Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2006, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- A. Équilibre solide-vapeur du diiode
- B. Solubilité et complexation du diiode, préparation d'une solution titrante
- C. Cinétique d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate
- D. Dosage des ions iodure par argentimétrie

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2006/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

SESSION 2006

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE – FILIERE MP

CHIMIE

Durée : 2 heures

*Les calculatrices sont **autorisées***

* * *

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

* * *

ÉTUDE DE PROPRIÉTÉS DE COMPOSÉS CONTENANT L'ÉLÉMENT IODE

Découvert en 1812, le diiode (I_2) est un solide noir qui se transforme à température ambiante en vapeur de couleur violette. Jadis obtenu à partir d'algues, le diiode est maintenant principalement issu du traitement de saumures de certains puits de pétrole. Nous consommons quotidiennement de l'iode (sous forme d'iodure (I^-)), le sel de table est iodé pour des raisons diététiques : le manque d'iode provoque des troubles thyroïdiens. Dans ce problème, nous allons étudier un changement d'état du diiode (partie A). L'élément iode se rencontre très souvent en chimie car il existe dans différents états d'oxydation ce qui conduit à de nombreuses réactions d'oxydoréduction et à son utilisation pour la réalisation de solutions titrantes (partie B). La couleur des solutions aqueuses d'iode permet de mesurer aisément la vitesse de réactions où cet élément intervient (partie C). Enfin, sous la forme d'iodure, l'iode est dosé par argentimétrie (partie D) en mettant à profit la très faible solubilité dans l'eau de l'iodure d'argent.

Données et recommandations pour l'ensemble de l'épreuve

Toutes les équations bilan des réactions chimiques seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
L'état de référence utilisé pour exprimer l'activité des espèces en solution aqueuse est une solution de l'espèce de molarité $C_0 = 1\ mol \cdot L^{-1}$ se comportant comme une solution infiniment diluée. Dans ces conditions l'activité de l'espèce i est : $a_i = \gamma_i C_i / C_0$. Pour toute l'épreuve on considérera que les espèces sont suffisamment diluées pour avoir $\gamma_i = 1$.
Masse molaire atomique des éléments exprimée en $g \cdot mol^{-1}$:

O : 16,00 ; K : 39,10 ; I : 126,90

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3145\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$T\ (K) = \theta\ (°C) + 273{,}15$

A. ÉQUILIBRE SOLIDE – VAPEUR DU DIIODE

Données spécifiques à la partie A

Dans le domaine de l'étude, la vapeur de diiode se comporte comme un gaz parfait.
Le volume occupé par la phase solide est négligeable devant celui occupé par la phase vapeur.
Pression de vapeur du diiode à l'équilibre solide – vapeur :

θ (°C)	30	50
P^{sat} (Pa)	62,5	287

A-1. Comment appelle-t-on le changement d'état au cours duquel un composé passe directement de l'état solide à l'état vapeur ?

A-2. On introduit dans un récipient indéformable de volume V_0 = 50 L, initialement vide, une masse m_0 = 0,5 g de diiode solide.

A-2-1. La température du récipient est maintenue égale à 30 °C. En justifiant vos réponses, déterminer, quand le système n'évolue plus :
- **A-2-1-1.** La masse de diiode sous forme vapeur.
- **A-2-1-2.** La masse de diiode sous forme solide.
- **A-2-1-3.** La pression à l'intérieur du récipient.

A-2-2. La température du récipient est maintenue égale à 50 °C. En justifiant vos réponses, déterminer, quand le système n'évolue plus :
- **A-2-2-1.** La masse de diiode sous forme vapeur.
- **A-2-2-2.** La masse de diiode sous forme solide.
- **A-2-2-3.** La pression à l'intérieur du récipient.

B. SOLUBILITÉ ET COMPLEXATION DU DIIODE EN PHASE AQUEUSE : APPLICATION À LA PRÉPARATION ET À L'UTILISATION D'UNE SOLUTION TITRANTE

Données et recommandations spécifiques à la partie B

Les équations bilan des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront apparaître ni H^+ ni HO^-).
Solubilité du diiode dans l'eau pure à 25 °C : S = 0,340 $g \cdot L^{-1}$ (c'est la concentration massique maximale en **diiode**, I_2, que peut contenir une phase aqueuse).
L'iodure de potassium (KI) et l'iodate de potassium (KIO_3) sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.

B-1. Solubilité et complexation du diiode en phase aqueuse

B-1-1. On veut dissoudre, à 25°C, 5 g de diiode dans 0,5 L d'eau. Montrer que cette opération n'est pas réalisable dans de l'eau pure.

B-1-2. En phase aqueuse, le diiode et l'iodure donnent lieu à une réaction de complexation rapide (réaction 1) dont la constante d'équilibre, à 25°C, est $K_1° = 750$:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \quad \text{(réaction 1)}$$

C'est d'ailleurs l'absorbance (à 352 nm) de l'ion I_3^- qui est à l'origine de la couleur jaune des solutions aqueuses obtenues à partir de diiode et d'iodure.
Exprimer la constante d'équilibre $K_1°$ en fonction des concentrations molaires $[I^-]$, $[I_2]$ et $[I_3^-]$.

B-1-3. On prépare une solution A en introduisant, à 25°C, 5 g de diiode et 20 g d'iodure de potassium dans une fiole jaugée de 500 mL et en complétant avec de l'eau déminéralisée.

B-1-3-1. Calculer la concentration molaire en ion potassium $C_2 = [K^+]$.

B-1-3-2. Exprimer la concentration molaire en ion iodure ($[I^-]$) et celle en diiode ($[I_2]$) à l'équilibre, en fonction de celle en I_3^-.

B-1-3-3. Déduire de la question précédente et de l'expression de la constante d'équilibre $K_1°$ la valeur de la concentration molaire $[I_3^-]$ puis celle en ion iodure et en diiode.

B-1-3-4. Montrer que le diiode est bien totalement solubilisé dans la solution A.

B-2. Préparation d'une solution aqueuse de diiode

Les solutions aqueuses de diiode de titre parfaitement défini utilisées dans divers dosages sont généralement obtenues à partir de la réaction totale, en milieu acide, entre les ions iodate (IO_3^-) et iodure (I^-) en excès. Cette production de diiode en phase aqueuse évite la manipulation du diiode solide qui présente l'inconvénient de se sublimer à température ambiante et d'être peu soluble dans l'eau.

B-2-1. Ecrire la demi-équation électronique du couple IO_3^-/I_2 dans le sens de la réduction.

B-2-2. Ecrire la demi-équation électronique du couple I_2/I^- dans le sens de l'oxydation.

B-2-3. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions iodate en phase aqueuse.

B-2-4. Quelle masse d'iodate de potassium (KIO_3) doit-on utiliser, en présence d'un excès d'ions iodure, pour préparer, à 25°C et en milieu acide, 2 L de solution C ayant une concentration molaire totale en diiode libre $[I_2]$ ou complexé $[I_3^-]$: $C_T = [I_2] + [I_3^-] = 0{,}0100\ mol \cdot L^{-1}$?

B-2-5. Les ions iodure introduits sont utilisés pour réduire l'iodate et pour complexer en ion I_3^- une partie du diiode formé de telle sorte que la concentration en diiode libre restante reste inférieure à sa solubilité.

B-2-5-1. Déduire de la solubilité massique S la valeur numérique de la solubilité molaire du diiode notée $[I_2]_{max}$ exprimée en $mol \cdot L^{-1}$.

B-2-5-2. Pour $[I_2] = [I_2]_{max}$ calculer les concentrations molaires $[I_3^-]$ et $[I^-]$ de la solution C.

B-2-5-3. Donner l'expression et la valeur numérique de la masse minimale d'iodure de potassium qu'il faut utiliser pour préparer 2 L de solution C. Expliquer pourquoi cette masse minimale correspond à $[I_2] = [I_2]_{max}$.

B-3. <u>Dosage d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium par la solution C</u>

La solution aqueuse C préparée à la partie B-2 est maintenant utilisée pour doser une solution D de thiosulfate de sodium.

B-3-1. Lors de la réaction de dosage, l'élément iode passe de la forme I_2 à la forme I^- tandis que le soufre passe de la forme $S_2O_3^{2-}$ à la forme $S_4O_6^{2-}$. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction associée à ce dosage.

B-3-2. On introduit 10,00 mL de solution D à doser dans un erlenmeyer puis on verse progressivement la solution C.

B-3-2-1. Comment repère-t-on la fin du dosage ?

B-3-2-2. La fin du dosage est obtenue après avoir versé 18,50 mL de solution C. Déduire de ce résultat la valeur de la concentration molaire en thiosulfate ($[S_2O_3^{2-}]$) de la solution D.

C. CINÉTIQUE D'OXYDATION DES IONS IODURE (I^-) PAR LES IONS PÉROXODISULFATE ($S_2O_8^{2-}$)

Dans un bécher thermostaté à une température de 28,8°C, un expérimentateur mélange une solution de péroxodisulfate de sodium avec une solution d'iodure de potassium tout en déclenchant le chronomètre. Il se produit une réaction d'oxydation totale conduisant à la formation de I_3^- dont l'équation bilan est donnée ci-dessous.

$$3\ I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_3^- + 2\ SO_4^{2-}$$

Pour cette première expérience, la concentration initiale en iodure est $[I^-]_0 = 200$ mmol.L^{-1} et la concentration initiale en péroxodisulfate C_0 est égale à 2,24 mmol.L^{-1}. L'expérimentateur effectue des prélèvements afin de suivre la concentration $x = [I_3^-]_t$, exprimée en mmol.L^{-1}, au cours du temps. Les résultats obtenus sont représentés par les figures 1, 2 et 3.

C-1. Modélisation de la vitesse de la réaction

C-1-1. En appelant α l'ordre par rapport à l'iodure, β l'ordre par rapport au péroxodisulfate et k la constante de vitesse, donner l'expression de la vitesse de la réaction.

C-1-2. Compte tenu des conditions initiales, donner une expression simplifiée de cette vitesse de réaction. On notera K_1 la constante de vitesse apparente de cette première expérience.

C-1-3. Déduire de l'équation précédente l'équation différentielle à laquelle satisfait la fonction $x = f(t)$.

C-2. Identification des paramètres du modèle

C-2-1. En utilisant les figures 1, 2 et 3 identifier l'ordre partiel β (nombre entier pouvant être égal soit à 0 soit à 1 soit à 2) puis donner la valeur numérique de la constante de vitesse K_1 (constante apparente de l'expression simplifiée relative à l'essai n°1) en précisant son unité.

C-2-2. L'expérimentateur effectue 2 autres manipulations (avec une concentration initiale en péroxodisulfate toujours égale à 2,24 mmol·L^{-1}). Ses résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Essai n°	θ (°C)	$[I^-]_0$ (mmol·L^{-1})	K_i (min^{-1})
2	28,8	400	0,249
3	37,1	200	0,180

C-2-2-1. Déterminer la valeur numérique de l'ordre partiel α.

C-2-2-2. En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse k pour les essais n°2 et n°3.

C-2-2-3. Déterminer, à partir des résultats de la question précédente, la valeur numérique de l'énergie d'activation de la réaction.

Figure 1

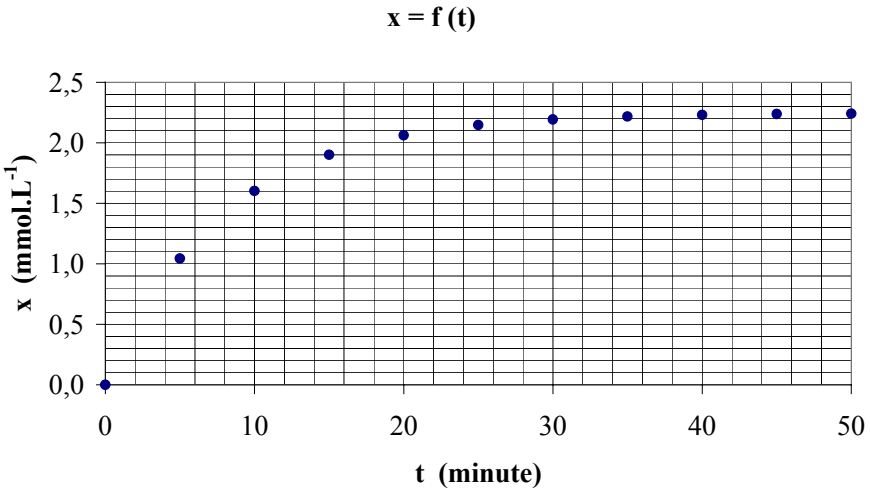


Figure 2

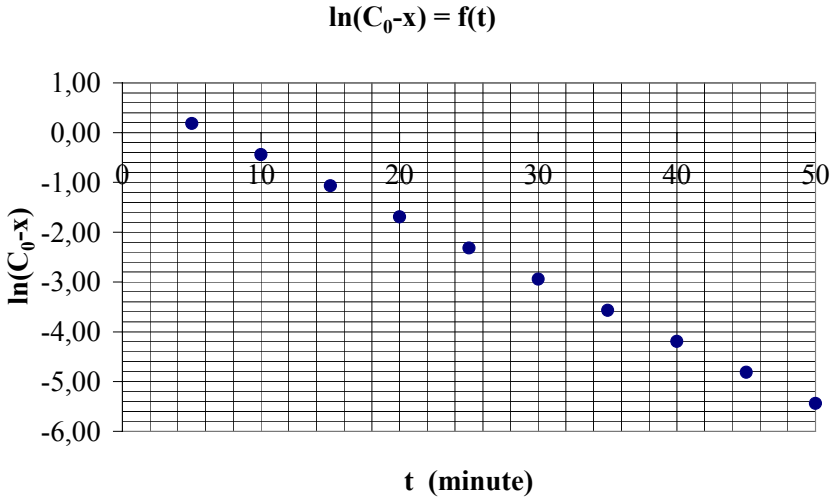
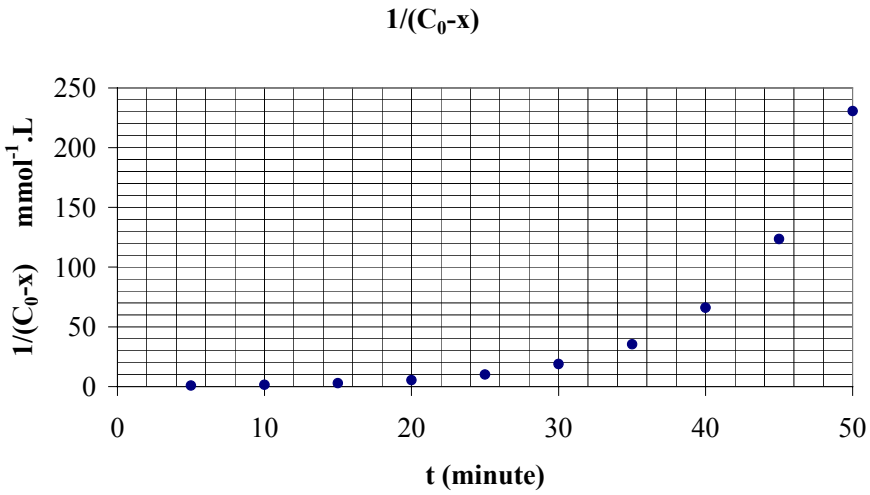


Figure 3



D. DOSAGE DES IONS IODURE PAR ARGENTIMÉTRIE

Données spécifiques à la partie D

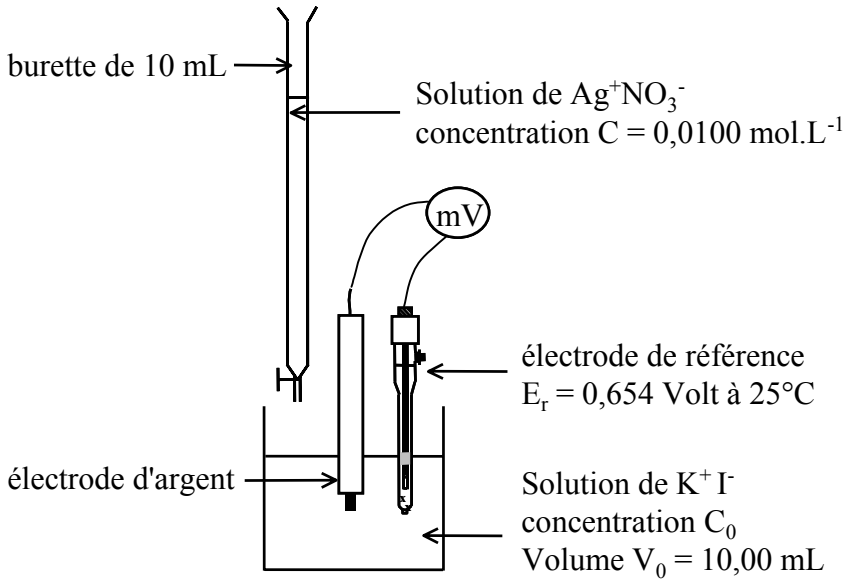
Potentiel standard, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène :
$E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}800\ V$
Produit de solubilité de l'iodure d'argent (AgI) à 25°C : $K_s° = 10^{-16}$
$\frac{2{,}302\,R\,T}{F} = 0{,}060\,V$ (à 25°C)
Volume d'une goutte versée avec la burette : 0,05 mL.

L'argentimétrie est une technique analytique qui met à profit la faible solubilité dans l'eau des sels d'argent. Cette technique est particulièrement adaptée au dosage des iodures.

D-1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de formation du précipité d'iodure d'argent et l'expression littérale du produit de solubilité, $K_S°$, de ce sel.

D-2. Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la solubilité (exprimée en $mol{\cdot}L^{-1}$) de l'iodure d'argent dans l'eau pure à 25°C.

D-3. A 25°C le dosage potentiométrique suivant est réalisé en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence ($\Delta E = E_{Ag} - E_r$) en fonction du volume de solution titrante versée.



D-3-1. Ecrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage.

D-3-2. Montrer qu'une électrode d'argent qui plonge dans une solution contenant des ions Ag^+ est une électrode indicatrice de la concentration en ion argent ($[Ag^+]$).

D-3-3. Sachant que le volume équivalent est de 6,20 mL, quelle est la concentration C_0 de la solution d'iodure de potassium ?

D-3-4. Montrer que, dès la première goutte de solution titrante versée, la précipitation de l'iodure d'argent se produit.

D-3-5. Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la différence de potentiel ΔE mesurée à l'équivalence.

D-3-6. Après avoir versé 6,15 mL de solution titrante, calculer :

D-3-6-1. La valeur numérique de la concentration molaire en ion I^- et celle en ion Ag^+ dans le bécher.

D-3-6-2. La valeur numérique de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.

D-3-7. Après avoir versé 6,25 mL de solution titrante, calculer :

D-3-7-1. La valeur numérique de la concentration molaire en ion Ag^+ et celle en ion I^- dans le bécher.

D-3-7-2. La valeur numérique de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.

D-3-8. Expliquer pourquoi l'équivalence est facilement détectable avec précision.

Fin de l'énoncé.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Titrages et dosages
- Réactions de dissolution et de précipitation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp