

TS	Devoir surveillé N°4	Lundi 27/01/20
----	----------------------	----------------

Nom et Prénom :

Exercice 1 : La solution de Lugol (14,5 points)

Document 1 : Solution commerciale de Lugol

On vend en pharmacie, sous le nom de **Lugol**, un antiseptique à base de diiode de couleur brune. La solution commerciale de « **Lugol** à 1,00 % » contient 1,00 g de diiode pour 100 g de solution. Elle est chimiquement stable. Cependant, au contact de certains métaux (aluminium, fer, zinc...) ou exposée à la lumière, la solution perd de son efficacité bactéricide.
Masse volumique de la solution commerciale : $\rho(\text{lugol}) = 1,02 \text{ g.cm}^{-3}$

Document 2 : Catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction possible. Il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction; il n'intervient donc pas dans l'équation bilan.

Document 3 : Suivi cinétique de la décoloration de la solution de Lugol

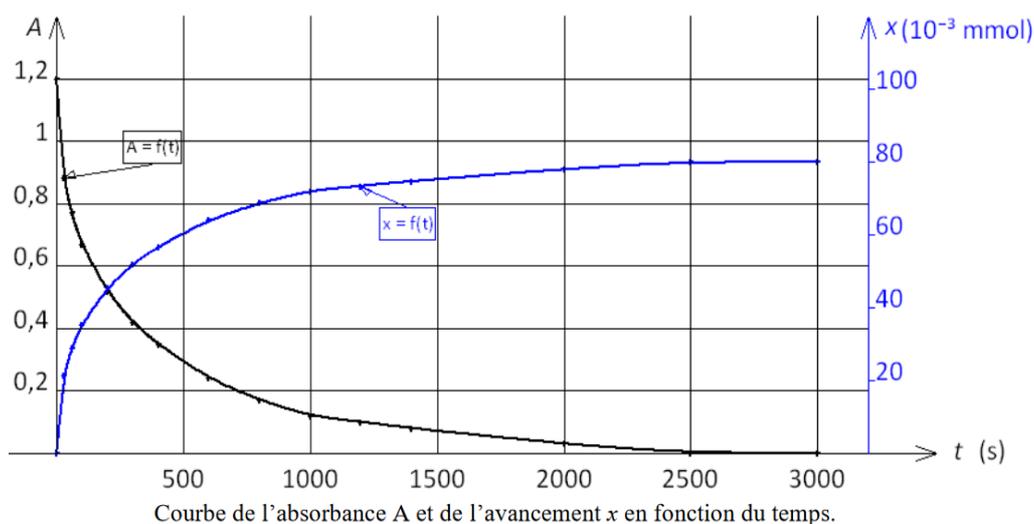
① Principe du suivi cinétique

Le diiode, de couleur orange en solution aqueuse, réagit lentement au contact du zinc solide
Couples d'oxydoréduction : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^{-}(\text{aq})$

② Première expérience à 20°C

On verse 2,0 mL de la solution commerciale de Lugol dans une fiole jaugée de 100,0 mL, qu'on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On bouche et on homogénéise la solution diluée S.
On relie le spectrophotomètre à la carte d'acquisition de l'ordinateur.

À l'instant $t = 0 \text{ s}$, on verse la solution S dans un bécher contenant une lame de zinc. Puis le spectrophotomètre mesure l'absorbance de la solution à différentes dates t , ce qui permet de tracer la courbe suivante :



A la fin de la réaction, la solution est incolore et il reste du zinc solide.

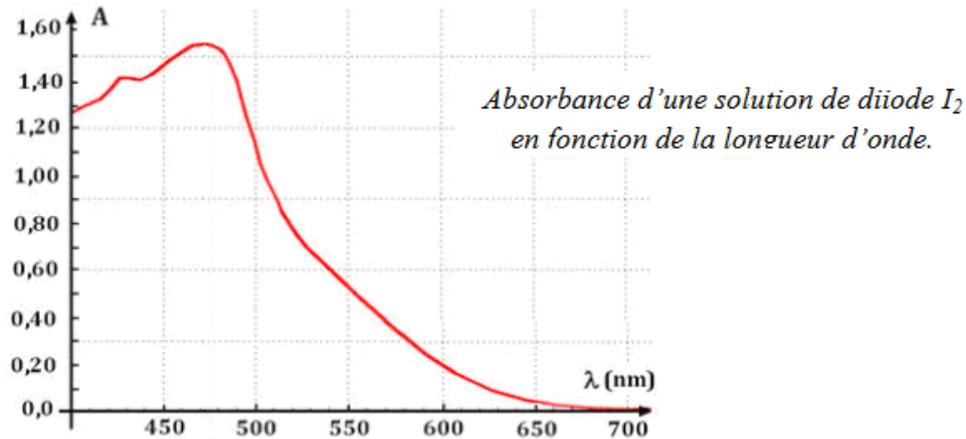
③ Seconde expérience à 20°C et éclairage sous lampe UV

On réalise la même expérience que précédemment, mais cette fois-ci, le mélange réactionnel est éclairé par une lampe UV.

Une fois la réaction achevée, on mesure le temps de demi-réaction $t'_{1/2} = 105 \text{ s}$.

Document 4 :Données concernant le diiode

Masse molaire moléculaire du diiode $M(I_2) = 254 \text{ g.mol}^{-1}$.



Questions :

1. Calculer la concentration molaire effective en diiode de la solution commerciale de Lugol.
2. Montrer que la concentration molaire effective en diiode de la solution S est de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Ecrire l'équation de la réaction étudiée par suivi cinétique.
4. En déduire le rôle du zinc lors de la réaction d'oxydoréduction. Justifier.
5. Quels réglages doit-on faire avant de commencer le suivi cinétique ?
6. Pourquoi peut-on réaliser un suivi colorimétrique de cette réaction ?
7. Exprimer la concentration molaire effective du diiode dans la solution S, notée $[I_2]_t$, en fonction de l'avancement $x(t)$.
8. a/ En déduire l'expression de l'absorbance $A(t)$ de la solution S en fonction de l'avancement $x(t)$ et l'absorbance à $t = 0 \text{ s}$ notée A_0 .
b/ Cette relation confirme-t-elle l'allure de la courbe de l'avancement en fonction du temps du document 3 ?
9. Exprimer puis calculer la concentration molaire effective en ions iodure à l'état final.
10. a/ Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
b/ Déterminer précisément la valeur du temps de demi-réaction pour la 1^{ère} expérience.
11. Tracer l'allure de la courbe $x(t) = f(t)$ sur le graphique du document n°3 que l'on obtiendrait lors de la seconde expérience. Justifier votre tracé. En déduire le rôle de la lampe UV.

1,5

1

1,5

0,5

1

0,5

1

1,5

0,5

1,5

1

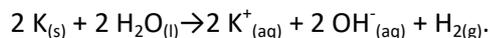
1

2

Exercice 2 : Production gazeuse (5,5 points)

Pour chaque question, seule la justification sera évaluée.

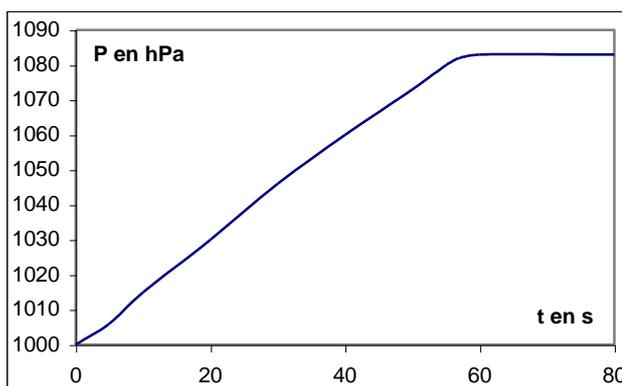
1/ Dans une enceinte fermée et thermostatée à 27°C, on introduit 195 mg de potassium solide (formé d'atomes K de masse molaire 39,0 g.mol⁻¹) dans 250 mL d'eau. On suit la cinétique de la réaction qui a lieu :



On suit la pression P dans l'enceinte. On obtient la courbe ci-dessous.

À T = 27°C et P = 1000 hPa, Vm = 24,9 L.mol⁻¹

À T = 27°C et P = 1080 hPa, Vm = 23,1 L.mol⁻¹



A- La quantité de dihydrogène formé est-elle égale à la quantité de potassium consommé ?

1

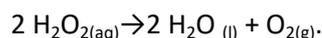
B- L'avancement maximal est-il égal à 2,50 mmol ?

1

C- Le volume de gaz dégagé est-il égal à 750 mL ?

1

2/ Le peroxyde d'hydrogène (« l'eau oxygénée ») est un antiseptique. Au cours du temps, la concentration en molécules H₂O₂ dans le flacon diminue par décomposition lente :



a/ Lors de sa fabrication, le flacon contient 0,560 mol de molécules H₂O₂ et 0,530 mol un mois plus tard.

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est égal à 24,0 L.mol⁻¹.

A- Un mois après la fabrication, le volume gazeux dégagé est-il égal à 30,0 mL ?

1

b/ La réaction de dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par ajout de quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer (III) (Fe³⁺ + 3 Cl⁻).

Couples d'oxydoréduction : H₂O₂ / H₂O

O₂ / H₂O₂

Fe³⁺ / Fe²⁺

B – Pourquoi l'action du catalyseur ne change pas l'équation de la réaction ?

(on s'aidera des ½ équations pour la justification)

1

C – Est-ce une catalyse enzymatique ?

0,5

CORRECTION

Exercice 1 : La solution de Lugol (14,5 points)

1. Calculer la concentration molaire effective en diiode de la solution commerciale de Lugol.

$$[I_2]_{com} = \frac{n(I_2)}{V_{Lugol}} = \frac{m(I_2)}{V_{Lugol} \times M(I_2)} = \frac{\%m \times m(Lugol)}{V_{Lugol} \times M(I_2)} = \frac{\%m \times \rho(Lugol)}{M(I_2)} = \frac{1,00 \times 10^{-2} \times 1,02 \times 10^3}{254}$$

$$[I_2]_{com} = 4,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Autre démarche :

D'après la masse volumique de la solution commerciale, 1,00 L a une masse $m = 1020 \text{ g}$ Lugol à 1,00% : $m(I_2) = 1/100 \times 1020 = 10,20 \text{ g}$ Quantité de matière : $n(I_2) = \frac{m(I_2)}{M(I_2)} = \frac{10,20}{254} = 4,02 \times 10^{-2} \text{ mol dans 1 L}$

$$[I_2]_{com} = 4,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2. Montrer que la concentration molaire effective en diiode de la solution S est de
- $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- .

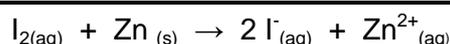
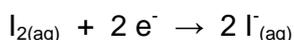
Dilution 2 mL dans 100 mL

Lors d'une dilution, il y a conservation de la quantité de matière. Le facteur de dilution est tel que :

$$f = \frac{V_{\text{fiolle}}}{V_{\text{pipette}}} = \frac{100}{2} = 50$$

$$[I_2]_S = \frac{[I_2]_{com}}{50} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3. Écrire l'équation de la réaction étudiée par suivi cinétique.



4. En déduire le rôle du zinc lors de la réaction d'oxydoréduction. Justifier.

Le zinc est un réactif, il est nécessaire à la réaction.

Il joue le rôle de réducteur car il cède des électrons.

5. Quels réglages doit-on faire avant de commencer le suivi cinétique ?

Régler la longueur d'onde du spectrophotomètre au maximum d'absorption du diiode ($\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$).

Faire le blanc (faire le zéro avec une solution incolore).

6. Pourquoi peut-on réaliser un suivi colorimétrique de cette réaction ?

Au cours de la réaction, le diiode brun (réactif) disparaît et il se forme des ions incolores : la solution devient de moins en moins colorée. On peut donc suivre l'évolution temporelle de cette réaction par suivi spectrophotométrique en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps.

7. Exprimer la concentration molaire effective du diiode dans la solution S, notée
- $[I_2]_t$
- , en fonction de l'avancement
- $x(t)$
- .

D'après l'équation : $n_t(I_2) = n_0(I_2) - x$ Sachant que : $n_t(I_2) = [I_2]_t \times V$ on en déduit $[I_2]_t = \frac{n_0(I_2) - x}{V} = [I_2]_0 - \frac{x}{V}$

8. a/ En déduire l'expression de l'absorbance $A(t)$ de la solution S en fonction de l'avancement $x(t)$ et l'absorbance à $t = 0$ s notée A_0 .

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A(t) = k \times [I_2]_t = k \times \frac{n_0(I_2) - x}{V}$$

$$A_0 = k \times [I_2]_0$$

$$A(t) = A_0 - \frac{k \times x}{V}$$

(Avec $\frac{A_0}{[I_2]_0} = \frac{1,2}{8,0 \times 10^{-4}} = 1500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- b/ Cette relation confirme-t-elle l'allure de la courbe de l'avancement en fonction du temps du document 3 ?

$$\frac{(A_0 - A(t)) \times V}{k} = x$$

L'absorbance $A(t)$ diminue au cours du temps, par conséquent A_0 étant maximale, $(A_0 - A(t))$ augmente. Et donc l'avancement augmente.

9. Exprimer puis calculer la concentration molaire effective en ions iodure à l'état final

$$[I^-] = \frac{2 \times x_{\max}}{V}$$

D'après la courbe $x_{\max} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ d'où $n(I^-)_f = 2 x_{\max} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ soit $[I^-] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

10. a/ Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

b/ Déterminer précisément la valeur du temps de demi-réaction pour la 1^{ère} expérience.

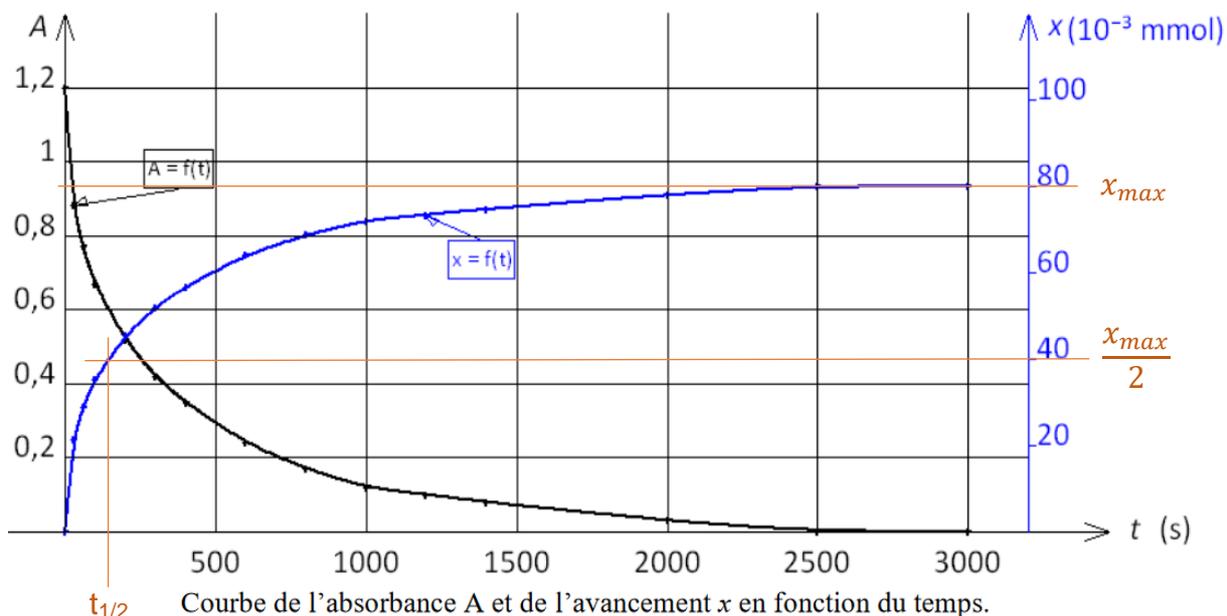
On détermine le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour $x = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{0,080}{2} = 0,040 \text{ mmol}$. Soit $t_{1/2} = 150 \text{ s}$.

11. Tracer l'allure de la courbe $x(t) = f(t)$ sur le graphique du document n°3 que l'on obtiendrait lors de la seconde expérience. Justifier votre tracé. En déduire le rôle de la lampe UV.

On remarque que le temps de demi-réaction est supérieur à celui de la seconde expérience (éclairage lumineux). On peut donc en conclure que l'éclairement accélère la réaction.

La courbe va donc augmenter plus vite pour atteindre le même avancement maximal.

Le rayonnement UV est un facteur cinétique.



Exercice 2 : Production gazeuse (5,5 points)

1/ Dans une enceinte fermée et thermostatée à 27°C, on introduit 195 mg de potassium solide (formé d'atomes K de masse molaire 39,0 g.mol⁻¹) dans 250 mL d'eau. On suit la cinétique de la réaction qui a lieu :



On suit la pression P dans l'enceinte. On obtient la courbe ci-dessous.

À T = 27°C et P = 1000 hPa, V_m = 24,9 L.mol⁻¹

À T = 27°C et P = 1080 hPa, V_m = 23,1 L.mol⁻¹

A- La quantité de dihydrogène formé est-elle égale à la quantité de potassium consommé ?

NON - D'après l'équation, pour 2 moles de potassium consommé, il se forme une seule mole de dihydrogène.

B- L'avancement maximal est-il égal à 2,50 mmol ?

OUI - D'après l'équation, $x_{\max} = n(\text{K})/2$ et $n(\text{K}) = m(\text{K})/M(\text{K}) = 0,195 / 39,0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol de potassium
Donc, $x_{\max} = 5,00 \cdot 10^{-3} / 2 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ mol = 2,50 mmol.

C- Le volume de gaz dégagé est-il égal à 750 mL ?

NON - $V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times V_m = 2,50 \cdot 10^{-3} \times 23,1 = 5,78 \cdot 10^{-3}$ L = 57,8 mL

Ou encore à l'aide de la relation des gaz parfaits, on peut écrire :

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\max} \times R \times T}{P_{\text{H}_2}} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times (273 + 27)}{1080 \cdot 10^2} = 5,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 57,8 \text{ mL}$$

2/ Le peroxyde d'hydrogène (« l'eau oxygénée ») est un antiseptique. Au cours du temps, la concentration en molécules H₂O₂ dans le flacon diminue par décomposition lente :



a/ Lors de sa fabrication, le flacon contient 0,560 mol de molécules H₂O₂ et 0,530 mol un mois plus tard.

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est égal à 24,0 L.mol⁻¹.

A- Un mois après la fabrication, le volume gazeux dégagé est-il égal à 30,0 mL ?

NON - $n_f(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,530 = 0,560 - 2 x_f$

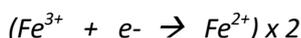
donc $x = (0,560 - 0,530) / 2 = 0,150$ mol

$n_f(\text{O}_2) = x_f = 0,150$ mol

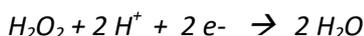
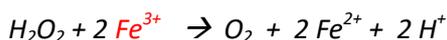
soit un volume $V(\text{O}_2) = 0,150 \times 24,0 = 3,60$ L

b/ La réaction de dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par ajout de quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer (III) (Fe³⁺ + 3 Cl⁻).

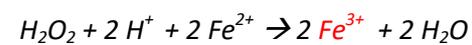
B- Pourquoi l'action du catalyseur ne change pas l'équation de la réaction ?



D'où la réaction avec le catalyseur :



Puis



Au final :



Le catalyseur est régénéré et n'apparaît donc pas dans l'équation finale de la réaction.

C- Est-ce une catalyse enzymatique ?

NON - Le catalyseur est un ion métallique en solution aqueuse (et non une enzyme) comme les espèces réactives. Il s'agit donc d'une catalyse homogène mais pas enzymatique.