

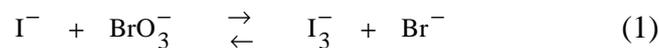
## Problème VI :

### *Catalymétrie (d'après CCP 1999)*

On s'intéresse dans cet exercice à la "catalymétrie" qui est une technique d'analyse basée sur une détermination cinétique de traces de substances douées d'activité catalytique vis-à-vis d'une réaction indicatrice (catalyse homogène). La réaction dite indicatrice n'est autre que la réaction catalysée par la substance à quantifier.

#### 1- Etude de la réaction indicatrice : oxydation de l'iodure par le bromate.

L'iodure  $I^-$  est oxydé par le bromate  $BrO_3^-$  en milieu acide suivant la réaction (1) :



La solution initiale type pour étudier la réaction indicatrice est préparée de la façon suivante : on introduit  $10^{-4}$  mole de bromate de sodium ( $BrO_3^- ; Na^+$ ) et  $10^{-3}$  mole d'iodure de sodium ( $I^- ; Na^+$ ) dans 100 mL d'eau ; puis le pH de la solution aqueuse ainsi obtenue est immédiatement ajusté à une valeur de 3,0 par l'ajout (à dilution négligeable) d'une solution d'un tampon pH concentré dont les composants n'ont aucune incidence sur le déroulement de la réaction indicatrice.

- 1- Préciser le degré d'oxydation de l'élément brome dans  $BrO_3^-$  et  $Br^-$ , ainsi que de l'élément iode dans  $I^-$ .

Déduire de la réaction de formation de  $I_3^-$  selon :  $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ , les degrés d'oxydation de l'élément iode dans  $I_3^-$ .

- 2- Quelle est, pour chacun des couples acido-basiques  $HBrO_3/BrO_3^-$  et  $HBr/Br^-$ , l'espèce prédominante dans la solution initiale préparée à pH = 3,0 ? Justifier vos réponses.
- 3- Représenter les structures de Lewis de  $BrO_3^-$  et déterminer sa géométrie en utilisant la méthode de répulsion des paires électroniques des couches de valence (Valence Shell Electron Pair Repulsion).



- 4- Equilibrer la réaction entre  $I^-$  et  $BrO_3^-$ .
- 5- Ecrire le couple rédox  $BrO_3^-/Br^-$ , puis établir l'expression de son potentiel standard à partir des données thermodynamiques.  
Sachant que potentiel standard est égal à 1,44 V, déterminer le potentiel rédox d'une solution équimolaire en  $BrO_3^-$  et  $Br^-$  à  $pH = 3,0$ .

- 6- D'un point de vue thermodynamique, la réaction indicatrice (1) peut-elle se produire ? Justifier votre réponse.

Exprimer littéralement la constante d'équilibre  $K_e$  de cette réaction.

*d'après CCP 1999*

**Correction :**

**1 Etude de la réaction indicatrice : oxydation de l'iodure par le bromate.**

1- Les nombres d'oxydation sont définis à partir :

- de la charge portée par un élément lorsqu'il est seul : le nombre d'oxydation de cet élément est sa charge ; il est écrit en chiffre romain.
- de la structure de Lewis de l'édifice polyatomique et l'attribution des électrons des liaisons à l'élément le plus électronégatif. La charge portée par un élément est alors son nombre d'oxydation.

On a une relation simple entre les nombres d'oxydation et la charge globale de l'édifice polyatomique :

$$\sum_{\text{tous les éléments}} \text{n.o.} \times \text{nombre d'éléments} = \text{charge globale de l'édifice}$$

Ainsi de manière générale, l'oxygène étant l'élément le plus électronégatif a un nombre d'oxydation usuel de  $-II$  alors que l'hydrogène, élément le moins électronégatif a un nombre d'oxydation de  $+I$ . En appliquant la relation ci-dessus, il est alors aisé de déterminer les nombres ou degré d'oxydation de l'élément brome dans  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{Br}^-$ , ainsi que de l'élément iode dans  $\text{I}^-$  :

$$\text{n.o}(\text{Br})_{\text{BrO}_3^-} + 3 \times \text{n.o}(\text{O}) = -1$$

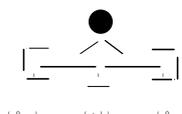
avec  $\text{n.o}(\text{O}) = -2$ , on en déduit :  $\text{n.o}(\text{Br})_{\text{BrO}_3^-} = +V$

$$\text{n.o}(\text{Br})_{\text{Br}^-} = -I ;$$

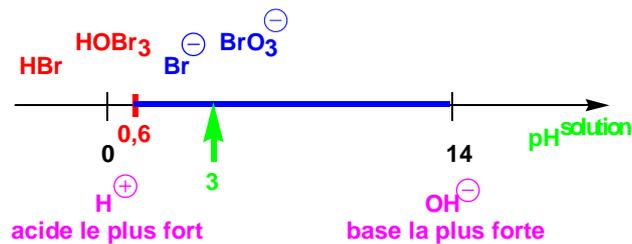
$$\text{n.o}(\text{I})_{\text{I}^-} = -I$$

On en déduit de la réaction de formation de  $\text{I}_3^-$  selon :  $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  (réaction de complexation) les degrés d'oxydation de l'élément iode dans  $\text{I}_3^-$  sont 2 I (0) et 1 I(-I).

La structure de Lewis de  $\text{I}_3^-$  est :



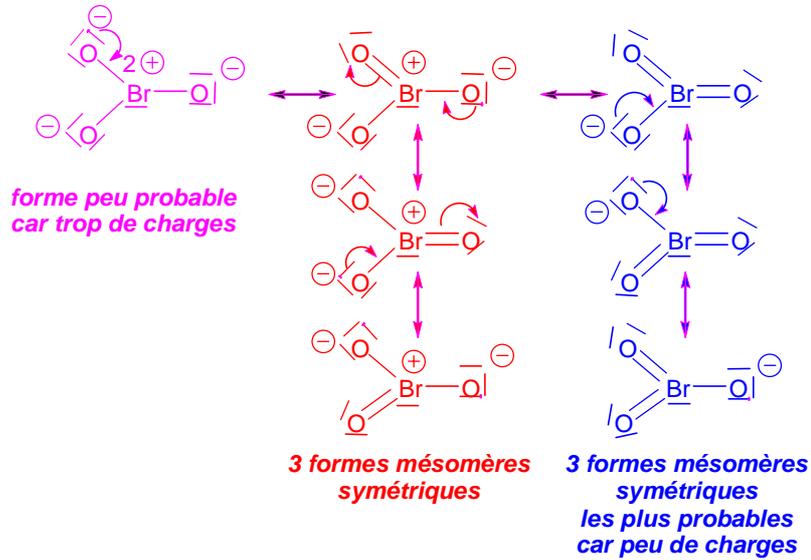
- 2- Pour chacun des couples acido-basiques  $\text{HBrO}_3/\text{BrO}_3^-$  et  $\text{HBr}/\text{Br}^-$ , les espèces prédominantes dans la solution initiale préparée à  $\text{pH} = 3,0$  sont les ions  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{Br}^-$ . En effet, le  $\text{pK}_a$  de l'acide  $\text{HBrO}_3$  étant de 0,6, pour un  $\text{pH}$  de solution supérieur à cette valeur l'ion  $\text{BrO}_3^-$  prédomine. D'autre part, l'acide bromhydrique  $\text{HBr}$  étant un acide fort, il est donc totalement dissocié dans l'eau. Sa base conjuguée, l'ion bromure  $\text{Br}^-$  prédomine alors. En résumé, sur un diagramme de prédominance établi selon une échelle de  $\text{pH}$  de la solution, on a :



*Diagramme de prédominance*

- 3- La structure de Lewis de  $\text{BrO}_3^-$  se détermine à partir des électrons de valence :
- le brome a 7 électrons de valence ;
  - l'oxygène  $6 \times 3$  ;
  - la charge négative rajoute 1 électron supplémentaire
  - soit au totale 26 électrons à répartir dans 13 doublets de telle sorte à ce que la règle de l'octet soit vérifiée, soit écrire un maximum de liaisons, faire apparaître un minimum de charges, et éventuellement des charges en accord avec l'électronégativité. Dans le cas présent, le brome étant moins électronégatif que l'oxygène, ce dernier doit donc porter préférentiellement la charge négative. On remarque enfin que le brome appartient à la 4<sup>ème</sup> période, il peut donc être hypervalent.

On en déduit donc la structure de Lewis de Lewis :

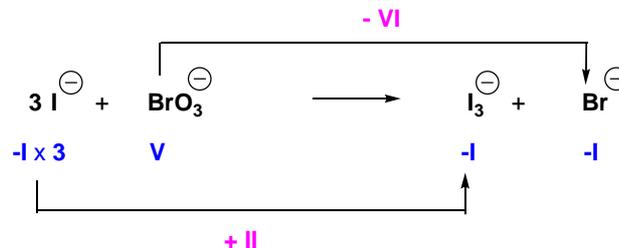


Sa géométrie en utilisant la méthode de répulsion des paires électroniques des couches de valence (Valence Shell Electron Pair Repulsion) est de type AX<sub>3</sub>E donc pyramidale à base triangulaire :

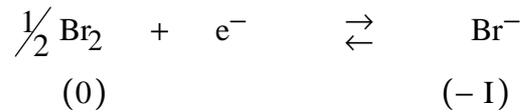


4- En utilisant les nombres d'oxydation et sachant que la variation globale des nombres d'oxydation est égale en valeur absolue, on équilibre la réaction entre  $I^-$  et  $BrO_3^-$  de la manière suivante :

- équilibrer le nombre d'éléments d'iode ;
- calculer la variation globale des nombres d'oxydation (+II) pour les 3 éléments iode et -VI pour le brome :







de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} = E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{Br}^-]}$$

En supposant qu'à l'équilibre, les 3 couples sont en présence, il y donc égalité des 3 potentiels d'oxydoréduction, soit :

$$E_{\text{HBrO}_3 / \text{Br}_2} = E_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} = E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-}$$

$$\text{soit } 6 \times E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-} = 5 \times E_{\text{HBrO}_3 / \text{Br}_2} + E_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-}$$

$$6 \times E^\circ_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-} = 5 \times E^\circ_{\text{HBrO}_3 / \text{Br}_2} + E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + 0,06 \times \text{pK}_a$$

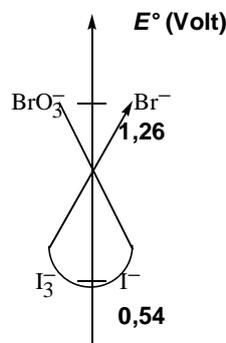
Une solution équimolaire en  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{Br}^-$  à  $\text{pH} = 3,0$  a un potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-} = E^\circ_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$$

$$\text{avec } [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-]$$

$$\text{d'où } E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-} = 1,44 + \frac{0,06}{6} \log \left[ (10^{-3})^6 \right] = 1,26 \text{ V}$$

- 6- La réaction indicatrice (1) peut se produire car elle met en jeu l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort :



Problème

La constante d'équilibre  $K_e$  de cette réaction vaut numériquement :

$$K_e = 10^{\frac{1,44 - 0,54}{0,06} \times 6} = 10^{90}$$

La réaction est quantitative !

*d'après CCP 1999*