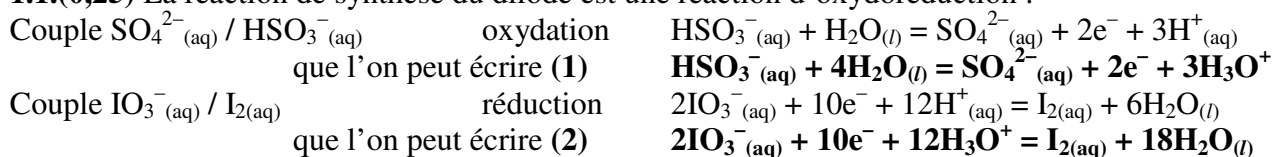


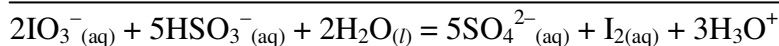
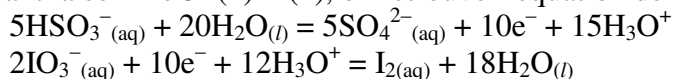
## EXERCICE I. L'ÉLÉMENT IODE D'HIER À AUJOURD'HUI (6,5 points)

## 1. Une réaction pour obtenir du diiode

1.1.(0,25) La réaction de synthèse du diiode est une réaction d'oxydoréduction :



En faisant la somme  $5 \times (1) + (2)$ , on retrouve l'équation de la réaction de synthèse :



1.2.(0,25)  $Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{éq}}^5 \cdot [\text{I}_2(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3}{[\text{IO}_3^-(\text{aq})]_{\text{éq}}^2 \cdot [\text{HSO}_3^-(\text{aq})]_{\text{éq}}^5}$

1.3.(0,5) La question n'est pas « l'ajout d'eau a-t-il une incidence sur l'évolution de l'équilibre ? ». Elle ne demande pas non plus quel est le sens d'évolution du système qui va découler de cet ajout d'eau.

pH =  $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  or  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  intervient dans la valeur du quotient de réaction  $Q_r$ . Donc le pH de l'eau ajoutée modifie la valeur du quotient de réaction. Dès lors  $Q_r$  devient différent de  $Q_{r,\text{éq}}$ , et il y a évolution de l'équilibre.

On peut aller plus loin, mais cela ne semble pas nécessaire : Plus le pH de l'eau utilisée est élevé, plus la concentration en ions oxonium du système diminue. Ce qui implique une diminution du quotient de réaction  $Q_r$ , lequel devient plus faible que le quotient de réaction à l'équilibre  $Q_{r,\text{éq}}$ . Soit  $Q_r < Q_{r,\text{éq}}$ , il y a déplacement de l'équilibre dans le sens direct, ce qui permet d'obtenir davantage de diiode.

## 2. Étude cinétique d'une autre réaction fournissant du diiode.

## 2.1. Première expérience

2.1.1.(0,5) Équation		$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \Gamma(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{I}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
État du système	avancement en mol	Quantités de matières en mol				
initial	$x = 0$	$c_C \cdot V_C$	$c_B \cdot V_B$	$c_A \cdot V_A$	0	beaucoup
intermédiaire	$x$	$c_C \cdot V_C - x$	$c_B \cdot V_B - 2x$	$c_A \cdot V_A - 2x$	$x$	beaucoup
final	$x_f$	$c_C \cdot V_C - x_f$	$c_B \cdot V_B - 2x_f$	$c_A \cdot V_A - 2x_f$	$x_f$	beaucoup

Si  $\text{H}_2\text{O}_2$  est le réactif limitant alors  $c_C \cdot V_C - x_f = 0$  donc  $x_f = c_C \cdot V_C$  soit  $x_f = 0,10 \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3}$  mol

Si  $\Gamma$  est le réactif limitant alors  $c_B \cdot V_B - 2x_f = 0$  donc  $x_f = \frac{c_B \cdot V_B}{2}$  soit  $x_f = \frac{0,10 \times 60 \times 10^{-3}}{2} = 3,0 \times 10^{-3}$  mol

Si  $\text{H}_3\text{O}^+$  est limitant alors  $c_A \cdot V_A - 2x_f = 0$  donc  $x_f = \frac{c_A \cdot V_A}{2}$ , soit  $x_f = \frac{0,10 \times 30 \times 10^{-3}}{2} = 1,5 \times 10^{-3}$  mol.

Le réactif limitant est celui qui conduit à la valeur de l'avancement final la plus faible, il s'agit donc du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et on a  $x_f = 1,0 \times 10^{-3}$  mol.

2.1.2.(0,25) À partir de  $t = 950$  s, on constate que l'absorbance  $A$  est constante. Or d'après la loi de Beer-Lambert  $A = k \cdot [\text{I}_2(\text{aq})]$ , donc  $[\text{I}_2(\text{aq})]$  est constante, la transformation est terminée. On peut dire que l'état final est atteint à  $t = 1200$  s.

2.1.3.(0,25)  $A = k \cdot [\text{I}_2(\text{aq})]$  et d'après le tableau  $[\text{I}_2(\text{aq})] = \frac{x}{V_A + V_B + V_C}$ , donc  $A = k \cdot \frac{x}{V_A + V_B + V_C}$ .

Finalement  $\frac{x}{A} = \frac{V_A + V_B + V_C}{k}$ , avec  $V_A, V_B, V_C$  et  $k$  constants donc le rapport  $x/A$  est constant.

2.1.4.(0,25) Pour  $t = 1200$  s, on a  $x = x_f = 1,0 \times 10^{-3}$  mol et  $A_f = 0,94$ .

$$r = \frac{x}{A} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{0,94} = 1,06 \times 10^{-3} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**2.1.5.(0,25)** Soit le volume V du milieu réactionnel  $V = V_A + V_B + V_C$ ,

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} \text{ et on a vu que } x = r \cdot A \text{ donc } v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(r \cdot A)}{dt} \text{ avec } r = \text{constante, soit } v = \frac{r}{V} \cdot \frac{dA}{dt}$$

**2.1.6.(0,5)** D'après l'expression de la vitesse volumique de réaction obtenue précédemment, r et V sont constants, on peut dire que la **vitesse est proportionnelle à  $\frac{dA}{dt}$** .

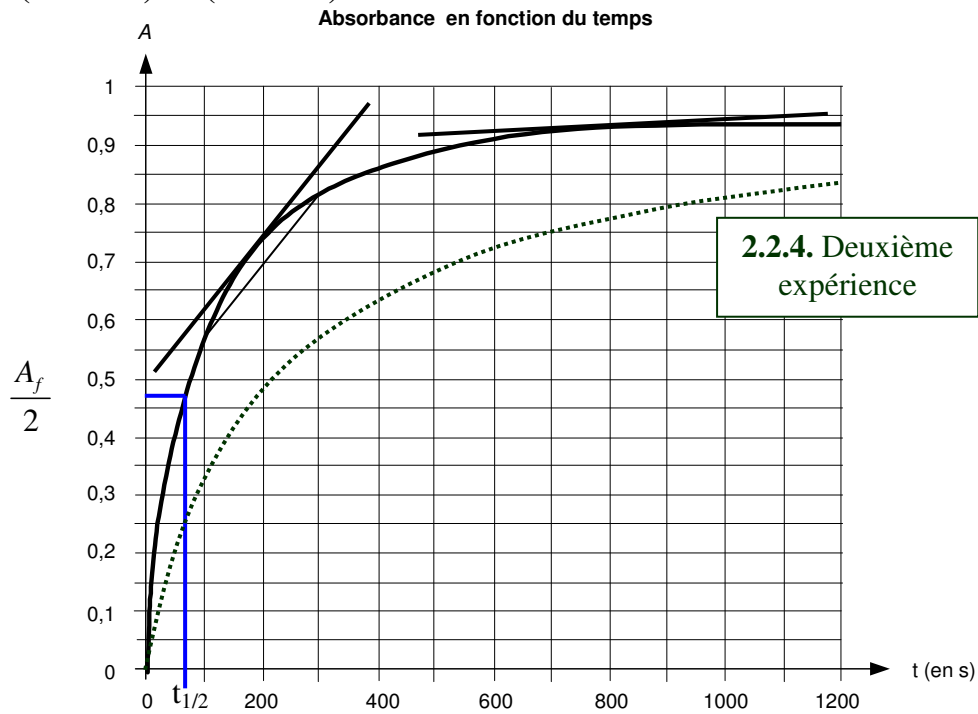
$\frac{dA}{dt}$  est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de A en fonction du temps.

On trace les tangentes en  $t = 200$  s et en  $t = 800$  s.

Remarque : on utilise la méthode de la corde pour tracer les tangentes.

La tangente à la courbe en  $t = 200$  s est plus verticale que celle en  $t = 800$  s, donc  $\left(\frac{dA}{dt}\right)_{t=200} > \left(\frac{dA}{dt}\right)_{t=800}$

Finalement  $v(t = 200 \text{ s}) > v(t = 800 \text{ s})$ .



**2.1.7.(0,25)** Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de sa valeur finale.  $x(t_{1/2}) = x_f / 2$ .

Attention, la courbe donnée est  $A = f(t)$  et non  $x = f(t)$ .

$$r = \frac{x}{A} \text{ donc } A(t_{1/2}) = \frac{x(t_{1/2})}{r}$$

$$A(t_{1/2}) = \frac{x(t_{1/2})}{\frac{x_f}{A_f}} = x(t_{1/2}) \cdot \frac{A_f}{x_f} \text{ avec } x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

$$\text{il vient } A(t_{1/2}) = \frac{x(t_{1/2})}{\frac{x_f}{A_f}} = x(t_{1/2}) \cdot \frac{A_f}{x_f} = \frac{x_f}{2} \cdot \frac{A_f}{x_f} = \frac{A_f}{2}$$

OU plus simplement :  
A est proportionnelle à x,  
donc  $A(t_{1/2}) = A_f / 2$ .

$$A(t_{1/2}) = \frac{0,94}{2} = 0,47$$

**(0,25)** Graphiquement on trouve  $t_{1/2} = 7 \times 10^1$  s.

## 2.2. Deuxième expérience

2.2.1.(0,25) Reprenons les données de l'énoncé :

« 1 <sup>ère</sup> expérience »	2 <sup>e</sup> expérience
$V_A = 30,0 \text{ mL de la solution } S_A$ $V_B = 60,0 \text{ mL de la solution } S_B.$ $V_C = 10,0 \text{ mL de solution } S_C.$	$30,0 \text{ mL de solution } S_A,$ $30,0 \text{ mL de solution } S_B,$ $10,0 \text{ mL de solution } S_C$ $30,0 \text{ mL d'eau distillée.}$

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

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

$S_C$  : solution de peroxyde d'hydrogène dont la concentration est  $c_C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . »

$V_B$  a été divisé par deux, ainsi la quantité de matière d'anions iodure a été divisée par deux. Les autres quantités de matière de réactifs restent inchangées. Le volume total de la solution n'a pas changé.

Conclusion :  $[H_2O_{2(aq)}]_{\text{exp1}} = [H_2O_{2(aq)}]_{\text{exp2}}$  ;  $\frac{[I_{(aq)}^-]_{\text{exp1}}}{2} = [I_{(aq)}^-]_{\text{exp2}}$  ;  $[H_3O^+]_{\text{exp1}} = [H_3O^+]_{\text{exp2}}$

2.2.2.(0,25) Calculons la valeur de l'avancement final qui correspond à la nouvelle quantité de

matière de  $\Gamma$  : Si  $\Gamma$  est le réactif limitant alors  $c_B \cdot V_B - 2x_f = 0$  donc  $x_f = \frac{c_B \cdot V_B}{2}$

soit  $x_f = \frac{0,10 \times 30 \times 10^{-3}}{2} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

En reprenant les résultats du 2.1.1. pour le peroxyde d'hydrogène et les ions oxonium, on conclut que le réactif limitant n'a pas changé.

Il s'agit encore du **peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$**  et on a  $x_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

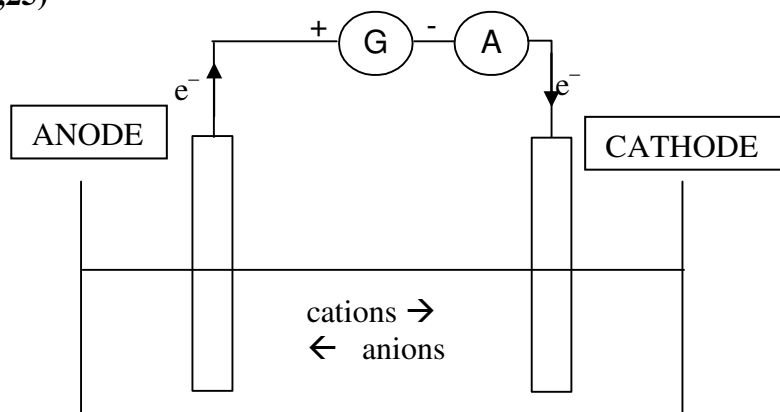
2.2.3.(0,25) La concentration en réactifs est un facteur cinétique : si la concentration  $[I_{(aq)}^-]$  diminue alors la réaction sera plus lente donc la tangente à la courbe à  $t = 0 \text{ s}$  sera moins verticale que précédemment. On en déduit que le temps de demi-réaction sera un peu plus grand pour l'expérience 2 que pour l'expérience 1.

2.2.4. (0,5)  $A_{1/2}$  et  $A_f$  ne varient pas, mais  $A_f$  sera atteinte après une durée plus importante.

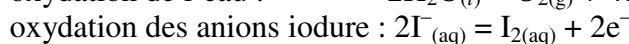
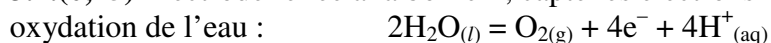
Voir courbe page précédente.

### 3. Électrolyse d'une solution d'acide iodhydrique.

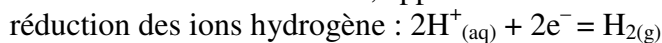
#### 3.1. (0,25)



3.2.(0,25) Électrode reliée à la borne +, capte les électrons fournis par des réactions d'oxydation :



Électrode reliée à la borne -, apporte des électrons qui sont consommés par des réactions de réduction :



3.3.(0,25) Anode siège de réactions d'oxydation, reliée à la borne + ; cathode siège de réactions de réduction, reliée à la borne -.

À l'anode (reliée à la borne +) : deux réactions étaient envisageables, mais comme il n'y a pas de dégagement gazeux, on en déduit que seule l'oxydation des anions iodure a lieu. **À l'anode production de diiode  $\text{I}_{2(aq)}$ .**

**À la cathode (reliée à la borne -) : production de dihydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$ .**

#### 3.4.1.(0,25) $Q = I \cdot \Delta t$

$$Q = 0,25 \times 30 \times 60$$

$$Q = 4,5 \times 10^2 \text{ C}$$

(0,25)  $Q = n_{e^-} \cdot F = I \cdot \Delta t$

$$n_{e^-} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

$$n_{e^-} = \frac{0,25 \times 30 \times 60}{9,65 \times 10^4}$$

$$n_{e^-} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

#### 3.4.2. (0,5)

D'après l'équation de réduction cathodique :  $2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$ , on a  $\frac{n_{e^-}}{2}$  consommée =  $n_{\text{H}_2}$  produite

$$n_{\text{H}_2 \text{ produite}} = \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot F}$$

$$\frac{V}{V_M} = \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot F}$$

$$V = \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot F} \cdot V_M$$

$$V = \frac{0,25 \times 30 \times 60}{2 \times 9,65 \times 10^4} \times 25 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ L} = \mathbf{58 \text{ mL de gaz H}_2 \text{ libéré à la cathode}}$$