

Exercice n°1 : 15,5 pts

« Eau oxygénée » est le nom commun du peroxyde d'hydrogène de formule chimique H_2O_2 . Ce composé réagit très violemment avec les ions iodate de formule IO_3^- .

La réaction se produit en milieu acide et conduit à la formation de dioxygène gazeux O_2 et de diiode I_2 . De l'eau est aussi produite lors de la transformation.

Dans un grand bécher, on verse 10,0 mL d'eau oxygénée très concentrée ($c_A = 11,6 \text{ mol/L}$) suffisamment acidifiée puis 40,0 mL de solution d'iodate de potassium ($\text{K}^+ + \text{IO}_3^-$) de concentration $c_B = 1,00 \text{ mol/L}$. Une vive réaction se produit et libère beaucoup de chaleur. La solution se colore en « rouge – brun ».

Les ions potassium sont spectateurs. L'acidification du système réactionnel correspond à la présence d'ions H^+ en excès. L'eau, bien qu'apparaissant dans les produits, est ici le **solvant**. Elle est présente en très grande quantité et la quantité produite est négligeable devant la quantité présente au départ : on pourra donc considérer que le volume total du système chimique ne change pas durant la transformation.

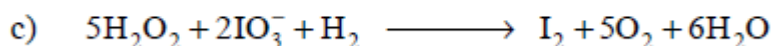
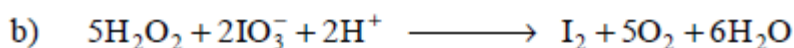
Données :

- Volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L/mol}$, rappel $V(\text{gaz}) = n(\text{gaz}) \times V_m$

- Masse molaire de quelques éléments : $M_H = 1,0 \text{ g/mol}$ $M_O = 16,0 \text{ g/mol}$ $M_I = 132 \text{ g/mol}$

Partie A : étude quantitative de la réaction chimique (7 points)

1/ En justifiant à l'aide des règles de conservation fondamentales de la Chimie, éliminez deux des trois équations suivantes pour ne garder que celle qui modélise la transformation chimique étudiée :



2/ A partir de cette équation et des informations données, construisez le tableau d'avancement de la réaction.

3/ Calculez les quantités initiales en réactifs.

4/ Déterminez le réactif limitant et l'avancement maximal x_{max} .

5/ Calculez la quantité de matière puis le volume de dioxygène gazeux O_2 libéré.

6/ Calculez la quantité de matière de diiode I_2 formé. Déterminez alors la concentration finale en diiode.

Partie B : vérification expérimentale de la concentration en diiode à l'état final (7 points)

Une fois la transformation terminée, on se propose de vérifier que la concentration en diiode calculée théoriquement (question A.6) correspond à la concentration réelle du diiode dans la solution. Le diiode étant la seule espèce chimique colorée du mélange réactionnel, on réalise pour cela un dosage colorimétrique par étalonnage du diiode en solution.

Tout d'abord, on doit mesurer l'absorbance de la solution expérimentale. Comme celle-ci est trop concentrée (et donc trop sombre) pour que son absorbance soit mesurée directement, on la dilue 100 fois puis on mesure l'absorbance de la solution diluée : $A_{\text{Sol diluée}} = 0,67$

Ensuite, on prépare à partir d'une solution mère S_0 de concentration en diiode $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, trois solutions filles S_1 , S_2 et S_3 de concentrations respectives en diiode $c_1 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $c_3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ puis on mesure les absorbances de la solution mère et des trois solutions filles. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3
Concentration en mmol/L	10,0	7,5	5,0	2,5
Absorbance	1,72	1,28	0,83	0,45

1/ Mesures d'absorbance :

L'énoncé indique que la solution obtenue est de couleur « rouge – brun ». Pour effectuer les mesures d'absorbance, doit-on utiliser un filtre de longueur d'onde 440 nm ou un filtre de longueur d'onde 660 nm ? Justifiez à partir du cercle chromatique ci-dessous.

2/ Préparation des solutions filles :

2a – Quel volume de solution mère faudra-t-il prélever pour préparer 100 mL de la solution fille S_3 ? Justifiez par un calcul.

2b – Détaillez le protocole de dilution pour préparer cette solution fille en nommant le matériel.

3/ Application de la loi de Beer – Lambert :

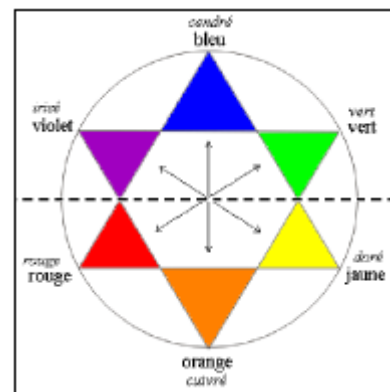
Tracez le graphe $A = f(C)$ sur l'annexe et commentez son allure. Faites apparaître un lien cohérent entre le graphique obtenu et la loi de Beer – Lambert qui modélise l'absorbance des solutions en fonction de leur concentration.

4/ Détermination de la concentration de diiode :

Déduisez, par la méthode de votre choix, la concentration molaire en diiode de la solution diluée, puis celle du mélange réactionnel étudié.

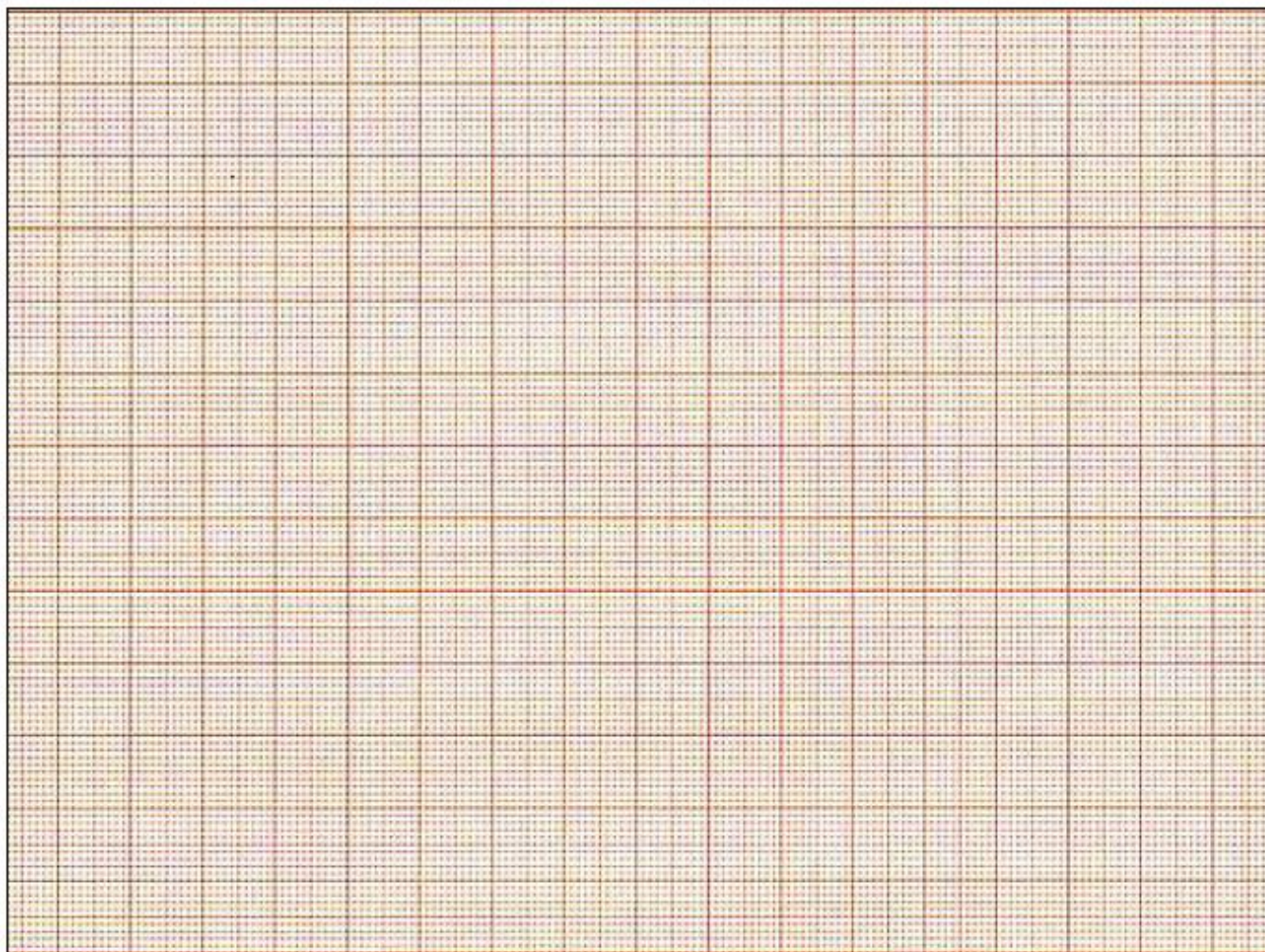
5/ Conclusion :

Confrontez le résultat obtenu expérimentalement par mesure d'absorbance (question B.4) au résultat prévu par la théorie (question A.6) et concluez. (On pourra faire le calcul de l'écart relatif)



Annexe

Papier millimétré proposé pour le graphique à faire dans la partie B de l'exercice I : pensez à mettre votre nom et à rendre cette feuille !

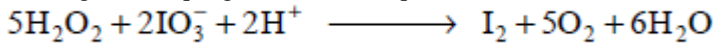


Correction.

Exercice n°1 : 15,5 pts

Partie A : étude quantitative de la réaction chimique

A1/ La première équation proposée ne respecte pas la règle de conservation des éléments chimiques. Par exemple, il y a 5 noyaux d'oxygène dans les réactifs mais seulement 3 dans les produits. Et la troisième équation ne respecte pas la règle de conservation de la charge électrique globale donc l'équation de la transformation considérée est l'équation « b » : **1,5pt (3x0.5)**



A2/ Tableau d'avancement de la réaction. **2pts**

Equation	$5\text{H}_2\text{O}_2$	$+ 2\text{IO}_3^-$	$+ 2\text{H}^+$	\rightarrow	I_2	$+ 5\text{O}_2$	$+ 6\text{H}_2\text{O}$
E.I	$(n_A)_i$	$(n_B)_i$	excès		0	0	solvant
E.F	$(n_A)_i - 5x_{\max}$	$(n_B)_i - 2x_{\max}$	excès		x_{\max}	$5x_{\max}$	solvant

A3/ Quantités initiales en réactifs.

$$(n_A)_i = C_A \cdot V_A = 11,6 \times 10^{-3} = 116 \cdot 10^{-3} \text{ mol soit } 1,16 \cdot 10^{-1} \text{ mol (116mmol)}$$

$$(n_B)_i = C_B \cdot V_B = 1,00 \times 40 \cdot 10^{-3} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ mol soit } 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol (40 mmol)} \quad \mathbf{1pt}$$

A4/ Détermine le réactif limitant et l'avancement maximal x_{\max} .

$$\text{Si l'eau oxygénée est le réactif limitant : } (n_A)_i - 5x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = \frac{(n_A)_i}{5} = \frac{1,16 \cdot 10^{-1}}{5} = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Si les ions iodure sont le réactif limitant : } (n_B)_i - 2x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = \frac{(n_B)_i}{2} = \frac{40 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. Donc les ions iodure}$$

constituent le réactif limitant et $x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ **2pts**

A5/ Quantité de matière et volume de dioxygène gazeux O_2 libéré.

$$(n\text{O}_2)_f = 5x_{\max} = 5 \times 2,0 \cdot 10^{-2} = 0,100 \text{ mol donc } V\text{O}_2 = (n\text{O}_2)_f \times V_m = 0,100 \times 24,0 = 2,40 \text{ L} \quad \mathbf{1pt}$$

A6/ Quantité de matière de diiode I_2 formé et concentration finale en diiode.

$$(n\text{I}_2)_f = x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\text{Concentration en diiode : } C = \frac{n_{\text{I}_2}}{V_{\text{sol}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{50,0 \cdot 10^{-3}} = 0,4 = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \quad \mathbf{1pt}$$

Partie B : vérification expérimentale de la concentration en diiode à l'état final

B1/ Mesures d'absorbance

L'énoncé indique que la solution obtenue est de couleur « rouge – brun ». Cela suppose qu'elle absorbe majoritairement dans le domaine des radiations bleues. Pour travailler dans le domaine d'absorbance maximale, on va donc prendre un filtre bleu, soit 440 nm. **1pt**

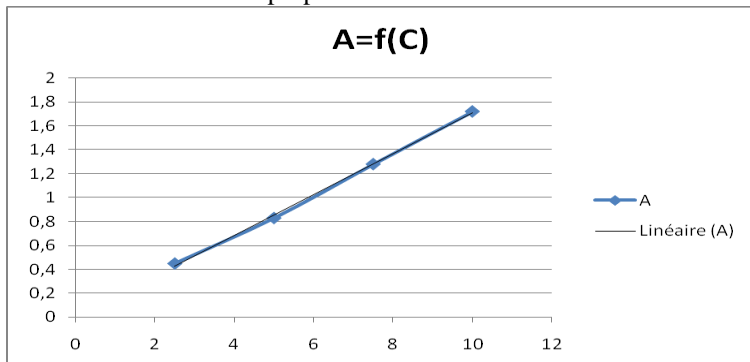
B2/ Préparation des solutions filles

$$(V_0)_{\text{prélevé}} \times C_0 = V_3 \times C_3 \text{ donc } (V_0)_{\text{prélevé}} = \frac{V_3 \times C_3}{C_0} = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ L soit 25 ml. soit 25 mL.}$$

On prélève 25 mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée dans un échantillon de solution versé dans un bécher. On plonge ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute de l'eau jusqu'aux $\frac{3}{4}$ environ, puis on agite. On rajoute alors de l'eau jusqu'au trait de jauge et on agite encore. **2pts**

B3/ Le graphe $A = f(C)$ obtenu est une droite passant par l'origine. D'après la loi de Beer – Lambert

$(A = k \times C)$, k est une constante dans les conditions de l'expérience donc l'absorbance A de la solution doit être proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorée (ici, le diiode). Le graphe obtenu vérifie bien cette proportionnalité.



2pts

B4/ Détermination de la concentration de diiode : graphiquement, je lis $C = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour $A = 0,67$. **1pt**

Cette concentration correspond à la solution diluée. La solution étudiée était 100 fois plus concentrée, donc : $C_{\text{solution}} = 100 \times C = 100 \times 3,9 \cdot 10^{-3} = 3,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.
5/ La concentration théorique du diiode dans la solution est de $4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. Or, expérimentalement, on trouve une concentration de $3,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. Ce résultat expérimental est donc tout à fait cohérent avec ce que prévoit l'étude théorique. L'écart relatif entre valeurs théorique et pratique est très faible :

$$\frac{0,40 - 0,39}{0,40} = 0,025 \text{ soit } 2,5\% \text{ d'écart}$$

1pt

