

Exercice n°1. Dosage d'une solution de colorant

Le *Lugol* est une préparation vendue en pharmacie constituée de diiode I₂ dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

Pour doser une telle préparation élaborée dans une pharmacie, on procède à un dosage spectrophotométrique par étalonnage. Pour cela, on prépare diverses solutions étalons de concentrations en diiode, C_i, connues, on mesure leurs absorbances A_i à une longueur d'onde donnée et on trace A_i = f(C_i). La mesure de l'absorbance d'une solution diluée de *Lugol* permet d'en déduire la concentration cherchée.

On dispose de quatre solutions étalons S₁, S₂, S₃ et S₄ de concentrations C₁, C₂, C₃ et C₄ dont mesure l'absorbance avec un spectrophotomètre à λ = 540 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

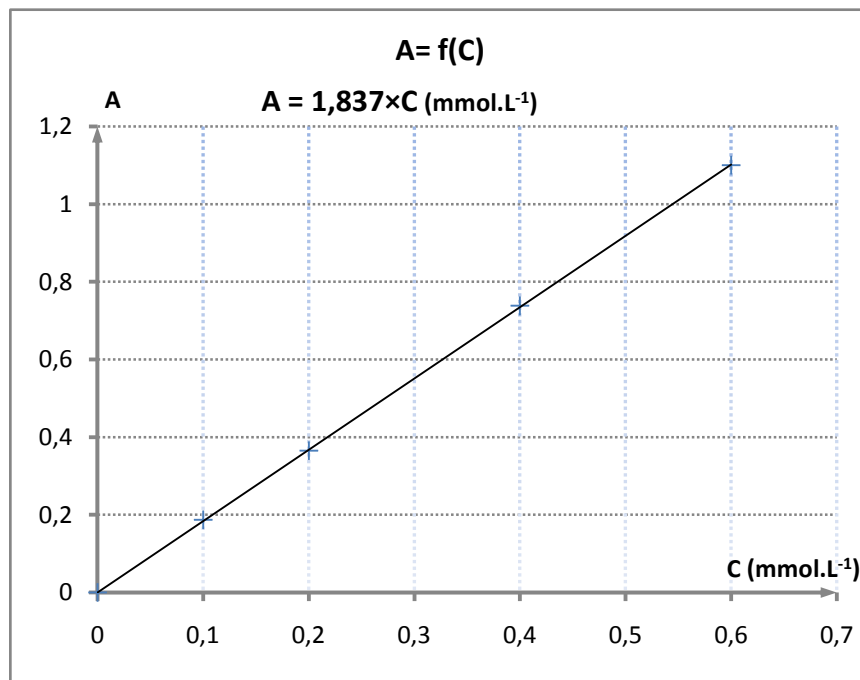
C _i (mmol. L ⁻¹)	0,100	0,200	0,400	0,600
A _i	0,187	0,365	0,738	1,100

La solution commerciale est diluée cent fois ; l'absorbance de la solution S ainsi obtenue, mesurée à λ = 540 nm vaut A_s = 0,725

1. La solution de diiode est de couleur jaune. Dans quel domaine de longueur d'onde se situe vraisemblablement le maximum d'absorption?

Jaune = Rouge + vert ; le diiode absorbe la couleur complémentaire donc le bleu.

2. Vérifier que les solutions de diiode suivent la loi de Beer-Lambert.



La courbe représentant A en fonction de C est une droite passant par l'origine donc A et C sont proportionnels. Les solutions de diiode suivent donc bien la loi de Beer-Lambert. A = kC
L'équation de la droite est :
A = 1,837 C (mmol.L⁻¹)

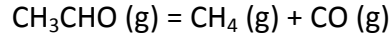
3. En déduire la concentration de la solution S, puis celle de la solution commerciale. Comparer valeur trouvée à celle annoncée par le pharmacien sur l'étiquette : diiode à 10,0 g. L⁻¹.

La concentration de la solution S est donc $C_S = \frac{A_S}{k} \rightarrow C_S = \frac{0,725}{1,837} = 0,395 \text{ mmol.L}^{-1}$

La solution commerciale qui a été diluée 100 fois a donc une concentration de 39,5 mmol.L⁻¹. Le titre massique est donc $t = M(I_2) \times C \rightarrow t = (2 \times 127) \times 39,5 \times 10^{-3} = 10,0 \text{ g}$.
C'est la valeur annoncée par le pharmacien.

Exercice n°2. Décomposition de l'éthanal

En phase gazeuse, l'éthanal CH₃CHO se décompose à température élevée suivant d'équation :



La cinétique de cette réaction a été étudiée en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé, une quantité n₀ d'éthanal, puis en mesurant à température constante la pression totale p_t dans le récipient en fonction du temps. Une étude conduite à 507 °C donne les résultats suivants :

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
p _t (kPa)	24,00	28,00	30,85	33,00	34,67	37,09	38,77	40,00	40,95	41,69	42,29	42,79	43,20

1. Exprimer la quantité totale de matière gazeuse n_{gaz} à un instant t en fonction de n₀ et de l'avancement x(t).

équation de la réaction		CH ₃ CHO _(g)	=	CH ₄ (g)	+	CO _(g)
état du système	avancement	n _{CH₃CHO}		n _{CH₄}		n _{CO}
état initial	0	n ₀		0		0
état intermédiaire	x	n ₀ - x		x		x

$$n_{\text{gaz}} = n_{\text{CH}_3\text{CHO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} = (n_0 - x) + x + x = n_0 + x(t)$$

2.

- a. Exprimer l'avancement x(t) en fonction de la température T du volume V et des pressions p_t(t) et p(0). *Equation des gaz parfaits* : p_t(t)V = [n₀ + x(t)]RT = n₀RT + x(t)RT

$$\text{A } t = 0 \text{ s : } p(0)V = n_0RT ; \text{ donc } p_t(t)V = p(0)V + x(t)RT \text{ soit } p_t(t) = p(0) + \frac{x(t)}{V}RT$$

$$\frac{x(t)}{V} = \frac{p_t(t) - p(0)}{RT}$$

- b. Pourquoi est-il nécessaire de maintenir constante la température pour suivre cette réaction par manométrie ?

Pour que p_t(t) soit proportionnel à n_{gaz}, il faut T et V constants.

- c. Exprimer numériquement le rapport $\frac{x(t)}{V}$ en fonction de p_t(t). En déduire les concentrations des différentes espèces pour t = 50 min.

$$p_t(t) = p(0) + \frac{x(t)}{V}RT \rightarrow p_t(t) - p(0) = \frac{x(t)}{V}RT \rightarrow \frac{x(t)}{V} = \frac{p_t(t) - p(0)}{RT}$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}](t) = \frac{n_0 - x}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{x}{V} = \frac{p(0)}{RT} - \frac{p_t(t) - p(0)}{RT} = \frac{2p(0) - p_t(t)}{RT}$$

$$[\text{CH}_4_{(g)}] = [\text{CO}_{(g)}] = \frac{x(t)}{V} = \frac{p_t(t) - p(0)}{RT}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}](50) = \frac{2p(0) - p_t(50)}{RT} = \frac{2 \times 24,00 - 40,00}{8,314 \times 780} \times 10^3 = 1,234 \text{ mol.m}^{-3} = 1,234 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$\bullet [\text{CH}_4_{(g)}](50) = [\text{CO}_{(g)}](50) = \frac{p_t(50) - p(0)}{RT} = \frac{(40,00 - 24,00) \times 10^3}{8,314 \times 780} = 2,467 \text{ mol.m}^{-3}$$

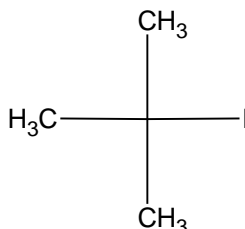
$$\bullet [\text{CH}_4_{(g)}](50) = [\text{CO}_{(g)}](50) = 2,467 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Exercice n°3. Hydrolyse du 2-iodo-2-méthylpropane

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction totale entre l'eau et le 2-iodo-2-méthylpropane. Pour cela, on place sur un agitateur magnétique un bécher contenant 80 mL d'un mélange d'eau et de propanone, on y introduit la cellule conductimétrique, puis on ajoute 20 mL d'une solution de 2-iodo-2-méthylpropane de concentration apportée $C = 100 \text{ mmol.L}^{-1}$ tout en déclenchant le chronomètre.

1.

- a. Écrire la formule du 2-iodo-2-méthylpropane. Il sera par la suite noté plus simplement RI.



- b. L'équation de la réaction qui se produit peut s'écrire :



Justifier l'emploi de la conductimétrie pour suivre son déroulement.

Initialement quasi nulle la conductivité augmente lors de l'avancement de la réaction car il se forme des ions $\text{H}^+_{(aq)}$ et $\text{I}^-_{(aq)}$

2.

- a. Déterminer n_0 : quantité initiale de RI dans le mélange réactionnel.

$$n_0 = CV \rightarrow n_0 = 100 \times 20 \times 10^{-3} = 2,0 \text{ mmol}$$

- b. Faire un tableau d'avancement.

équation de la réaction		$\text{RI}_{(e)} + \text{H}_2\text{O}_{(e)} = \text{ROH}_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{I}^-_{(aq)}$				
état du système	avancement	$n(\text{RI})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{ROH})$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{I}^-)$
état initial	0	n_0	grande	0	0	0
état intermédiaire	x	$n_0 - x$	grande	x	x	x
état final	$x_f = n_0$	0	grande	n_0	n_0	n_0

- c. Expliquer pourquoi la conductance initiale $G(0)$ du mélange n'est pas tout à fait nulle.

L'eau utilisée contient déjà des ions.

- d. On rappelle que $G(t) = k\sigma(t)$ où k est la constante de la cellule du conductimètre, et $\sigma(t)$ la conductivité de la solution.

Exprimer la conductance $G(t)$ de la solution en fonction de la conductance initiale $G(0)$, de la constante k , de l'avancement $x(t)$, du volume V du mélange réactionnel et des conductivités molaires ioniques λ_{H^+} et λ_{I^-} supposée connues.

$$G(t) = G(0) + k\sigma(t) = G(0) + k\left\{ \lambda_{H^+} \times [H^+(t)] + \lambda_{I^-} \times [I^-(t)] \right\}$$

$$G(t) = G(0) + k \left[\lambda_{H^+} \times \frac{x(t)}{V} + \lambda_{I^-} \times \frac{x(t)}{V} \right] = G(0) + k \frac{x(t)}{V} [\lambda_{H^+} + \lambda_{I^-}]$$

3.

a. Exprimer $G(\infty)$ en fonction de $G(0)$, k , n_0 , V et des conductivités molaires ioniques λ_{H^+} et λ_{I^-} .

$$G(\infty) = G(0) + k \left\{ \lambda_{H^+} [H^+(\infty)] + \lambda_{I^-} [I^-(\infty)] \right\} = G(0) + k \frac{n_0}{V} [\lambda_{H^+} + \lambda_{I^-}]$$

b. Établir que $x(t) = \frac{G(t) - G(0)}{G(\infty) - G(0)} \times n_0$

$$G(\infty) - G(0) = k \frac{n_0}{V} [\lambda_{H^+} + \lambda_{I^-}]$$

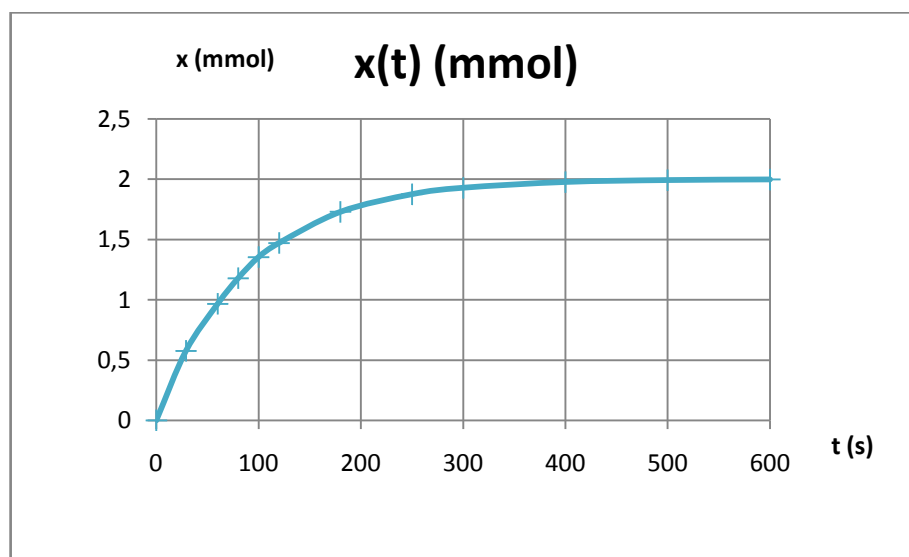
$$G(t) - G(0) = k \frac{x(t)}{V} [\lambda_{H^+} + \lambda_{I^-}]$$

$$\frac{G(t) - G(0)}{G(\infty) - G(0)} = \frac{x(t)}{n_0} \rightarrow x(t) = \frac{G(t) - G(0)}{G(\infty) - G(0)} \times n_0$$

4.

a. Compléter le tableau ci-dessus, puis tracer la courbe représentant $x(t)$.

t(s)	0	29	60	80	100	120	180	250	300	400	500	600
G(t) (μS)	3,1	245,2	408,9	498,1	571,8	620,9	729,19	790,7	813	833,2	839,8	842
x(t) (mmol)	0	0,576	0,966	1,179	1,354	1,471	1,729	1,875	1,929	1,977	1,992	1,998



b. Trouver la composition du mélange réactionnel à la date $t = 200$ s.

$$x(200) = 1,79 \text{ mmol} = n(\text{ROH}) = n(\text{H}^+) = n(\text{I}^-)$$

$$n(\text{RI}) = n_0 - x(200) = 2,00 - 1,79 = 0,21 \text{ mmol}$$