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p>P273 : Éviter le rejet dans l'environnement.</p> <p>P302 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU :</p> <p>P352 : Laver abondamment à l'eau et au savon.</p> </div>	<div style="text-align: center;">  <p>Danger</p> <p>H225, H304, H315, H336, H410, [-]</p> <p>H225 : Liquide et vapeurs très inflammables</p> <p>H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires</p> <p>H315 : Provoque une irritation cutanée</p> <p>H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges</p> <p>H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme</p> </div>

Espèces stables de l'élément iode en solution aqueuse

La figure ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH de l'élément iode en solution aqueuse.

Les espèces prise en compte sont les solutés : $I_{2(aq)}$, IO_3^- et I^- .



Les frontières de prédominance ont été tracées avec la convention « égalité en espèces », en considérant que, à chaque frontière, les deux solutés sont à la même concentration, égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 14) Déterminer le nombre d'oxydation de l'iode dans chacun des solutés, puis associer chaque domaine I, II et III au soluté qui lui correspond.
- 15) Déterminer la valeur du potentiel standard E°_1 du couple $I_{2(aq)}/I^-$ à partir d'un point bien choisi sur le graphe.
- 16) Retrouver de manière théorique la valeur du coefficient directeur du segment BC et celle du segment BD.

II) Dosage du glucose contenu dans une boisson en utilisant le diiode

Le glucose est un sucre très soluble dans l'eau, de formule $C_6H_{12}O_6$.

Dans les boissons destinées aux sportifs, il s'agit souvent du seul sucre présent car, contrairement au saccharose et au fructose, ce sucre est immédiatement utilisable par l'organisme pour fournir aux muscles l'apport énergétique immédiat dont ils ont besoin.

On se propose dans cette partie d'étudier un protocole de dosage d'une boisson isotonique contenant une concentration C_0 de glucose à déterminer.

Lors de ce protocole, le glucose est oxydé en ions gluconate $C_6H_{11}O_7^-$, en utilisant un excès d'ions iodate IO_3^- , provenant eux-mêmes d'un excès de diiode. Le surplus de diiode est ensuite titré par une solution étalonée de thiosulfate de potassium $K_2(S_2O_3)$, en utilisant l'empois d'amidon comme indicateur coloré.

On rappelle que le diiode est d'une couleur jaune brunâtre en solution aqueuse et que l'empois d'amidon forme un complexe de couleur bleue intense avec le diiode. Les solutés I^- et IO_3^- sont incolores.

On se référera au diagramme potentiel-pH de l'iode fourni dans la partie précédente pour analyser ce titrage.

Mode opératoire

Opération 1 : on verse un volume V_1 de solution de diiode de concentration connue C_1 dans un erlenmeyer.

Opération 2 : on ajoute quelques pastilles de soude, jusqu'à décoloration.

Opération 3 : on dilue la boisson isotonique exactement d'un facteur 10 en utilisant une fiole jaugée. On verse un volume V_2 de cette solution diluée dans l'erlenmeyer précédent. On laisse agir 20 minutes.

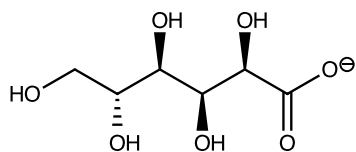
Opération 4 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution reprend alors une couleur jaune brunâtre.

Opération 5 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

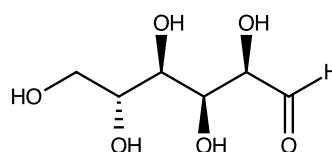
Opération 6 : on dose alors le contenu de l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de potassium ($2K^+ ; S_2O_3^{2-}$) de concentration connue C_3 . On note $V_{\text{éq}}$ le volume de thiosulfate versé à l'équivalence,

- 1) Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'opération 2. Comment nomme-t-on ce type de réaction chimique ?

On donne les formules topologiques du glucose et de l'ion gluconate :



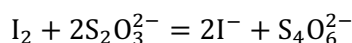
ion gluconate
 $C_6H_{11}O_7^-$



glucose
 $C_6H_{12}O_6$

- 2) En déterminant le nombre d'oxydation d'un atome bien choisi, montrer que l'ion gluconate et le glucose forment un couple d'oxydo-réduction, et écrire la demi-équation électronique de ce couple en milieu basique. En déduire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'opération 3.
- 3) Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'opération 4.

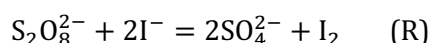
La réaction support de titrage de l'opération 6 est la suivante :



- 4) Cette réaction étant quasi-totale et quasi-instantanée, indiquer comment l'équivalence de ce titrage peut être repérée expérimentalement. Déterminer alors l'expression littérale permettant de calculer la quantité de diiode présente dans la solution à la suite de l'opération 4.
- 5) Sachant que toutes les réactions menées dans ce protocole sont quantitatives, trouver la relation permettant de calculer la concentration C_0 en glucose de la boisson, en fonction de C_1 , C_3 , V_1 , V_2 et de V_{eq} .
- 6) Quelle inégalité doivent vérifier les grandeurs C_1 , V_1 , C_0 et V_2 pour que ce dosage soit valide ?

III) Étude cinétique d'une réaction d'oxydoréduction produisant du diiode

En solution aqueuse, les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon la réaction symbolisée par l'équation (R), où toutes les espèces sont des solutés :



La constante d'équilibre associée à (R) vaut : $K^\circ = 1,3 \cdot 10^{47}$.

La réaction (R) est une réaction lente. Afin d'en déterminer les propriétés cinétiques, on réalise à $T = 303 \text{ K}$ l'expérience suivante :

- On place dans un becher $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium (solution contenant l'ion iodure I^- à la concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). On met en place une agitation magnétique.
- Dans une burette au-dessus du becher, on met une solution contenant, entre autres, des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ à la concentration $C_t = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des ions iodure à la concentration $C_i = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- On verse $V_b = 1,0 \text{ mL}$ du contenu de la burette dans le becher, et on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. On rappelle que l'empois d'amidon joue le rôle d'indicateur de présence du diiode, en devenant bleu en sa présence.
- On verse alors rapidement dans le becher, tout en déclenchant un chronomètre, $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de potassium (solution contenant les ions $S_2O_8^{2-}$ à la concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Une coloration bleue apparaît brusquement à la date t_1 . Sans interrompre le chronomètre, on ajoute rapidement $1,0 \text{ mL}$ de la solution contenue dans la burette, ce qui provoque la décoloration quasi-instantanée de la solution. À la date t_2 , la coloration bleue réapparaît. On rajoute alors $1,0 \text{ mL}$ de la burette et ainsi de suite...

On consigne les différents instants t_i où la coloration bleue est apparue dans le tableau suivant :

i (mL versés de la burette)	1	2	3	4	5
t_i/s	314	645	1016	1384	1785

- 1) Vérifier que les concentrations initiales des différents réactifs dans le becher ont les valeurs suivantes : $[S_2O_8^{2-}]_0 = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[I^-]_0 = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,0016 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (donner les expressions littérales permettant de calculer ces concentrations à partir des concentrations et volumes définis par l'énoncé).
- 2) Dans l'hypothèse où on introduirait dans un autre becher uniquement du peroxydisulfate de potassium et de l'iodure de potassium, de telle sorte qu'on ait initialement $[S_2O_8^{2-}]_0 = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[I^-]_0 = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et qu'on laisse ce becher évoluer sans intervention selon la réaction (R), déterminer quel serait l'état final d'un tel système, au bout d'une durée « infinie ». Conclure quant aux propriétés thermodynamiques de la réaction (R).

Dans l'expérience décrite, on rappelle que le rôle des ions thiosulfate est de détruire le diiode selon la réaction quasi-totale et quasi-instantanée d'équation : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$ (la même que la réaction support de titrage de la partie II).

- 3) Expliquer pourquoi la concentration en ions iodure reste constante dans le becher tout au long de l'expérience. Dans l'hypothèse où la réaction (R) admet un ordre cinétique, en déduire quelle conséquence cela a sur l'expression de la loi de vitesse et sur l'ordre observé.

- 4) À quoi est due la coloration bleue qui apparaît régulièrement dans le becher ? Pourquoi disparaît-elle dès qu'on ajoute un nouveau millilitre de solution de la burette ?
- 5) Établir un tableau de valeurs donnant la concentration en ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ aux différentes dates t_i où la coloration bleue apparaît.
Indication : la quantité de matière d'ions thiosulfate apportée à chaque versement de burette permet d'en déduire l'avancement de la réaction (R) au moment précis où la coloration bleue apparaît, et donc la quantité de matière d'ions peroxydisulfate restant à cet instant...
- 6) En utilisant le tableau de valeurs précédent, montrer par une représentation graphique que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre $\alpha = 1$ par rapport aux ions peroxydisulfate. Déterminer la valeur de la constante cinétique apparente k_{app} associée et estimer son incertitude-type.
- 7) Une seconde série de mesures est réalisée à la même température, en multipliant par 2 les concentrations en ions iodure, toutes les autres concentrations restant inchangées. On détermine alors une constante cinétique apparente de $k'_{app} = 4,98 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En déduire l'ordre partiel par rapport aux ions iodure ainsi que la constante cinétique réelle de la réaction (R).