

Problème 2 : Solution aqueuse (rédox et complexation)

Énoncé

- 1- Lors du dosage du diiode I_2 en solution aqueuse par une solution de thiosulfate de sodium, l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est oxydé en ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.
 - a - Ecrire la réaction d'oxydoréduction entre le diiode et le thiosulfate de sodium.
 - b- Calculer la constante d'équilibre de la réaction en justifiant le résultat. Cette réaction peut-elle servir à une réaction de dosage ? Comment observer la fin d'un tel dosage ?
 - c- L'équivalence est observée lorsqu'à une solution aqueuse de 50 mL de diiode est ajoutée 22 mL d'une solution de thiosulfate à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle est la concentration de la solution de diiode ?

- 2- On s'intéresse aux propriétés réductrices de l'ion I^- en solution aqueuse, à 25°C .
 - a- Ecrire les réactions électroniques correspondant aux couples : I_2 / I^- et IO_3^- / I_2 .
 - b- Exprimer le potentiel standard apparent $E^{\circ*}$ de chaque couple en fonction du pH.
 - c- Dans un litre d'eau, on introduit 1 mmol de I^- , 1 mmol de IO_3^- et 1 mmol de soude.
 - i- En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de réaction, calculer le pH de la solution. En déduire la valeur du potentiel standard apparent du couple IO_3^- / I_2 .
 - ii- Ecrire l'équation-bilan entre IO_3^- et I^- . En calculer sa constante d'équilibre.
 - iii- Y-a-t-il apparition de diiode ? Justifier votre réponse et vérifier la validité de l'hypothèse précédemment émise.
 - iv- Calculer le potentiel de la solution.
 - v- On acidifie progressivement le mélange précédent jusqu'à obtenir un pH final égal à 2. Quelle réaction chimique d'oxydoréduction est ainsi provoquée ?
 - vi- Quelles sont les concentrations d'équilibre des espèces IO_3^- , I_2 , et I^- ? En déduire la valeur du potentiel d'équilibre de la solution.

- 3- L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium, ($NaClO$) et de chlorure de sodium, ($NaCl$). Sur une bouteille d'eau de Javel commerciale, est inscrite la recommandation suivante : *Au contact d'un acide ou de détartrants, dégage un gaz toxique.*
 - a- Quel est le gaz formé en milieu acide ? Ecrire la réaction. On rappelle que $HClO/ClO^-$ est un couple acido basique.

Problème 2

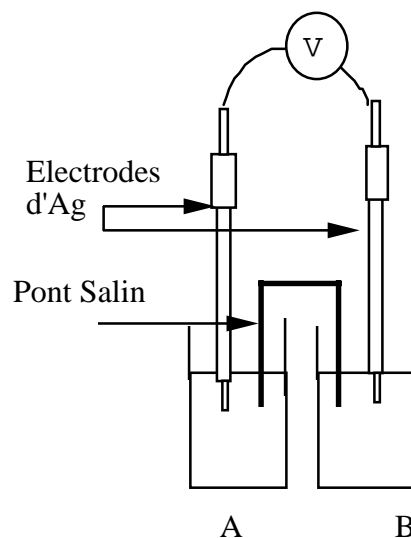
b- Ecrire la réaction possible de transformation des ions hypochlorites de sodium sur l'eau en milieu basique.

c- Pourquoi peut-on conserver de l'eau de javel ?

4- Détermination de la constante de formation, β_2 , de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:

On constitue la pile suivante à 25°C:

- le compartiment **A** comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher de 50 mL.
- le compartiment **B** comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution d'ammoniaque de concentration $C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



On mesure la f.e.m de la pile à l'aide d'un voltmètre : $U_{AB} = 0.48 \text{ V}$.

- a-** Sous quelle forme se trouve les ions Ag^+ dans le compartiment B. Ecrire la réaction correspondante.
- b-** Donner la demi-réaction d'oxydoréduction du couple en présence dans chacun des compartiments.
- c-** Exprimer le » potentiel d'oxydoréduction standard du couple en présence dans le compartiment B.
- d-** On mesure la f.e.m de la pile à l'aide d'un voltmètre : $U_{AB} = 0,432 \text{ V}$. En déduire la valeur de β_2 .

e- Calculer le pH de la solution du compartiment B.

5- Etude du fonctionnement de la pile

a- Quelles sont les réactions ayant lieu aux électrodes. En déduire l'équation globale de fonctionnement.

b- Quel est le rôle du pont salin ? De quoi est-il constitué ?

c- Décrire la migration des ions et des électrons lorsque la pile débite.

6- Le compartiment B est rempli d'une solution :

- le compartiment **B** comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution de chlorure d'ammonium concentration $C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Quelle est la réaction prépondérante qui a lieu dans le compartiment B. Donner la valeur numérique de sa constante.

b- Calculer alors le pH de cette solution.

c- Calculer alors la force électromotrice de la pile constituée des compartiments A et B réunis par un pont salin.

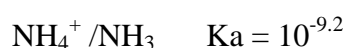
Rem : On rappelle pour cette question que l'argent forme également un complexe monocoordiné avec l'ammoniac de constante $\beta_1 = 10^{3,3}$.

Données :

Potentiels standard d'oxydoréduction (à pH = 0, à 298 K) :

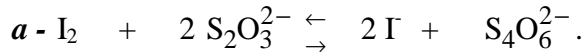
- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,2 \text{ V}$.

Constante d'acidité (à 298 K) :



Correction :

1- Lors du dosage du diiode I_2 en solution aqueuse par une solution de thiosulfate de sodium, l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est oxydé en ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.



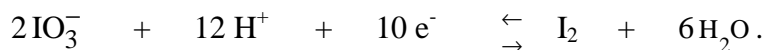
$$b - E_{I_2/I^-} = E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} \Rightarrow \frac{0,06}{2} \log K = E_{I_2/I^-}^\circ - E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^\circ = 0,62 - 0,08$$

soit $\log K = 18$. Cette réaction peut servir à une réaction de dosage car elle est quantitative (et rapide !). On observera la fin d'un tel dosage en rajoutant quelques gouttes d'empois d'amidon, qui forme un complexe avec le diiode coloré (bleu sombre). Il y aura changement de couleur de la solution à l'équivalence, c'est-à-dire à la disparition du diiode et donc du complexe.

c- A l'équivalence :

$$\frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}}^{eq} = n_{I_2} \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot 0,1 \cdot 22 = 50 \cdot [I_2] \text{ donc } [I_2] = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

2- Propriétés réductrices de l'ion I^- :



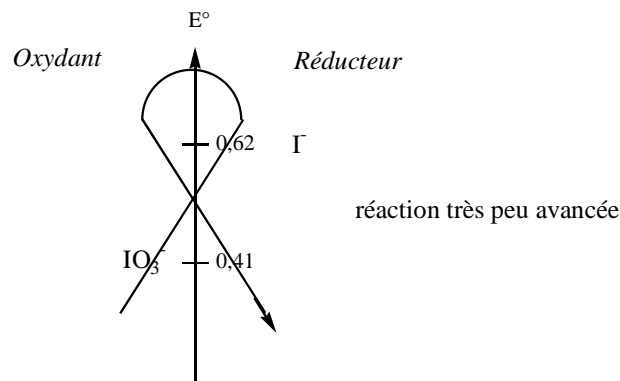
$$b - E_{I_2/I^-}^\circ = 0,62 \text{ V et } E_{IO_3^-/I_2}^{o*} = 1,2 + \frac{0,06 \cdot 12}{10} \log [H^+] = 1,2 - 0,072 \text{ pH}$$

c- Dans un litre d'eau, on introduit 1 mmol de I^- , 1 mmol de IO_3^- et 1 mmol de soude.

i- On fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de réaction entre IO_3^- et I^- :

$$1. \text{ pH} = 11 \text{ (solution de base forte, concentration } 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{)}$$

$$2. E_{IO_3^-/I_2}^{o*} = 0,41 \text{ V}.$$



de : constante

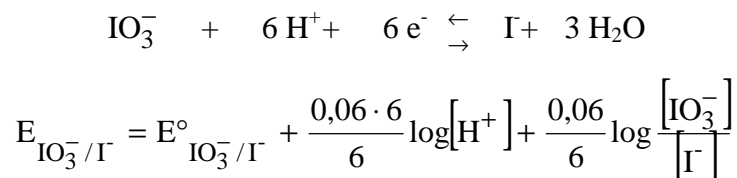
$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} \Rightarrow \frac{0,06}{10} \log K = E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} - E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,41 - 0,62 = -0,21 ;$$

soit $K = 10^{-35}$.

La réaction est donc très peu avancée ! Les hypothèses précédentes sont vérifiées.

iii- Il n'y a pas apparition de diiode.

iv- Les concentrations en espèces n'ont donc pas évoluées. On a une solution équimolaire de IO_3^- et I^- . Le potentiel de la solution est celui de ce couple, de demi-réaction rédox :



On détermine le potentiel standard de ce couple, en disant qu'à l'équilibre d'oxydoréduction il y a égalité des potentiels des trois couples en présence :

$$E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-} \text{ soit } 6 E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = 5 E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} + E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$$

$$\text{soit } 6 E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = 5 E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} + E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}$$

$$\text{donc } E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = \frac{5 E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} + E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}}{6} = 1,1 \text{ V}$$

$$\text{d'où } E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = 0,44 \text{ V}$$

Problème 2

v- Lorsqu'on acidifie progressivement le mélange précédent jusqu'à obtenir un pH final égal à 2, il y a formation de diiode selon la réaction :

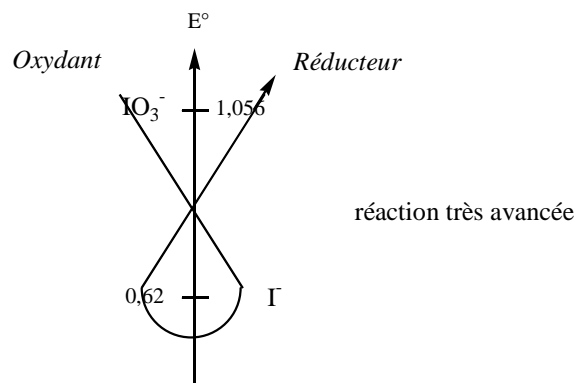


Il s'agit d'une rétrodismutation ou médiamutation !

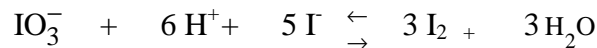
A pH = 2, le potentiel standard apparent du couple IO_3^-/I_2 vaut : $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^{\text{O}^*} = 1,056\text{ V}$. La

réaction est donc quantitative et a pour constante :

$$\frac{0,06}{5} \log K = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^{\text{O}^*} - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\text{O}} = 1,056 - 0,62 = -0,436 \text{ soit } K = 2,2 \cdot 10^{48} !$$



vi- Les ions I^- sont limitants :



bilan en mmol	1	10	1		
Etat final en mmol	0,8	8,8	ϵ	0,6	

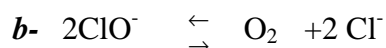
A l'issue de cette réaction, les concentrations n'évoluent plus. Le potentiel est le potentiel du couple IO_3^- et I_2 :

$$E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^{\text{O}} + \frac{0,06 \cdot 12}{10} \log[\text{H}^+] + \frac{0,06}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^2}{[\text{I}_2]} = 1,04\text{ V}$$

De la constante, on en déduit : $[\text{I}^-] = 2,6 \cdot 10^{-9}\text{ mol.L}^{-1}$.

3- Eau de Javel :

a- En milieu acide, il se dégage du dichlore selon la réaction :



Problème 2

c- On conserve de l'eau de javel car la cinétique d'oxydation de l'eau en dioxygène est très lente (voir cours de Spé !).

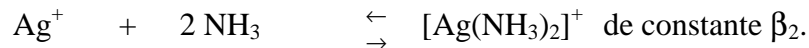
4- Détermination de la constante de formation, β_2 , de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:

On constitue la pile suivante à 25°C :

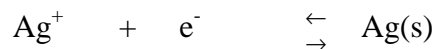
- le compartiment **A** comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher de 50 mL.
- le compartiment **B** comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution d'ammoniaque de concentration $C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure la f.e.m de la pile à l'aide d'un voltmètre : $U_{AB} = 0.48 \text{ V}$.

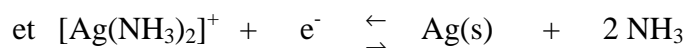
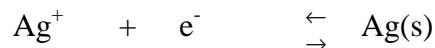
a- Les ions Ag^+ dans le compartiment B vont se complexer selon la réaction :



b- Dans le compartiment A, le couple est :



Dans le compartiment B, on a deux couples en présence :



c- Dans le compartiment B, il y a donc égalité des potentiels d'oxydoréduction de ces deux couples :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2}$$

On en déduit que : $E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = 0,8 - 0,06 \log \beta_2$

d- On peut supposer que les réactions ayant lieu dans le compartiment B sont :



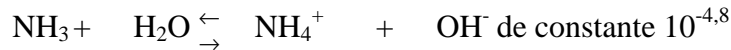
de constante β_2 supposée très élevée

d'où le bilan de matière :

Etat initial (en mol) 0,01 1

Etat final ϵ $0,98 \approx 1$ $0,01$

L'ammoniac étant une base faible, elle réagit avec l'eau :



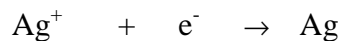
On supposera que cette réaction est peu avancée et que la concentration en NH_3 n'évolue plus.. A partir de la f.e.m., on en déduit la valeur de $\beta_2 = 10^{7,2}$.

e- Le pH de la solution est celui d'une base faible, en concentration 1 mol.l-1 :

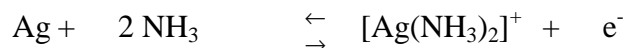
$\text{pOH} \approx 1/2 (\text{pKb.C}) \approx 2,4$ soit $\text{pH} \approx 11,6$. Il faut vérifier les différentes hypothèses !

5- Etude du fonctionnement de la pile

a- La lame d'argent du compartiment est au potentiel le plus élevé ; il s'agit de la cathode, la réaction ayant lieu est une réduction :



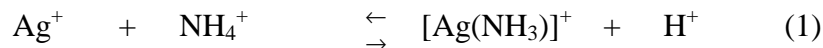
La lame d'argent du compartiment B est au potentiel le plus bas ; il s'agit de l'anode, la réaction ayant lieu étant une oxydation :



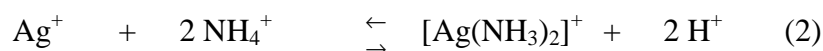
b- Le pont salin assure le « passage » du courant en solution par migration des espèces ioniques. Il est constitué d'un gel ou de papier Joseph imbibé d'une solution d'électrolyte, électro- et chimiquement passif (par exemple du nitrate de potassium, KNO_3).

c- Les électrons produits à l'anode, compartiment B, migrent vers la cathode, compartiment C. Les ions nitrate du pont salin migrent alors de la cathode vers l'anode, les ions potassium en sens opposé !

6- Les réactions prépondérantes possibles mettent en jeu la complexation des ions argent par les ions ammonium selon :



$$\text{De constante } K = \frac{10^{-9,2}}{10^{3,3}} 10^{-5,9}$$



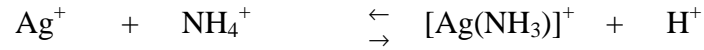
$$\text{De constante } K = \frac{(10^{-9,2})^2}{10^{7,2}} 10^{-11,2}$$



Problème 2

De constante $K = 10^{-9,2}$

La réaction (1) est la réaction prépondérante :



E.I.(en mol.L⁻¹) 0,01 1

E.F. (en mol.L⁻¹) 0,01 - x 1 - x x x

On résout une équation du second degré en supposant que x sera négligeable devant 1.

On trouve $x = 1,12 \cdot 10^{-4}$..-

Soit pH = 4,0. La concentration en ion Ag⁺ est donc peu différente de la concentration initiale.

La f.e.m. est quasi-nulle.