

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 courbes 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 $n_0 = 2,0 \times 10^{-3}$ mol.

$$\begin{array}{lcl} \text{On a : } & \text{I}_2(s) & = & \text{I}_2(g) \\ t = 0 & 2,0 \times 10^{-3} & & 0 \\ t & 2,0 \times 10^{-3} - \xi & & \xi \end{array}$$

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

$$P_{\text{I}_2(g), \text{éq}} = P^{\text{sat}} = \frac{\xi \cdot R \cdot T}{V_0} \Rightarrow \xi = \frac{P^{\text{sat}} \times V_0}{RT}$$

$$\text{AN : } \xi = \frac{62,5 \times 50 \times 10^{-3}}{8,314 \times (273,15 + 30)} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Donc } m(\text{I}_2, g) = 1,2 \times 10^{-3} \times (2 \times 126,90) = \underline{\underline{0,31 \text{ g}}}$$

A-2-1-2- Par conservation du diiode : $m(\text{I}_2, s) = m_0 - m(\text{I}_2, g) = \underline{\underline{0,19 \text{ g}}}$

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

A-2-2- A 50°C , si on suppose qu'il y a équilibre comme précédemment,

$$\xi = \frac{P^{\text{sat}} \times V_0}{RT} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ ce qui est impossible car } \xi \text{ doit être inférieur à } 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

L'équilibre ne peut exister, par conséquent tout le solide se sublime. On a donc : $m(\text{I}_2, g) = m_0 = \underline{\underline{0,5 \text{ g}}}$ et $m(\text{I}_2, s) = \underline{\underline{0 \text{ g}}}$.

$$P = \frac{P_{\text{I}_2(g)} = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V_0} = \frac{2,0 \times 10^{-3} \times 8,314 \times 323,15}{50 \times 10^{-3}} \quad \text{AN : } P = \underline{\underline{106 \text{ Pa}}}$$

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 , $S = 0,340 \text{ g.L}^{-1}$, 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.

$$K_1^0 = \frac{[\text{I}_3^-] \times c^0}{[\text{I}_2] \times [\text{I}^-]}$$

B-1-2- On a

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

$$\text{AN : } C_2 = \frac{20}{(39,10 + 126,90) \times 0,5} = \underline{\underline{2,4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

B-1-3-2-

- Conservation de la matière du diiode : $[\text{I}_2]_0 = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]$
 $\Rightarrow [\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 - [\text{I}_3^-] \text{ avec : } [\text{I}_2]_0 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Conservation de la matière de l'ion iodure : $[\text{I}^-]_0 = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-]$
 $\Rightarrow [\text{I}^-] = C_2 - [\text{I}_3^-] \text{ avec : } C_2 = 2,4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

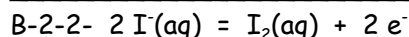
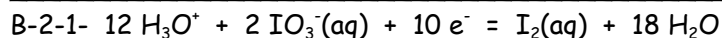
B-1-3-3- On reporte les expressions précédentes dans l'expression de la constante d'équilibre.

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

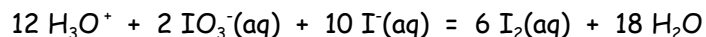
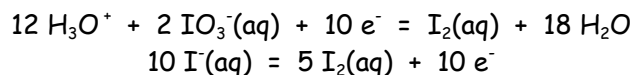
⇒ $[I_3^-] = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (la solution mathématique $2,4 \cdot 10^{-1}$ est à exclure car la concentration en I_3^- ne peut dépasser la concentration de diiode initiale)

On en déduit que : $[I^-] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, $[I_2] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

B-1-3-4- Pratiquement la totalité du diiode 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-2-3-



B-2-4-

La réaction étant totale, on veut former :

$$n_T = n(\text{I}_2) + n(\text{I}_3^-) = 0,0200 \text{ mol pour } V = 2 \text{ L de solution.}$$

Or $(n(\text{IO}_3^-))_0 = 2 \cdot n_T / 6 \Rightarrow (n(\text{IO}_3^-))_0 = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Il faut donc peser $m(\text{KIO}_3) = (n(\text{IO}_3^-))_0 \times M(\text{KIO}_3) = 1,43 \text{ g}$

$$\text{B-2-5-1- } [I_2]_{\text{max}} = \frac{S}{M_{I_2}} = \frac{0,340}{2 \times 126,90} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

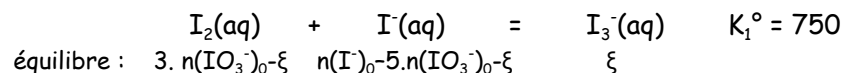
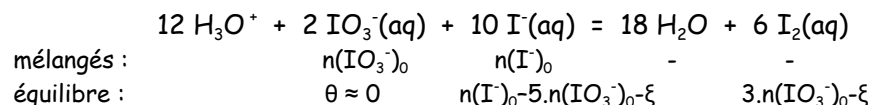
B-2-5-2- On a avec $[I_2] = [I_2]_{\text{max}}$:

• Conservation de la matière : $[I_3^-] = C_T - [I_2] = 8,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

• Equilibre : $K = \frac{[I_3^-] c^0}{[I_2][I^-]}$ donc $[I^-] = \frac{[I_3^-] c^0}{K[I_2]} = 8,62 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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 :



On a donc : $n(\text{I}^-) = n(\text{I}^-)_0 - 5 \cdot n(\text{IO}_3^-)_0 - n(\text{I}_3^-)$

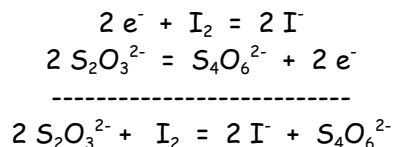
D'où : $n(\text{I}^-)_0 = [\text{I}^-] \cdot V + 5 \cdot n(\text{IO}_3^-)_0 + [\text{I}_3^-] \cdot V = 6,79 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

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

$$M = M(\text{KI}) \times \{ [\text{I}^-] \cdot V + 5 \cdot n(\text{IO}_3^-)_0 + [\text{I}_3^-] \cdot V \} = 11,27 \text{ g}$$

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

B-3-1-



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, $[S_2O_3^{2-}] = 2.C_T.V_e/V_0 = \underline{3,7.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$

C-1-1- $v = k[I^-]^a[S_2O_3^{2-}]^b$

C-1-2-

Comme $[I^-]_0 \gg C_0$, 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 : $v = K_1 \times [S_2O_3^{2-}]^b$ avec $K_1 = k \times [I^-]_0^a$

C-1-3-

On a :
$$v = \frac{dx}{dt} = K_1 \cdot (C_0 - x)^\beta \quad (1)$$

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 peroxydisulfate $S_2O_3^{2-}$ est donc de 1 soit $\underline{\beta = 1}$.

Intégration de (1) pour $\beta = 1$:

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{dx}{dt} = K_1 \cdot (C_0 - x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} + K_1 \cdot x = K_1 \cdot C_0 \\
 \Rightarrow \ln(C_0 - x) &= \ln C_0 - K_1 \cdot x
 \end{aligned}$$

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

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

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 $\underline{a = 1}$.

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

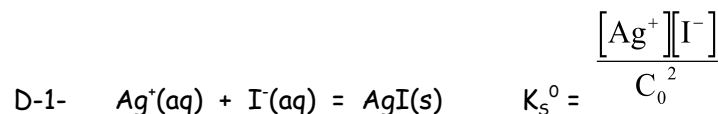
AN : $k(\text{essai 2}) = \underline{6,22 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}}$;

$k(\text{essai 3}) = \underline{9,00 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}}$

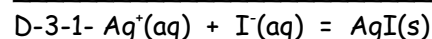
C-2-2-3-

D'après la loi d'Arrhenius,

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



D-2- Dans l'eau pure, $[Ag^+] = [I^-] = s$, donc : $s = \sqrt[3]{K_s^0}$
 AN : $\underline{s = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}}$



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

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

D-3-3- A l'équivalence : $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_e$ donc $C_0 = 6,20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

D-3-4- On verse une goutte de solution titrante et on suppose qu'il ne se forme pas de précipité. On a alors :

$$Q_r = [I^-] \cdot [Ag^+] = C_0 \cdot (C \cdot V_{\text{goutte}} / V_0) = 3,1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-16} \quad !!! \text{ Impossible !!!}$$

La solution est donc saturée dès la première goutte versée.

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

D-3-5- Pour $V = V_e$, on a : $[I^-] = [Ag^+] = s$

$$\text{Donc } \Delta E = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_r - 0,03 \times pK_s \quad \Delta E = - 0,33 \text{ V}$$

D-3-6- $V = 6,15 \text{ mL} < V_e$

$$[I^-] = (C_0 \cdot V_0 - C \cdot V) / (V + V_0) = 3,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = K_s / [I^-] = 3,23 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta E = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_r + 0,06 \cdot \log ([Ag^+] / C^0) \quad \Delta E = - 0,54 \text{ V}$$

D-3-7- $V = 6,25 \text{ mL} > V_e$

$$[Ag^+] = (C \cdot V - C_0 \cdot V_0) / (V + V_0) = 3,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[I^-] = K_s / [Ag^+] = 3,25 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta E = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_r + 0,06 \cdot \log ([Ag^+] / C^0) \quad \Delta E = - 0,13 \text{ V}$$

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