Remarque générale :
Sujet facile décomposable en plusieurs exercices traitant :

- Equilibre binaire, il manquerait l'analyse d'un diagramme avec utilisation du théorème des moments et/ou la détermination de composition à partir des courbe d'ébullition ou de rosée.
- Solution aqueuse (un peu calculatoire), dosage très facile
- Cinétique formelle (classique, un bon exercice de SUP PCSI)
- Dosage par argentimétrie (sans trop d'intérêt)

On peut regretter l'absence de cristallographie, de diagramme d'Ellingham et d'analyse d'un diagramme binaire qui sont des points importants du programme de MP.

A-1- Il s'agit de la **sublimation**.

A-2-1-1- On a placé m_0 = 0,5 g de diiode solide soit n_O = $2{,}0\times10^{-3}$ mol.

On a :	$I_2(s)$	=	$I_2(g)$
t = 0	$2{,}0\times10^{-3}$		0
t	$2{,}0\times10^{-3}-\xi$		ξ

La pression de diiode à l'équilibre est égale à la pression de vapeur soit

$$P_{I_{2(g)},éq} = P^{sat} = \frac{\xi.R.T}{V_0} \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{P^{sat}\times V_0}{RT}$$

AN : $\xi = \dfrac{62{,}5\times50\times10^{-3}}{8{,}314\times(273{,}15+30)} = 1{,}2\times10^{-3}$ mol

Donc $m(I_2,g) = 1{,}2\times10^{-3}\times(2\times126{,}90)$ = **0,31 g**

A-2-1-2- Par conservation du diiode : $m(I_2,s) = m_0 - m(I_2,g)$ = **0,19 g**

A-2-1-3- La pression à l'intérieur du récipient est la pression de vapeur soit P^{sat} = **62,5 Pa**

A-2-2- A 50°C, si on suppose qu'il y a équilibre comme précédemment, on obtient : $\xi = \dfrac{P^{sat}\times V_0}{RT}$ = $5{,}3\times10^{-3}$ mol ce qui est impossible car ξ doit être inférieur à $2{,}0\times10^{-3}$ mol.
L'équilibre ne peut exister, par conséquent tout le solide se sublime. On a donc : **$m(I_2,g)$ = m_0 = 0,5 g** et **$m(I_2,s)$ = 0 g**,

P = $P_{I_{2(g)}} = \dfrac{n_0.R.T}{V_0} = \dfrac{2{,}0\times10^{-3}\times8{,}314\times323{,}15}{50\times10^{-3}}$ AN : P = **106 Pa**

B-1-1- La solubilité est la quantité maximale de diiode solide que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau. Ici à 25°C, S = 0,340 $g.L^{-1}$, on peut donc dissoudre au maximum 0,170 g de solide dans 0,5 L d'eau ; on ne peut donc dissoudre 5 g de diiode.

B-1-2- On a $K_1^0 = \dfrac{\left[I_3^-\right]\times c^0}{\left[I_2\right]\times\left[I^-\right]}$

B-1-3-1- $C_2 = \dfrac{n(K^+)}{V_{solution}} = \dfrac{\frac{m(KI)}{M(KI)}}{V_{solution}} = \dfrac{m(KI)}{M(KI)\times V_{solution}}$

AN : $C_2 = \dfrac{20}{(39{,}10+126{,}90)\times0{,}5}$ = **$2{,}4\times10^{-1}$ mol.L^{-1}**

B-1-3-2-

- Conservation de la matière du diiode : $[I_2]_0 = [I_2] + [I_3^-]$
  $\Rightarrow [I_2] = [I_2]_0 - [I_3^-]$ avec : $[I_2]_0 = 3{,}9.10^{-2}$ mol.L^{-1}
- Conservation de la matière de l'ion iodure : $[I^-]_0 = [I^-] + [I_3^-]$
  $\Rightarrow [I^-] = C_2 - [I_3^-]$ avec : $C_2 = 2{,}4\times10^{-1}$ mol.L^{-1}

B-1-3-3- On reporte les expressions précédentes dans l'expression de la constante d'équilibre.

$$K_1^0 = \frac{\left[I_3^-\right] \times c^0}{\left[I_2\right] \times \left[I^-\right]} = \frac{\left[I_3^-\right] \times c^0}{(\left[I_2\right]_0 - \left[I_3^-\right]) \times (C_2 - \left[I_3^-\right])}$$

⇒ **$[I_3^-] = 3{,}9\times10^{-2}$ mol.L^{-1}** (la solution mathématique $2{,}4.10^{-1}$ est à exclure car la concentration en I_3^- ne peut dépasser la concentration de diiode initiale)

On en déduit que : $[I^-]$ = **0,20 mol.L^{-1}**, $[I_2]$ = **$3{,}0\times10^{-4}$ mol.L^{-1}**

B-1-3-4- Pratiquement la totalité du diode s'est transformée en I_3^-. Il ne reste que 1% de diiode. La concentration du diiode restant est bien inférieure à la solubilité du diiode dans l'eau pure. Le diiode est donc totalement solubilisé dans la solution A.

B-2-1- $12\ H_3O^+ + 2\ IO_3^-(aq) + 10\ e^- = I_2(aq) + 18\ H_2O$

B-2-2- $2\ I^-(aq) = I_2(aq) + 2\ e^-$

B-2-3-

$$12\ H_3O^+ + 2\ IO_3^-(aq) + 10\ e^- = I_2(aq) + 18\ H_2O$$
$$10\ I^-(aq) = 5\ I_2(aq) + 10\ e^-$$
$$12\ H_3O^+ + 2\ IO_3^-(aq) + 10\ I^-(aq) = 6\ I_2(aq) + 18\ H_2O$$

B-2-4-

La réaction étant totale, on veut former :

$n_T = n(I_2) + n(I_3^-) = 0{,}0200$ mol pour V = 2L de solution.

Or $\left(n(IO_3^-)\right)_0 = 2.\ n_T / 6 \Rightarrow \left(n(IO_3^-)\right)_0$ = **$6{,}67\times10^{-3}$ mol**

Il faut donc peser $m(KIO_3) = \left(n(IO_3^-)\right)_0 \times M(KIO_3)$ = **1,43 g**

B-2-5-1- $[I_2]_{max} = \frac{S}{M_{I_2}} = \frac{0{,}340}{2\times126{,}90} =$ **$1{,}34\times10^{-3}$ mol.L^{-1}**

B-2-5-2- On a avec $[I_2] = [I_2]_{max}$:

- Conservation de la matière : $[I_3^-] = C_T - [I_2]$ = **$8{,}66\times10^{-3}$ mol.L^{-1}**
- Equilibre : $K = \frac{\left[I_3^-\right]c^0}{\left[I_2\right]\left[I^-\right]}$ donc $\left[I^-\right] = \frac{\left[I_3^-\right]c^0}{K[I_2]}$ = **$8{,}62\times10^{-3}$ mol.L^{-1}**

B-2-5-3- Les ions iodure ont deux utilités : former le diiode à partir des ions iodate (première réaction, totale) et complexer en I_3^- une partie du diiode formé (équilibre d'avancement ξ).

On effectue un bilan de matière sur ces deux réactions :

$$12\ H_3O^+ + 2\ IO_3^-(aq) + 10\ I^-(aq) = 18\ H_2O + 6\ I_2(aq)$$

mélangés :	$n(IO_3^-)_0$	$n(I^-)_0$	-	-
équilibre :	$\theta \approx 0$	$n(I^-)_0 - 5.n(IO_3^-)_0 - \xi$		$3.n(IO_3^-)_0 - \xi$

$$I_2(aq) + I^-(aq) = I_3^-(aq) \qquad K_1° = 750$$

équilibre :	$3.\ n(IO_3^-)_0 - \xi$	$n(I^-)_0 - 5.n(IO_3^-)_0 - \xi$	ξ

On a donc : $n(I^-) = n(I^-)_0 - 5\ .\ n(IO_3^-)_0 - n(I_3^-)$

D'où : $n(I^-)_0 = [I^-].V + 5\ .\ n(IO_3^-)_0 + [I_3^-].V = 6{,}79.10^{-2}$ mol

On doit ajouter au minimum la masse m d'iodure de potassium :

$M = M(KI) \times \{ [I^-].V + 5\ .\ n(IO_3^-)_0 + [I_3^-].V \} = 11{,}27$ g

Si on ajoute plus d'ions iodure, le diiode réagira d'autant plus (cf. équilibre). On aura alors : $[I_2] < [I_2]_{max}$

B-3-1-

$$2\ e^- + I_2 = 2\ I^-$$
$$2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ e^-$$
$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

B-3-2-1- La fin de dosage est repérée par la persistance de la couleur du diiode.

B-3-2-2- A l'équivalence, $[S_2O_3^{2-}] = 2.C_T.Ve/V_D$ = **3,7.10^{-2} mol.L^{-1}**

C-1-1- **$v = k\times[I^-]^\alpha\times[S_2O_3^{2-}]^\beta$**

C-1-2-

Comme $[I^-]_0 >> C_0$, on peut considérer que la concentration en ions iodure reste pratiquement constante au cours de la réaction (méthode de la dégénérescence de l'ordre).

On peut poser : **$v = K_1\times[S_2O_3^{2-}]^\beta$** avec $K_1 = k\times[I^-]_0^\alpha$

C-1-3-

On a : $$v = \frac{dx}{dt} = K_1.(C_O - x)^\beta \qquad (1)$$

C-2-1- A la vue des trois graphes, on en déduit que $\ln(C_0-x)$ est une fonction affine du temps. L'ordre partiel par rapport au péroxodisulfate $S_2O_3^{2-}$ est donc de 1 soit **$\beta = 1$**.

Intégration de (1) pour $\beta = 1$:

$$v = \frac{dx}{dt} = K_1.(C_O - x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} + K_1.x = K_1.C_O$$
$$\Rightarrow \ln(C_0 - x) = \ln C_0 - K_1.x$$

La pente de la droite correspond donc à $(-K_1)$ soit **K_1 = 0,12 min^{-1}**

C-2-2-1- On a $K_1 = k\times[I^-]_0^\alpha$

Dans les essais 1 et 2, la température est constante donc k est constant. On remarque qu'en doublant la concentration de $[I^-]_0$, la constante K_1 est pratiquement doublée, cela n'est possible que si **$\alpha = 1$**.

C-2-2-2- On a $k = \frac{K_1}{[I^-]_0}$

AN : **k(essai 2) = 6,22×10^{-1} mol^{-1}.L.min^{-1}** ;
k(essai 3) = 9,00×10^{-1} mol^{-1}.L.min^{-1}

C-2-2-3-

D'après la loi d'Arrhenius,

$$k = A.e^{-E_a^{\neq}/RT} \Rightarrow E_a^{\neq} = -R.\frac{\ln(k_{essai2}/k_{essai3})}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}} = \mathbf{34,7\ kJ.mol^{-1}}$$

D-1- $Ag^+(aq) + I^-(aq) = AgI(s)$ $\quad K_S^0 = \frac{[Ag^+][I^-]}{C_0^2}$

D-2- Dans l'eau pure, $[Ag^+] = [I^-] = s$, donc : $s = c^0\sqrt{K_S^0}$

AN : **s = 10^{-8} mol.L^{-1}**

D-3-1- $Ag^+(aq) + I^-(aq) = AgI(s)$

D-3-2- On a $E(Ag) = E^0_{Ag+/Ag} + 0,06.\log\frac{[Ag^+]}{c^0}$

Si on connaît E(Ag), on peut en déduire $[Ag^+]$ car le potentiel standard est une grandeur tabulée.

D-3-3- A l'équivalence : $C_0.V_0 = C.Ve$ donc **$\underline{C_0 = 6,20\times10^{-3}\ mol.L^{-1}}$**

D-3-4- On verse une goutte de solution titrante et on suppose qu'il ne se forme pas de précipité. On a alors :
$Q_r = [I^-].[Ag^+] = C_0.(C.V_{goutte}/V_0) = 3,1.10^{-7} > Ks = 10^{-16}$!!! Impossible !!!
La solution est donc saturée dès la première goutte versée.

RD :	I^-	+	Ag^+	=	$AgI_{(s)}$
mélangés :	$C_0.V_0$		$C.V$		-
$V<V_E$:	$C_0.V_0 - C.V$		$\theta \approx 0$		$C.V$
$V=V_E$:	$\theta \approx 0$		$\theta \approx 0$		$C_0.V_0$
$V>V_E$:	$\theta \approx 0$		$C.V - C_0.V_0$		$C_0.V_0$

D-3-5- Pour V = Ve, on a : $[I^-] = [Ag^+] = s$
Donc $\Delta E = E^0_{Ag+/Ag} - E_r - 0,03 \times pKs$ **$\underline{\Delta E = -0,33\ V}$**

D-3-6- V = 6,15 mL < Ve
$[I^-] = (C_0.V_0 - C.V) / (V + V_0) = 3,10.10^{-5}\ mol.L^{-1}$
$[Ag^+] = Ks / [I^-] = 3,23.10^{-12}\ mol.L^{-1}$
Donc $\Delta E = E^0_{Ag+/Ag} - E_r + 0,06.\log([Ag^+]/C°)$ **$\underline{\Delta E = -0,54\ V}$**

D-3-7- V = 6,25 mL > Ve
$[Ag^+] = (C.V - C_0.V_0) / (V + V_0) = 3,08.10^{-5}\ mol.L^{-1}$
$[I^-] = Ks / [Ag^+] = 3,25.10^{-12}\ mol.L^{-1}$
Donc $\Delta E = E^0_{Ag+/Ag} - E_r + 0,06.\log([Ag^+]/C°)$ **$\underline{\Delta E = -0,13\ V}$**

D-3-8- Le saut est très net (en versant 0,10 mL, soit 2 gouttes, ΔE varie de 0,41 V !) donc l'équivalence est facilement détectable avec précision.

FIN