

## Evaluation de Chimie/ Première S

### Exercice 1 : Titrage colorimétrique du diiode (**12 points**)

On suit par colorimétrie (apparition ou disparition de couleur) la réaction entre le thiosulfate de sodium et le diiode.

Dans un tube à essais contenant environ 1 mL de la solution aqueuse de diiode  $I_{2(aq)}$  de concentration  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on verse 3 mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+_{(aq)} + S_2 O_3^{2-}_{(aq)}$ ) de même concentration.

Pour la réaction considérée, les réactifs, les produits et leur couleur sont consignés dans le tableau suivant :

Réactif	Couleur	Produit	couleur
$I_{2(aq)}$	Jaune - orangé	$S_4 O_6^{2-}_{(aq)}$	incolor
$S_2 O_3^{2-}_{(aq)}$	incolor	$I^-_{(aq)}$	incolor

1. Pourquoi est – il aisé de suivre l'évolution de cette réaction par colorimétrie ?
2. Les ions sodium n'apparaissent pas dans l'équation car ce sont des ions spectateurs. Expliquer cet adjectif.
3. Ecrire alors l'équation chimique de la réaction considérée.
- 4.a. Calculer les quantités de matière initiales de chaque réactif. En déduire le réactif en excès.
- 4.b. Quelle est la couleur du mélange à l'état final.

5. Une teinture d'iode officinale a été préparée en mélangeant 5,0 g de diiode, 3,0 g d'iodure de potassium, 85 g d'éthanol et 7,0 g d'eau distillée. On appelle  $S_0$  la solution ainsi obtenue; sa masse volumique  $\rho_0$  est  $888 \text{ g.L}^{-1}$ .

5.a. Calculer la masse  $m_0$  du mélange ainsi obtenu. En déduire le volume  $V_0$  de cette solution.

5.b. Soit  $m_1$ , la masse de diiode dans la teinture d'iode officinale et  $C_1$  sa concentration molaire.

Exprimer  $C_1$  en fonction de  $m_1$ ,  $V_0$  et  $M_1$  (masse molaire du diiode).

5.c. Calculer  $C_1$  si la composition indiquée est exacte à 100%.

Donnée :  $M_1 = 253,8 \text{ g.mol}^{-1}$

6. Le titrage du diiode dans dans la teinture d'iode officinale est donc basé sur le principe de la réaction précédente. On suit la disparition de teinte du milieu réactionnel en ajoutant progressivement, à l'aide du burette, du thiosulfate de sodium dans un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de teinture d'iode officinale, jusqu'à la disparition de la dernière goutte de « particule colorée ». Les réactifs auront alors été introduits dans les proportions stœchiométriques.

La concentration en ions thiosulfates étant connue, on en déduit à partir d'un bilan de matière, la concentration en diiode. Le point d'arrêt est appelé l'**équivalence**.

6.a. Quand dit-on que les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques ?

6.b. Quelle est la quantité de matière  $n_1$  de diiode contenue dans ce  $V_1$  ? On supposera que la concentration en diiode dans la teinture d'iode officinale est  $C' = 1,79 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

6.c. Soit  $n_2$  la quantité de matière de thiosulfate de sodium versée.

Établir littéralement le tableau d'avancement de cette réaction.

7.a. Déterminer la valeur de  $n_2$  pour que les réactifs soient dans des proportions stœchiométriques.

7.b. Sachant que la concentration en ions thiosulfate est  $C_2 = 2,40 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer le volume  $V_2$  de thiosulfate de sodium versé pour atteindre l'équivalence.

**Exercice 2 : Spectrophotométrie (8 points)**

On désire déterminer la concentration en diiode dans  $S_0$  par un dosage par étalonnage.

**1.** pourquoi est – il aisé d'utiliser la spectrophotométrie ?

**2.** La solution étalon est une solution de diiode de concentration molaire  $C = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; à cette concentration, la solution de diiode est jaune.

**2.a.** Le spectrophotomètre utilisé n'a que 4 sources lumineuses, de longueur d'onde 470 nm (bleu), 565 nm (vert) , 585 (jaune-cyan) nm et 655 nm (rouge). Laquelle faut-il choisir pour mesurer les absorbances ?

**2.b.** On règle le spectrophotomètre à la longueur d'onde choisie et « on fait le blanc ». Que signifie cette expression ?

**3.** La mesure des absorbances  $A$  d'une échelle de teinte (solution étalon à différentes concentrations) permet de tracer la courbe suivante.

**3.a.** Quelle opération permet de réaliser une échelle de teinte ?

**3.b.** Cette courbe est-elle en accord avec la loi de Beer-Lambert ? Justifier.

**4.** La mesure de l'absorbance d'une solution  $S_1$  ( $S_0$  diluée 1000 fois) donne  $A_1 = 0,67$  .

**4.a.** Déterminer graphiquement la concentration  $C_1$  en diiode de la solution diluée.

**4.b.** En déduire la concentration  $C_{\text{exp}}$  en diiode de la teinture d'iode officinale.

**5.** Calculer l'écart relatif  $r$  entre  $C'$  et  $C_{\text{exp}}$  . Conclure.

## Correction

### Exercice 1 : Titrage colorimétrique du diiode

**1.** L'évolution de la réaction est suivie par la disparition de la coloration du diiode (jaune-orangé) qui est le seul réactif coloré. De plus les produits sont incolores.

**2.** Des ions sont dits spectateurs lorsqu'ils sont présents au cours de la réaction mais n'interviennent pas dans la réaction chimique.

**3.** L'équation de la réaction est :  $I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-(aq)} \rightarrow 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-(aq)}$

**4.a.** Les quantités de matière initiales

Le diiode :  $n = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 1 \cdot 10^{-3}$  soit  $n = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  .

Les ions thiosulfate :  $n = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 3 \cdot 10^{-3}$  soit  $n = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  ..

Les proportions des réactifs sont telles que le réactif en excès sont les ions thiosulfate.

**4.b.** Les ions thiosulfate étant en excès, à l'état final le mélange est incolore.

**5.a.** La masse  $m_0$  du mélange obtenu.

$$m_0 = 5,0 + 3,0 + 85 + 7,0 \text{ Soit } m_0 = 100 \text{ g} .$$

Le volume  $V_0$  de la solution.

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho} \quad \text{A.N. : } V_0 = \frac{100}{888} \text{ soit } V_0 = 1,13 \cdot 10^{-1} \text{ L} .$$

**5.b.**  $C_1 = \frac{m_1}{M_1 V_0}$

**5.c.** Application numérique.

$$C_1 = \frac{5,0}{1,13 \cdot 10^{-1} \times 253,8} \text{ Soit } C_1 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

**6.a.** On dit que des réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques lorsqu'ils sont entièrement consommés à la fin de la réaction.

**6.b.** Quantité de matière  $n_1$  de diiode dans  $V_1$  .

$$n_1 = 1,79 \cdot 10^{-1} \times 10 \cdot 10^{-3} \text{ Soit } n_1 = 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol} .$$

**6.c.** Tableau d'avancement.

Réaction		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-(aq)} \rightarrow 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-(aq)}$			
états	avancement	Quantités de matière en mol			
initial	$x=0$	$n_1$	$n_2$	0	0
En cours	$x$	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	$2x$	$x$
final	$x_{max}$	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - 2x_{max}$	$2x_{max}$	$x_{max}$

**7.a.** Valeur de  $n_2$  pour que les réactifs soient dans les proportions stœchiométriques.

$$n_1 - x_{max} = n_2 - 2x_{max} = 0 \text{ implique que } x_{max} = n_1 = \frac{n_2}{2} \text{ soit } n_2 = 2 n_1 .$$

A.N. :  $n_2 = 2 \times 1,79 \cdot 10^{-3}$  soit  $n_2 = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  .

**7.b.** Calcul du volume  $V_2$  de thiosulfate de sodium versé pour atteindre l'équivalence.

$$V_2 = \frac{n_2}{C_2}$$

A.N. :  $V_2 = \frac{3,58 \cdot 10^{-3}}{2,40 \cdot 10^{-1}}$  soit  $V_2 = 1,49 \cdot 10^{-2} \text{ L}$  .

## Exercice 2 : Spectrophotométrie

**1.** Le diiode étant une espèce colorée, absorbe la lumière visible qui est utilisée en spectrophotométrie. Il est donc aisé d'utiliser la spectrophotométrie.

**2.a.** La solution de diiode étant jaune, elle absorbe la longueur d'onde complémentaire à sa couleur. Il faut choisir la longueur d'onde de 470 nm (bleu).

**2.b.** « Faire le blanc » consiste à étalonner le spectrophotomètre avec le solvant de la solution étudiée.

**3.a.** L'opération qui permet de réaliser une échelle de teinte est la dilution.

**3.b.** Cette courbe est en accord avec la loi de Beer Lambert car elle traduit une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration ( $A = kC$ ).

**4.a.** Graphiquement on lit  $C_1 = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**4.b.** On en déduit que  $C_{\text{exp}} = 1,66 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  car  $C_{\text{exp}} = 1000C_1$ .

**5.** Calcul de l'écart relatif  $r$  entre  $C'$  et  $C_{\text{exp}}$

$$r = \frac{|C' - C_{\text{exp}}|}{C'} \quad \text{A.N. : } r = \frac{|1,79 \cdot 10^{-1} - 1,66 \cdot 10^{-1}|}{1,79 \cdot 10^{-1}} \times 100 \quad \text{soit } r = 7,26\%$$

### **Quelques réponses importantes sur le dernier TP**

**a.** D'après la classification périodique, le carbone a 4 électrons sur sa couche externe (dernière couche), l'oxygène en a 6, l'hydrogène 1 et l'azote 5.

**b.** Règle du duet et de l'octet.

Les atomes, dans leur quête de stabilité, veulent saturer leur couche externe à 2 électrons (duet) ou 8 électrons (octet) pour « ressembler » au gaz noble le plus proche.

**c.** Il manque 1 électron à l'hydrogène pour respecter la règle du duet. On en déduit que sa valence est 1 c'est à dire qu'il peut former une liaison covalence (doublet liant). Il n'a pas de doublet non liant.

Il manque 2 électrons à l'oxygène pour respecter la règle de l'octet. On en déduit que sa valence est 2 c'est à dire qu'il peut former 2 liaisons covalences (doublet liant). Il a 2 doublets non liants.

Il manque 3 électrons à l'azote pour respecter la règle de l'octet. On en déduit que sa valence est 3 c'est à dire qu'il peut former 3 liaisons covalences (doublet liant). Il a 1 doublet non liant.

Il manque 4 électrons au carbone pour respecter la règle de l'octet. On en déduit que sa valence est 4 c'est à dire qu'il peut former 4 liaisons covalences (doublet liant). Il n'a pas de doublet non liant.

**N.B.** : On peut retenir que le nombre de liaisons est égale au nombre d'électrons manquants pour satisfaire la règle de l'octet ou du duet.

**d.** La liaison covalente est une liaison issue de la mise en commun de 2 électrons par 2 atomes, chacun apportant le sien.

**e.** La formule de Lewis d'une molécule est sa formule développée dans laquelle figure les doublets non liants s'ils existent.

**f.** La molécule du méthanal est plane car elle a une forme triangulaire.

*Bon courage pour les révisions*