

Comment maintenir l'iode en solution ?

Terminale spécialité Physique-Chimie • Transformations et état d'équilibre

1. Réglage du spectrophotomètre et concentration en ions triiodure

Pour obtenir la meilleure sensibilité, on règle le spectrophotomètre au maximum du spectre d'absorption. La lecture graphique donne :

$$\boxed{\lambda_{\max} \simeq 350 \text{ nm}} \quad \text{et} \quad \varepsilon(\lambda_{\max}) \simeq 2,10 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

La loi de Beer-Lambert donne alors :

$$[\text{I}_3^-]_f = \frac{A}{\varepsilon \ell} = \frac{1,19}{2,10 \times 10^4 \times 0,500} = 1,13 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

2. Taux d'avancement final

Les masses molaires des espèces dissoutes valent :

$$M(\text{I}_2) = 2M(\text{I}) = 253,8 \text{ g mol}^{-1}$$

et

$$M(\text{KI}) = M(\text{K}) + M(\text{I}) = 166,0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Les quantités de matière initiales sont donc :

$$\begin{aligned} n_i(\text{I}_2) &= \frac{12,7 \times 10^{-3}}{253,8} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ mol}, \\ n_i(\text{I}^-) = n_i(\text{KI}) &= \frac{83,0 \times 10^{-3}}{166,0} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

L'équation de réaction montre que $x_f = n_f(\text{I}_3^-)$. Ainsi :

$$x_f = [\text{I}_3^-]_f V = 1,13 \times 10^{-4} \times 0,2500 = 2,83 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Les réactifs réagissent dans les proportions 1 : 1. Le diiode est limitant, donc :

$$x_{\max} = n_i(\text{I}_2) = 5,00 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Le taux d'avancement final vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{2,83 \times 10^{-5}}{5,00 \times 10^{-5}} = 0,566 = 56,6 \, \%.$$

La transformation n'est donc pas totale : les réactifs et le produit coexistent à l'équilibre.

3. Constante d'équilibre

Les concentrations initiales des réactifs sont :

$$[\text{I}_2]_i = \frac{5,00 \times 10^{-5}}{0,2500} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{I}^-]_i = \frac{5,00 \times 10^{-4}}{0,2500} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

À l'équilibre :

$$[\text{I}_3^-]_f = 1,13 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{I}_2]_f = 2,00 \times 10^{-4} - 1,13 \times 10^{-4} = 8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{I}^-]_f = 2,00 \times 10^{-3} - 1,13 \times 10^{-4} = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

La soustraction fait perdre un chiffre significatif à $[\text{I}_2]_f$: les deux concentrations initiales sont connues au rang 10^{-6} , donc leur différence aussi. La constante d'équilibre calculée ci-dessous ne pourra donc comporter que **deux** chiffres significatifs.

Le quotient de réaction s'écrit, avec les valeurs numériques des concentrations exprimées en mol L^{-1} :

$$Q_r = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}.$$

À l'équilibre, $Q_{r,\text{éq}} = K$. On obtient :

$$K = \frac{1,13 \times 10^{-4}}{(8,7 \times 10^{-5})(1,89 \times 10^{-3})} \simeq 6,9 \times 10^2.$$

Ainsi, à 24°C :

$$\boxed{K \simeq 6,9 \times 10^2}.$$

4. Ajout d'ions iodure

Juste après l'ajout, avant toute nouvelle évolution chimique :

$$[\text{I}_2] = 8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{I}_3^-] = 1,13 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{I}^-] = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Le quotient de réaction vaut alors :

$$Q_{r,i} = \frac{1,13 \times 10^{-4}}{(8,7 \times 10^{-5})(5,00 \times 10^{-3})} \simeq 2,6 \times 10^2.$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct : du diiode et des ions iodure sont consommés, tandis que des ions triiodure sont formés.

Un excès d'ions iodure favorise donc la conversion du diiode en ions triiodure. Il permet de maintenir une plus grande quantité d'iode dissoute dans la solution aqueuse de Lugol.

5. Prédiction du nouvel état d'équilibre

a. La ligne à écrire

Pour une valeur $y = x/V$, la réaction $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ consomme y de chaque réactif et forme y de produit. Les concentrations deviennent $[I_2] = I_2 - y$, $[I^-] = I_m - y$ et $[I_3^-] = I_3 + y$, d'où :

$$Q_r = (I_3 + y) / ((I_2 - y) * (I_m - y))$$

La ligne complète le Q_r = laissé vide et conserve son indentation de quatre espaces : si elle sortait du bloc de la boucle, Q_r ne serait jamais remis à jour et la boucle tournerait indéfiniment. Les parenthèses du dénominateur sont indispensables ; sans elles, Python divise par $(I_2 - y)$ puis multiplie par $(I_m - y)$.

Le $Q_r = 0.0$ écrit avant la boucle n'est qu'une **valeur d'amorçage** : il suffit qu'elle soit inférieure à K pour que le premier tour ait lieu. Elle ne représente aucun état du système.

b. La condition de la boucle

La question 4 a établi que $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct. Le quotient de réaction augmente donc tant que la transformation se poursuit, et le système cesse d'évoluer lorsqu'il atteint K . Tant que $Q_r < K$ reste vrai, il faut donc continuer à faire croître l'avancement — d'où la condition retenue. Elle garantit aussi la **terminaison** de la boucle : Q_r croît strictement à chaque tour, et finit par dépasser K .

c. Le nouvel état d'équilibre

Avec $y = 4,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$:

$$[I_3^-]_f = 1,13 \times 10^{-4} + 4,18 \times 10^{-5} = \boxed{1,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

Les deux autres concentrations valent $[I_2]_f = 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $[I^-]_f = 4,96 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; on vérifie que leur quotient redonne bien $K \simeq 6,9 \times 10^2$.

La concentration en ions triiodure passe de $1,13 \times 10^{-4}$ à $1,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soit un gain de 37 %. Autrement dit, près de la moitié du diiode encore libre — il en restait $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, il n'en reste que $4,5 \times 10^{-5}$ — a été mis en solution sous forme d'ions triiodure. Le raisonnement qualitatif de la question 4 se trouve ainsi chiffré.