

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.

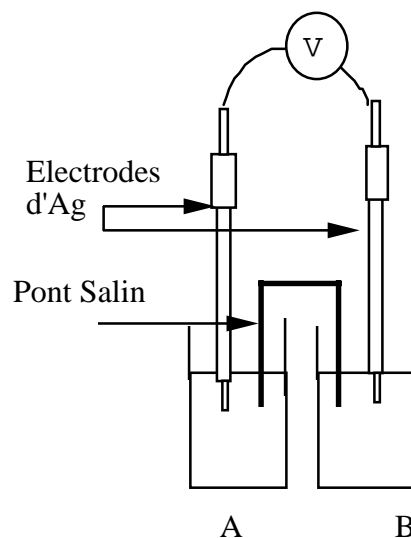
b- Ecrire la réaction possible de transformation des ions hypochlorites de sodium sur l'eau en milieu basique.

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 : $U_{AB} = 0.48 \text{ V}$.

- Sous quelle forme se trouve les ions Ag^+ dans le compartiment B. Ecrire la réaction correspondante.
- Donner la demi-réaction d'oxydoréduction du couple en présence dans chacun des compartiments.
- Exprimer le « potentiel d'oxydoréduction standard du couple en présence dans le compartiment B.
- 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) :

