

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- II 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.

$$\begin{array}{l} \text{On a : } I_2(s) = I_2(g) \\ t = 0 \quad 2,0 \times 10^{-3} \quad 0 \\ t \quad 2,0 \times 10^{-3} - \xi \quad \xi \end{array}$$

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

$$P_{I_2(g),\text{éq}} = P^{\text{sat}} = \frac{\xi \cdot R \cdot T}{V_0} \Rightarrow \xi = \frac{P^{\text{sat}} \times V_0}{RT}$$

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

$$\text{Donc } m(I_2, g) = 1,2 \times 10^{-3} \times (2 \times 126,90) = \underline{0,31 \text{ g}}$$

A-2-1-2- Par conservation du diiode :  $m(I_2, s) = m_0 - m(I_2, g) = \underline{0,19 \text{ g}}$

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

A-2-2- A  $50^\circ\text{C}$ , si on suppose qu'il y a équilibre comme précédemment, on obtient :  $\xi = \frac{P^{\text{sat}} \times V_0}{RT} = 5,3 \times 10^{-3}$  mol ce qui est impossible car  $\xi$  doit être inférieur à  $2,0 \times 10^{-3}$  mol.

L'équilibre ne peut exister, par conséquent tout le solide se sublime. On a donc :  $m(I_2, g) = m_0 = \underline{0,5 \text{ g}}$  et  $m(I_2, s) = \underline{0 \text{ g}}$ .

$$P = P_{I_2(g)} = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V_0} = \frac{2,0 \times 10^{-3} \times 8,314 \times 323,15}{50 \times 10^{-3}} \quad \underline{AN} : P = \underline{106 \text{ Pa}}$$

B-1-1- La solubilité est la quantité maximale de diiode solide que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau. Ici à  $25^\circ\text{C}$ ,  $S = 0,340 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 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.

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

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

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

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 :  $[I_2]_0 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Conservation de la matière de l'ion iodure :  $[I^-]_0 = [I^-] + [I_3^-]$   
 $\Rightarrow [I^-] = C_2 - [I_3^-]$  avec :  $C_2 = 2,4 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

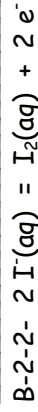
B-1-3-3- On reporte les expressions précédentes dans l'expression de la constante d'équilibre.

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

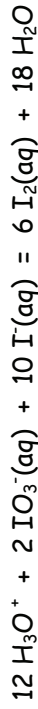
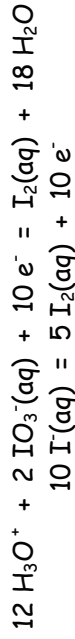
⇒  $[I_3^-] = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (la solution mathématique  $2,4 \cdot 10^{-1}$  est à exclure car la concentration en  $I_3^-$  ne peut dépasser la concentration de diiode initiale)

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 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-2-3-



B-2-4-

La réaction étant totale, on veut former :

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

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

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

$$\text{B-2-5-1- } [I_2]_{\text{max}} = \frac{S}{M_{\text{I}_2}} = \frac{0,340}{2 \times 126,90} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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

▪ 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 iode 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  $\xi$ ).

On effectue un bilan de matière sur ces deux réactions :



mélangés :  $n(\text{IO}_3^-)_0$   $n(\text{I}^-)_0$   $n(\text{I}_2)_\xi$   $3 \cdot n(\text{IO}_3^-)_{0-\xi}$

équilibre :  $3 \cdot n(\text{IO}_3^-)_{0-\xi} + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_3^-(\text{aq})$   $K_1^0 = 750$

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

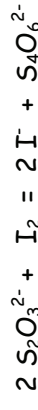
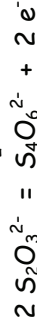
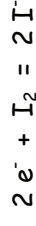
D'où :  $n(\text{I}^-)_0 = [I^-]_0 \cdot V + 5 \cdot n(\text{IO}_3^-)_0 + [I_3^-]_0 \cdot V = 6,79 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

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

$$M = M(\text{KI}) \times \{ [I^-] \cdot V + 5 \cdot n(\text{IO}_3^-)_0 + [I_3^-] \cdot V \} = 11,27 \text{ g}$$

Si on ajoute plus d'ions iode, 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,  $[S_2O_3^{2-}] = 2 \cdot C_T \cdot V_e / V_0 = \underline{3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$

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

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 :  $v = k_1 \times [S_2O_3^{2-}]^\beta$  avec  $k_1 = k \times [I^-]_0^\alpha$

C-1-3-

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

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  $\beta = 1$ .

Intégration de (1) pour  $\beta = 1$  :

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

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

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  $\alpha = 1$ .

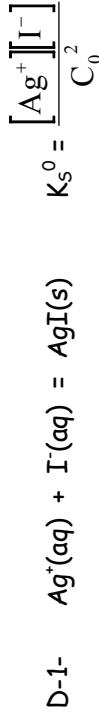
C-2-2-2- On a  $k = \frac{K_1}{[I^-]_0}$

AN : **k(essai 2) =  $6,22 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  ;**  
**k(essai 3) =  $9,00 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$**

C-2-2-3-

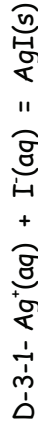
D'après la loi d'Arrhenius,

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



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

AN :  $s = \underline{10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$



D-3-2- On a  $E(Ag) = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,06 \cdot \log \frac{[Ag^+]}{c_0}$

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  $C_0 = \underline{6,20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

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

$Q_r = [I^-] \cdot [Ag^+] = C_0 \cdot (C \cdot V_{\text{goutte}} / V_0) = 3,1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-16}$  !!! Impossible !!!  
 La solution est donc saturée dès la première goutte versée.

RD :	I <sup>-</sup>	+	Ag <sup>+</sup>	=	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 :  $[I^-] = [Ag^+] = s$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**FIN**