

PCSI option PSI 2023/2024

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

Le diiode en solution aqueuse

I) Questions sur le diiode et ses solutions

La colonne des halogènes

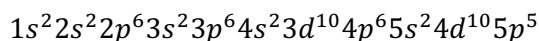
1) La famille des halogènes correspond à la

colonne n°17 de la classification périodique.

2) Le premier halogène est le fluor, situé en période 2. L'iode étant le quatrième halogène, il est donc en période 5, ce qui signifie que le nombre quantique principal le plus élevée de sa configuration électronique est $n_{max} = 5$.

De plus, étant en colonne n°17, qui est la 5^{ème} colonne du bloc p , sa configuration électronique se termine par p^5 selon la règle de Klechkowski.

On en déduit la configuration électronique :



En comptant les électrons, dont le nombre est égal au nombre de protons dans le noyau, on trouve :

$$Z = 53.$$

3) Les métaux, non-métaux et métalloïdes sont disposés comme suit dans la classification périodique des éléments :

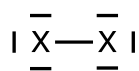
Le diagramme illustre la classification des éléments du tableau périodique en trois catégories : métaux (bleu), métalloïdes (orange) et non-métaux (jaune). Les métaux occupent les colonnes 1 à 10 et la colonne 11. Les métalloïdes sont situés à l'interface des métaux et des non-métaux, incluant les éléments B, Si, Ge, As, Sb, Te et At. Les non-métaux occupent les colonnes 13 à 18. Les numéros des colonnes (1 à 18) sont indiqués en haut du tableau.

Étant situés dans la colonne n°17,

les halogènes sont des non-métaux.

4) De par leur position dans le tableau périodique, dans l'avant-dernière colonne, on sait que les atomes d'halogènes sont relativement électronégatifs et tendent à compléter leur couche de valence

avec un électron. Pour ce faire, les atomes s'associent par **liaison covalente** sous forme de **molécules** de formule X_2 , ce qui permet à chaque atome de vérifier la **règle de l'octet** :



5) Les dihalogènes sont des molécules apolaires. Seules les forces de **van der Waals de type London** interviennent donc pour unir les molécules les unes aux autres.

Plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus la taille des atomes augmente.

Les électrons de valence étant plus loin du noyau, ils sont plus sensibles à l'action d'un champ électrique extérieur : il y a augmentation de la **polarisabilité** des atomes ($F < Cl < Br < I$) donc des molécules X_2 .

Les forces de London augmentent donc en intensité de F_2 à I_2 .

Pour F_2 et Cl_2 , elles sont trop faibles pour maintenir un état condensé à $20^\circ C$: ces corps simples sont gazeux.

Pour Br_2 , le corps simple est liquide (mais très volatil, émission d'abondantes vapeurs rouges très toxiques quand on ouvre la bouteille !). Les forces de London sont suffisantes pour maintenir un état condensé, mais insuffisantes pour obtenir un solide cristallisé.

Pour I_2 , les forces de London atteignent $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est très élevé pour ce type d'interaction ; les molécules sont alors très liées les unes aux autres et on obtient un solide cristallin. Ce solide est assez volatil néanmoins ; il émet d'abondantes vapeurs violettes lorsqu'on le chauffe légèrement (sur un radiateur, une plaque chauffante...).

Molécule interhalogénée

6) On réalise un tableau d'avancement pour cette réaction :

	$I_{2(s)}$	$F_{2(g)}$	$IF_{5(\ell)}$
Quantités apportées	$n_1 = \frac{m_0}{M(I_2)} = 0,0118 \text{ mol}$	n_0	0
Quantité à l'avancement ξ	$n_1 - \frac{1}{2}\xi$	$n_0 - \frac{5}{2}\xi$	ξ

La constante d'équilibre étant très élevée ($K^\circ = 10^{+130} \gg 1$), on peut penser que la réaction sera quantitative dans l'état final.

Il faut alors déterminer la nature du réactif limitant, pour savoir si cela devrait se traduire par une réaction rigoureusement totale, avec rupture d'équilibre (si le réactif limitant est I_2 , corps condensé pur), ou bien par une réaction quasi-totale, avec état final d'équilibre (si le réactif limitant est F_2 , gaz en mélange).

Si I_2 était limitant, alors l'avancement maximal serait égal à $2n_1 = 0,0236 \text{ mol}$.

Si F_2 était limitant, alors l'avancement maximal serait égal à $\frac{2n_0}{5} = 0,040 \text{ mol} > 0,0236 \text{ mol}$.

Par conséquent, le réactif limitant est $I_{2(s)}$ et $\xi_{max} = 0,0236 \text{ mol}$

On fait donc l'**hypothèse** qu'il va se produire une rupture d'équilibre à la disparition du dernier grain de diiode. On aura alors rigoureusement : $\xi_f = \xi_{max} = 0,0236 \text{ mol}$ et le système contiendra :

$$n_f(F_2) = 0,041 \text{ mol de difluor gazeux, soit une pression } p = \frac{n_f(F_2)RT}{V} = 0,102 \text{ bar}$$

$$n_f(IF_5) = 0,0236 \text{ mol de } IF_5 \text{ liquide.}$$

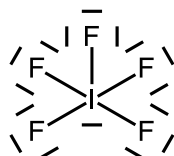
Pour valider l'hypothèse, on calcule le quotient réactionnel dans cet état final :

$$Q_f = \left(\frac{p^\circ}{p_{F_2}} \right)^{\frac{5}{2}} = \frac{1}{0,102^{\frac{5}{2}}} = 301$$

En conclusion, on trouve bien $Q_f < K^\circ$ dans l'état final, ce qui **valide l'hypothèse** : la disparition du dernier grain de diiode se produit avant d'avoir pu atteindre l'équilibre chimique.

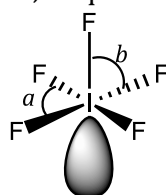
Dans l'état final, le système contient 0,0236 mol de IF_5 liquide et du difluor gazeux à la pression $p = 0,102$ bar. Le diiode solide est rigoureusement absent.

7) Structure de Lewis de IF_5 :



L'atome central d'iode est donc de type VSEPR AX_5E_1 .

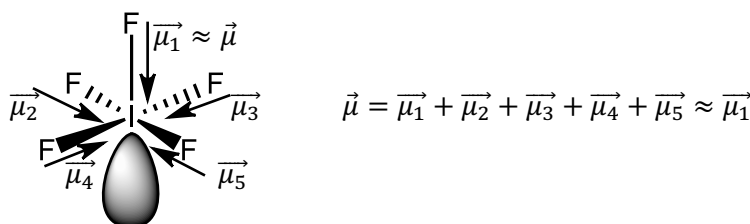
Ce type dérive du polyèdre de coordination $n = 6$ qui est l'octaèdre régulier. L'un des sommets de cet octaèdre est remplacé par un doublet non liant, ce qui donne la **pyramide à base carrée** :



Comme le doublet non liant est **plus répulsif** que les doublets liants, cela implique que les angles a et b mesurent un peu moins de 90° . Cette répulsion entraîne également que les quatre liaisons en interaction directe avec le doublet non liant sont légèrement plus longues (186,9 pm) que la liaison I-F opposée (184,4 pm)

8) Le fluor étant situé plus haut que l'iode dans la colonne des halogènes, son électronégativité est supérieure. Chaque liaison F – I est donc polarisée avec une charge partielle négative sur F et positive pour I, ce qu'on peut modéliser par autant de moments dipolaires de liaison $\vec{\mu}_i$.

Le moment dipolaire de la molécule IF_5 est la somme des vecteurs moment dipolaire de chaque liaison. Cette somme est sensiblement égale au moment dipolaire de la liaison I – F de l'axe de la pyramide, puisque les quatre moments dipolaires des liaisons de la base de la pyramide se compensent pratiquement :



La molécule IF_5 est polaire.

Partage du diiode entre deux solvants

9) La dissolution d'un solide moléculaire consiste en un **changement de phase** des molécules I_2 : elle passent du corps pur solide, où elles sont en interactions de London les unes avec les autres, à la phase aqueuse ou organique, où elle sont solvatées par le solvant.

Dans l'eau, l'équation est :

$$\text{I}_{2(\text{s})} = \text{I}_{2(\text{aq})} \quad (1)$$

Dans le cyclohexane, l'équation est :

$$\text{I}_{2(\text{s})} = \text{I}_{2(\text{cyclohexane})} \quad (2)$$

Le diiode est plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau, c'est-à-dire que la réaction (2) est plus favorable thermodynamiquement que la réaction (1).

En effet, dans (1), certaines molécules d'eau doivent se séparer les unes des autres, et donc casser des liaisons hydrogène qu'elles exercent entre elles, pour pouvoir solvater à la place la molécule I_2 , par seulement des interactions de London et de Debye. Ces interactions sont très faibles car l'eau est peu polarisable. Le passage du diiode en solution est donc très défavorable et le diiode est qualifié d'hydrophobe.

Le cyclohexane est apolaire. Les molécules de ce solvant n'exercent entre elles que des forces de London. Lorsqu'elles se séparent les unes des autres pour incorporer la molécule I_2 , elles reconstituent avec elle des forces de même nature... le bilan est donc bien moins défavorable que dans le cas de l'eau.

10) L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est un **réducteur** courant du laboratoire, qui présente une faible nocivité. On l'utilise pour détruire les oxydants, ici le diiode, qui est bien plus nocif (par contact cutané, par inhalation, pour les organismes aquatiques...), en cas de dispersion accidentelle, ou à la fin de l'expérience.

11) Comme on dispose d'un spectrophotomètre et que le diiode est une espèce colorée, on va utiliser la spectrophotométrie pour mesurer la concentration du diiode en solution aqueuse. On évitera de mesurer ainsi la concentration du diiode dans le cyclohexane, car cela nécessiterait de manipuler beaucoup ce solvant (pour réaliser la droite d'étalonnage notamment), or il est nocif et inflammable. L'eau est toujours à privilégier comme choix de solvant lorsque c'est possible.

Protocole proposé :

- Rechercher la solubilité du diiode dans l'eau, puis réaliser une solution mère (S) de concentration légèrement inférieure à cette solubilité (dissoudre une masse très précisément mesurée de diiode dans une fiole jaugée). Diluer cette solution de manière à obtenir plusieurs solutions filles de concentrations connues.
- Tracer le spectre de la solution (S) pour trouver la longueur d'onde λ_{max} du maximum d'absorption du diiode dans l'eau. En se plaçant à cette longueur d'onde λ_{max} , mesurer l'absorbance de chacune des solutions préparées précédemment pour réaliser une **droite d'étalonnage** $A = f(C_i)$.
- Dans une ampoule à décanter, introduire un volume V_0 précisément mesuré de solution (S), puis introduire un volume V_1 de cyclohexane (travailler sous la hotte pour manipuler le cyclohexane). Agiter longuement, en dégazant, jusqu'à réalisation de l'équilibre de partage.
- Prélever une petite quantité de phase aqueuse, l'introduire dans la cuve du spectrophotomètre, mesurer l'absorbance et en déduire la concentration $[I_{2(aq)}]_{\acute{e}q}$ grâce à la droite d'étalonnage.
Remarque : si l'absorbance est trop faible, recommencer l'extraction en choisissant un rapport $\frac{V_1}{V_0}$ plus faible, ou ajouter une quantité de diiode précisément connue dans le cyclohexane avant l'extraction...
- Par un bilan de matière, déduire la quantité de diiode présente dans chaque phase, et en déduire $[I_{2(cyclohexane)}]_{\acute{e}q}$. Calculer alors : $P = \frac{[I_{2(cyclohexane)}]_{\acute{e}q}}{[I_{2(aq)}]_{\acute{e}q}}$.
- Détruire le diiode en introduisant un peu de la solution de thiosulfate de sodium et en agitant (les deux phases deviennent incolores) et rejeter le cyclohexane dans le bidon de récupération des solvants organiques.

12) On procède à une évaluation statistique (type A) de l'incertitude. Pour cela, on entre les huit valeurs obtenues dans une calculatrice et on obtient :

- la valeur moyenne : $\bar{P} = 91,1$;
- un estimateur de l'écart-type : $\sigma_{n-1} = 3,0$

La moyenne donne le résultat le plus proche de la valeur vraie, avec une incertitude-type égale à $u(\bar{P}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{8}} = 1,1$ (l'incertitude sur la moyenne s'obtient en divisant σ_{n-1} par $\sqrt{8}$ car il y a 8 valeurs dans l'échantillon).

$$P = 91,1 \pm 1,1$$

Cette valeur $P \gg 1$ confirme que l'iode est bien plus soluble dans le diiode que dans l'eau.

13) On calcule l'écart normalisé (ou z-score) entre les valeurs des deux groupes :

$$z = \frac{91,1 - 89,66}{\sqrt{(1,1^2 + 0,93^2)}} = 1,0$$

$z < 2$: on peut considérer ces valeurs comme compatibles.

Espèces stables de l'élément iode en solution aqueuse

14) Le nombre d'oxydation de l'iode est :

+V dans IO_3^-

0 dans I_2

-I dans I^-

On sait que les oxydants prédominent toujours aux potentiels les plus élevés. Ainsi, on attribue les domaines sans ambiguïté :

I : domaine de prédominance de $\text{I}_{(\text{aq})}^-$
 II : domaine de prédominance de $\text{I}_{2(\text{aq})}$
 III : domaine de prédominance de $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$

15) L'application de la loi de Nernst au couple $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-$, de demi-équation électronique $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2\text{I}_{(\text{aq})}^-$, donne :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{I}_2]c^\circ}{[\text{I}^-]^2}$$

La frontière entre les domaines I et II (segment [AB]) est définie par la convention « égalité en espèces », soit : $[\text{I}^-]_{fr} = [\text{I}_2]_{fr} = C_{fr} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc :

$$E_{frAB} = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{c^\circ}{C_{fr}}$$

On lit $E_{fr} = 0,64$ ou $0,65$ V (lecture peu précise de l'ordonnée du point A), et on en déduit :

$$E^\circ_1 = E_{frAB} + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{fr}}{c^\circ} = 0,61 \text{ ou } 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ_1 = 0,61 \text{ ou } 0,62 \text{ V}$$

16) Segment [BC] :

Pour le couple $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-/\text{I}_{2(\text{aq})}$, de demi-équation électronique : $\text{IO}_{3(\text{aq})}^- + 5e^- + 6\text{H}_{(\text{aq})}^+ = \frac{1}{2}\text{I}_{2(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$, la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{5} \log \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}_2]^{\frac{1}{2}}(c^\circ)^{\frac{13}{2}}}$$

La frontière est définie par la convention « égalité en espèces », soit : $[IO_3^-]_{fr} = [I_2]_{fr} = C_{fr} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc :

$$E_{frBC} = \left(E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{5} \log \left(\left(\frac{C_{fr}}{c^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right) - \frac{6}{5} e^\circ \cdot \text{pH}$$

Le coefficient directeur du segment [BC] vaut $-\frac{6}{5} e^\circ = -0,072 \text{ V}$ par unité de pH

Segment [BD] :

Pour le couple IO_3^- / I^- , de demi-équation électronique : $IO_3^- + 6e^- + 6H^+ = I^- + 3H_2O$, la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{6} \log \frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-](c^\circ)^6}$$

La frontière est définie par la convention « égalité en espèces », soit : $[IO_3^-]_{fr} = [I^-]_{fr}$, donc :

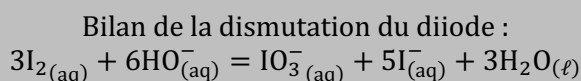
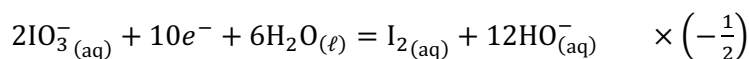
$$E_{frBD} = E^\circ_3 - e^\circ \cdot \text{pH}$$

Le coefficient directeur du segment [BD] vaut $-e^\circ = -0,06 \text{ V}$ par unité de pH

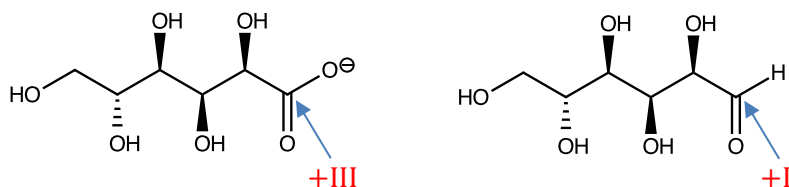
II) Dosage du glucose contenu dans une boisson en utilisant le diiode

1) D'après le diagramme potentiel-pH de la partie précédente, on constate qu'en milieu basique, le domaine de prédominance de $I_{2(aq)}$ n'est plus présent. Cela signifie que cette espèce, de nombre d'oxydation 0, n'est alors pas stable : seules les espèces IO_3^- ($n. o. = +V$) et I^- ($n. o. = -I$) sont stables et peuvent coexister. On en déduit que **le diiode se dismute quantitativement en milieu basique**.

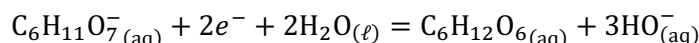
Pour écrire l'équation de la réaction de l'opération 2, on écrit les demi-équations électroniques des couples IO_3^- / I_2 et I_2 / I^- en milieu basique, et on les combine linéairement pour éliminer les électrons :



2) Seul le nombre d'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel est modifié entre l'ion gluconate et le glucose :

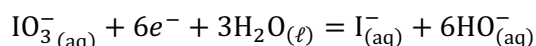


Ceci montre que ces deux espèces constituent un couple Ox/Red, où l'oxydant est l'ion gluconate, le réducteur le glucose, et échangeant deux électrons dans la demi-équation électronique :

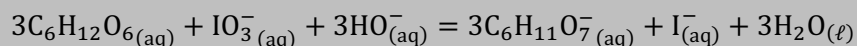


Dans la solution préparée à l'opération précédente, le diiode s'étant maintenant dismuté, l'oxydant est

l'ion IO_3^- ... et son réducteur conjugué est l'ion I^- puisque le diiode n'est pas stable dans ce milieu. La demi-équation électronique est donc :

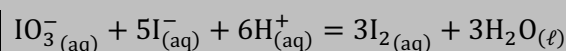


En ajoutant cette dernière demi-équation à celle du couple gluconate/glucose multipliée par (-3) , on obtient l'équation d'oxydation du glucose de l'opération 3 :



3) Dans l'opération 4, on repasse la solution en milieu acide... $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ sont alors en domaines disjoints et la réaction inverse de l'opération 1, la **médiamutation**, les transforme quantitativement en $\text{I}_2_{(\text{aq})}$. Ceci explique la réapparition de la couleur brune du diiode.

L'équation s'écrit comme dans l'étape 1, mais dans l'autre sens, et en équilibrant cette fois avec $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et non pas $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (demi-équations déjà écrites dans les questions précédentes). On obtient :



4) L'équivalence de la réaction support de titrage est définie par l'apport des ions thiosulfate en proportions stœchiométriques avec le diiode à titrer. Le titrage montre donc que, à l'issue des différentes opération réalisées, la quantité de diiode restant vaut :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{C_3 V_{\text{éq}}}{2}$$

Lorsqu'on atteint l'équivalence, le diiode est brusquement épuisé. Cela se traduit par la disparition, à la goutte près, de la coloration noire violacée du complexe formé par le diiode et l'empois d'amidon qu'on a ajouté.

5) Dans l'opération 3, on ajoute une quantité $\frac{C_0}{10} \times V_2$ de glucose. Cette quantité est oxydée selon la réaction écrite question 2, ce qui consomme une quantité $\frac{1}{3} \times \frac{C_0}{10} \times V_2$ d'ions IO_3^- .

Or les ions IO_3^- ont été produits à partir de la dismutation du diiode apporté initialement... et sont retransformés en diiode ensuite par la médiamutation. Ainsi, pour chaque ion IO_3^- qui oxyde le glucose, c'est 3 molécules de I_2 qui ne se reformeront pas, d'après le bilan de la médiamutation.

La quantité de diiode apportée au départ étant de $C_1 V_1$, il en reste donc après l'opération 4 :

$$n_{\text{I}_2} = C_1 V_1 - \frac{C_0}{10} \times V_2$$

C'est cette quantité que l'on détermine par le titrage (question précédente), donc :

$$\frac{C_3 V_{\text{éq}}}{2} = C_1 V_1 - \frac{C_0}{10} \times V_2$$

On en déduit :

$$C_0 = \frac{10}{V_2} \left(C_1 V_1 - \frac{C_3 V_{\text{éq}}}{2} \right)$$

6) Ce dosage est un dosage d'excès (ou dosage en retour). Pour qu'il soit valide, il faut qu'il reste du diiode à l'issue de l'opération 4, autrement dit que la quantité de diiode introduite initialement soit supérieure à la quantité de glucose apportée, c'est-à-dire qu'il faut vérifier :

$$C_1 V_1 > \frac{C_0}{10} \times V_2$$

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

1) On divise la quantité de matière apportée de chaque soluté par le volume total dans le becher, qui vaut : $V_{tot} = V_1 + V_2 + V_b = 31,0$ mL. On trouve alors :

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[I^-]_0 = \frac{C_1 V_1 + C_i V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C_t V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0016 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) La réaction ne mettant en jeu que des solutés, elle ne peut pas être rigoureusement totale. De plus, comme $K^\circ \gg 1$, on peut faire l'**hypothèse** qu'elle sera quasi totale.

On fait le bilan de matière en concentrations (volume constant dans cette question), après avoir déterminé que $S_2O_8^{2-}$ était limitant (le premier à s'annuler, pour $x_{max} = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) :

	$S_2O_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
état initial ($t = 0$)	0,0161	0,0333	0	0
équilibre ($t \rightarrow +\infty$)	traces ϵ	0,0011	0,0322	0,0161

(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

La concentration résiduelle ϵ d'ions $S_2O_8^{2-}$ se calcule en appliquant la loi de Guldberg et Waage dans l'état d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[SO_4^{2-}]^2 [I_2]}{[S_2O_8^{2-}] [I^-]^2} = \frac{0,0322^2 \cdot 0,0161}{\epsilon \cdot 0,0011^2}$$

$$\epsilon = \frac{0,0322^2 \cdot 0,0161}{K^\circ \cdot 0,0011^2} = 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien complètement négligeable devant la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$, ce qui **valide l'hypothèse** d'une réaction quasi-totale.

On peut donc conclure :

Au bout d'une durée « infinie », le système contiendra les solutés aux concentrations suivantes :
 $[I^-] = 0,0011 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[SO_4^{2-}] = 0,0322 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[I_2] = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 et $[S_2O_8^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La réaction (R) est très favorable thermodynamiquement. Elle est quantitative aux temps longs.

3) La concentration en I^- reste constante pour deux raisons :

- d'une part, tant qu'il y a des ions thioisulfate, tous les ions consommés par la réaction (R) sont régénérés par la réaction quasi instantanée (R') : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$;
- d'autre part, parce qu'il y a aussi des ions I^- dans la burette à exactement la même concentration $C_i = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Donc à chaque fois qu'on verse un volume à la burette, cela ne dilue pas les ions I^- .

Si la réaction (R) admet un ordre cinétique, alors sa loi de vitesse s'écrit :

$$v = k_R \cdot [S_2O_8^{2-}]^\alpha \cdot [I^-]^\beta$$

Or la concentration des ions I^- est maintenue constante. On peut écrire : $[I^-] = [I^-]_0 = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à chaque instant, donc :

$$v = (k_R \cdot [I^-]_0^\beta) \cdot [S_2O_8^{2-}]^\alpha = k \cdot [S_2O_8^{2-}]^\alpha$$

La réaction est donc **d'ordre apparent α** , qui est l'ordre par rapport à $S_2O_8^{2-}$. La constante cinétique

associée k est une constante cinétique apparente : $k = k_R \cdot [I^-]_0^\beta$.

4) La coloration bleue est due à la présence de diiode (l'empois d'amidon est un indicateur de la présence du diiode). Ceci se produit brusquement lorsque les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ sont épuisés ; la réaction (R') s'arrête donc brusquement de détruire le diiode que (R) crée.

Lorsqu'on rajoute un volume à la burette, on apporte des ions thiosulfate : la réaction (R') peut donc reprendre et détruire le diiode présent. La coloration bleue disparaît... jusqu'à ce qu'elle réapparaisse quand le thiosulfate sera de nouveau épuisé...

5) Dans $V_b = 1,0$ mL délivré à la burette, il y a $C_t V_b = n_t$ d'ions thiosulfate. D'après le bilan de la réaction (R'), lorsque la coloration apparaît, c'est que la réaction (R') a détruit la quantité $\frac{n_t}{2}$ de diiode... qui avait été produit par la réaction (R).

Entre 2 apparitions de coloration bleue, **la réaction (R) avance donc de $\xi = \frac{n_t}{2} = \frac{C_t V_b}{2} = 2,5$** .

10^{-5} mol.

On en déduit que la quantité de $S_2O_8^{2-}$ diminue d'autant. On divise par le volume dans le becher, (qui vaut $V_1 + V_2 + (1 + i)V_b$) pour avoir le tableau de concentrations demandé :

i (mL versés de la burette)		1	2	3	4	5
t_i/s	0	314	645	1016	1384	1785
$[S_2O_8^{2-}]/(mol \cdot L^{-1})$	0,0161	0,0148	0,0136	0,0125	0,0114	0,0104

6) Comme on l'a établi à la question 3, la vitesse s'exprime dans les conditions de cette expérience par : $v = k \cdot [S_2O_8^{2-}]^\alpha$. Si on fait **l'hypothèse que $\alpha = 1$** , alors la loi devient :

$$v = k \cdot [S_2O_8^{2-}]$$

La loi temporelle intégrée correspondante (obtenue en résolvant $-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k \cdot [S_2O_8^{2-}]$) est :

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 \exp(-kt)$$

En passant au logarithme, on obtient une relation affine entre la concentration $[S_2O_8^{2-}]$ et le temps :

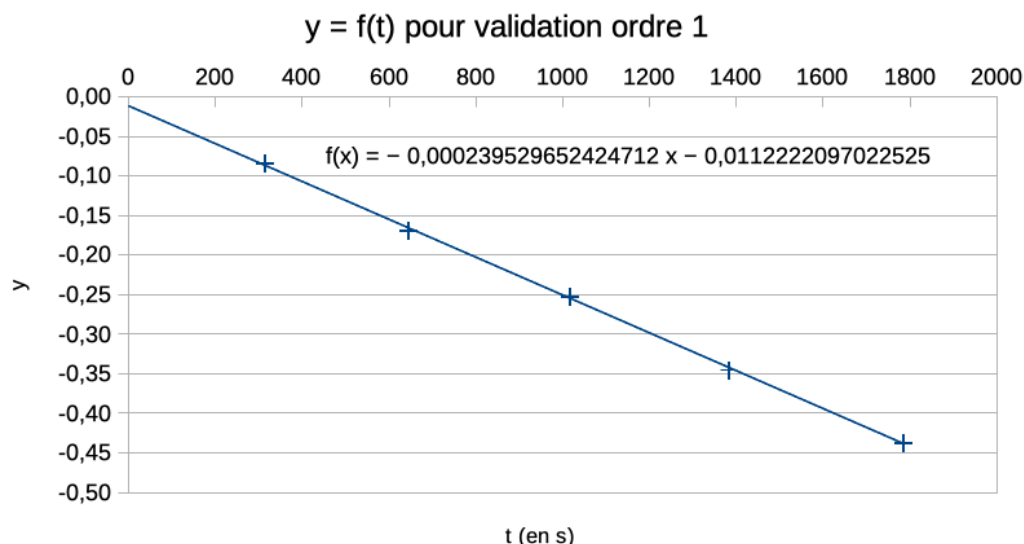
$$\ln[S_2O_8^{2-}] = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - kt$$

On peut réécrire cette relation en une relation linéaire :

$$\ln \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0} = -k \cdot t$$

En conclusion, pour vérifier l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$, on donc tracer un graphe d'abscisse le temps t et d'ordonnée $y = \ln \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0}$ et y placer les points à partir de notre tableau de valeurs (obtenu à la question précédente). **Si l'alignement des points est jugé satisfaisant, alors le modèle de l'ordre 1 est validé.**

On obtient le graphe suivant :



Les points semblent raisonnablement alignés avec l'origine, sans courbure apparente. L'écart entre les points et la droite de régression linéaire semble très faible par rapport à l'écart entre les points. Ces arguments tendent à valider le modèle linéaire. Cependant, pour juger correctement de la qualité de l'alignement, il faudrait disposer des incertitudes sur chaque valeur de y , vérifier qu'elles sont petites par rapport à l'écart entre les valeurs extrêmes de y , vérifier que tous les résidus normalisés sont inférieurs à 2 en valeur absolue, et qu'ils sont distribués aléatoirement. La droite de régression linéaire devrait aussi avoir une ordonnée à l'origine du même ordre de grandeur que les incertitudes $u(y)$ sur les points.

Si on admet que le modèle linéaire est valide, alors on peut calculer le coefficient de proportionnalité k en calculant le rapport entre $y = \ln \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0}$ et t pour chaque point du tableau, puis en calculant la moyenne des valeurs, l'écart-type non biaisé, et l'incertitude sur la moyenne en divisant ce dernier par $\sqrt{5}$.

Sur le tableur Libre_Office_Calc, cela donnerait :

	A	B	C	D
1	[S2O8(2-)]	y	t	k=-y/t
2	mol/L			s-1
3	0,0161		0	
4	0,0148	-0,084192	314	0,00026813
5	0,0136	-0,168749	645	0,00026163
6	0,0125	-0,253091	1016	0,00024910
7	0,0114	-0,345206	1384	0,00024943
8	0,0104	-0,437013	1785	0,00024483
9				
10			moyenne k	0,0002546
11			écart-type	0,0000098
12			inc-type-moy	0,0000044

En conclusion :

$$k = 2,546 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$u(k) = 0,044 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Le fait de trouver une incertitude relative assez faible ($\frac{u(k)}{k} \approx 1,7\%$) est aussi un argument en faveur de la validation du modèle linéaire.

7) Comme établi à la question 3, la constante cinétique k que l'on détermine par ce protocole est une constante cinétique apparente. Elle inclut la concentration en ions iodure :

$$k = k_R \cdot [I^-]_0^\beta$$

Si on recommence l'expérience en modifiant uniquement la concentration en ions iodure, telle que $[I^-]'_0 = 2 \times [I^-]_0$, alors on trouve une constante cinétique apparente différente k' telle que :

$$k' = k_R \cdot [I^-]'_0^\beta$$

En divisant ces deux relations, on obtient :

$$\frac{k'}{k} = 2^\beta$$

En passant au logarithme :

$$\ln\left(\frac{k'}{k}\right) = \beta \cdot \ln 2$$

On peut donc trouver la valeur de β :

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{k'}{k}\right)}{\ln 2} = 0,97$$

Cette valeur ayant été établie à partir de seulement 2 points, on ne peut pas juger de son incertitude. Néanmoins, étant donné la proximité avec la valeur « 1 » qui est un ordre très courant, on peut raisonnablement penser que l'ordre par rapport aux ions iodure est :

$$\beta = 1.$$

Si on fait cette dernière hypothèse $\beta = 1$, alors on peut estimer la constante cinétique réelle à partir de la valeur de k par :

$$k_R = \frac{k}{[I^-]_0} = 7,65 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$