

**A propos de l'iode (Concours Centrale-Sup'Elec 2003)**

Dans tout le problème, la température est fixée à 25°C soit 298 K

**I.A- Etude de la solubilité du diiode**

*Données pouvant être utilisées :*

- **Constante des gaz parfaits :**

$$R \approx 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

- **Masses molaires atomiques en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :**

$$H = 1,0 ; C = 12,0 ; O = 16,0 ;$$

- **Masse volumiques en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  à 25°C :**

$$\text{eau liq} = 1,0$$

- **Potentiels standard  $E^\circ$  en V à 25°C :**

$$I_{2\text{aq}} / I^- = 0,62 \text{ V} ; S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-} = 0,09 \text{ V}$$

**I.A.1) Etude d'une solution « diluée idéale »**

On considère une « solution idéale » formée d'un unique soluté (noté avec l'indice 2) dans un solvant (noté avec l'indice 1). En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :

- Du potentiel chimique  $\mu_{2,c}$  du soluté en fonction de sa concentration molaire  $c_2$  et du potentiel standard  $\mu_{2,c,\infty}^\circ$  défini par référence à l'état soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.
- Du potentiel chimique  $\mu_{2,x}$  du soluté en fonction de sa fraction molaire  $x_2$  et du potentiel standard  $\mu_{2,x,\infty}^\circ$  défini par référence à l'état soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires.
- Du potentiel chimique  $\mu_1$  du solvant en fonction de sa fraction molaire  $x_1$  et du potentiel standard  $\mu_1^\circ$  défini par référence au corps pur liquide.

**I.A.2) Application au diiode**

Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C vaut  $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode  $\mu_{2,c,\infty}^{\circ,\text{aq}}$  et  $\mu_{2,x,\infty}^{\circ,\text{aq}}$ . On pose  $\mu^\circ(I_{2(s)}) = 0$ .

**I.A.3) Equilibre de partage du diiode entre 2 solvants**

On réalise, à 25°C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$  non miscible à l'eau.

**Problème de synthèse**

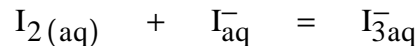
- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à  $c_{\text{org}} = 7,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On titre 100,0 mL de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration égale à  $1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; équivalence observée à  $V = 13,7 \text{ mL}$ .
  - a) Rappeler le protocole expérimental de détermination de concentration par spectrophotométrie.
  - b) Comment repère-t-on l'équivalence dans le titrage de la phase aqueuse ?
  - c) A partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans  $\text{CCl}_4$  :  $\mu_{2,\text{c},\infty}^{\circ,\text{org}}$ .

**I.A.4) Solubilité du diiode dans  $\text{CCl}_4$**

Calculer la solubilité du diiode dans  $\text{CCl}_4$  à  $25^\circ\text{C}$ .

**I.A.5) Solubilité du diiode dans l'eau, en présence d'ions iodure**

Pour augmenter la solubilité du diiode dans l'eau, on opère en présence d'un excès d'ions iodure. Il s'établit alors l'équilibre :

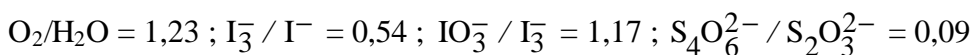


de constante d'équilibre  $K^\circ = 4,6 \times 10^2$  à  $25^\circ\text{C}$ .

- a) Exprimer la solubilité du diiode. Justifier l'augmentation de solubilité.
- b) Calculer la valeur de la solubilité du diiode dans une solution contenant à la préparation  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en iodure de potassium.

**I.B) Etude d'une méthode de titrage des ions sulfure**

Potentiels standard  $E^\circ$  en V à  $25^\circ\text{C}$  (à  $\text{pH} = 0$ ) :



On prendra  $(RT / F) \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

**I.B.1) Diagramme E-pH simplifié du soufre en solution aqueuse**

Le diagramme E-pH du soufre est fourni en annexe. On a pris en compte les espèces suivantes : S (solide),  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ . Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- a) Identifier, dans le graphe donné dans l'annexe, chacune des espèces repérées par les lettres A, B, ...F..
- b) Retrouver la pente théorique de la frontière entre les espèces D et F.
- c) On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée, puis on introduit de la soude concentrée. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée.

**Problème de synthèse**

d) On laisse à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de  $\text{H}_2\text{S}$ . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.

**I.B.2) Diagramme E-pH simplifié de l'iode en solution aqueuse**

On prendra uniquement en compte les espèces suivantes  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$ .

Tracer le diagramme E-pH sur le graphe donné en annexe, en prenant la convention suivante : sur une frontière la concentration de chaque espèce est prise égale à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**I.B.3) Titration des ions sulfure**

On lit le mode opératoire suivant :

**1<sup>ère</sup> étape** : dans 20,0 mL d'une solution de diiode à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans KI en excès, on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium à  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**2<sup>ème</sup> étape** : on introduit 20,0 mL de la solution de sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  à titrer (de concentration approximative  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On chauffe légèrement pendant 10 min, tout en agitant.

**3<sup>ème</sup> étape** : après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué.

**4<sup>ème</sup> étape** : on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence est de 22,4 mL.

a) Interpréter le mode opératoire à l'aide des diagrammes E-pH et indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole en précisant les équations-bilans.

b) En déduire la concentration de la solution de sulfure.

**I.C- Etude du titrage des ions Sn(II) par le diiode, suivi par potentiométrie**

Potentiels redox standard en V à  $25^\circ\text{C}$  :

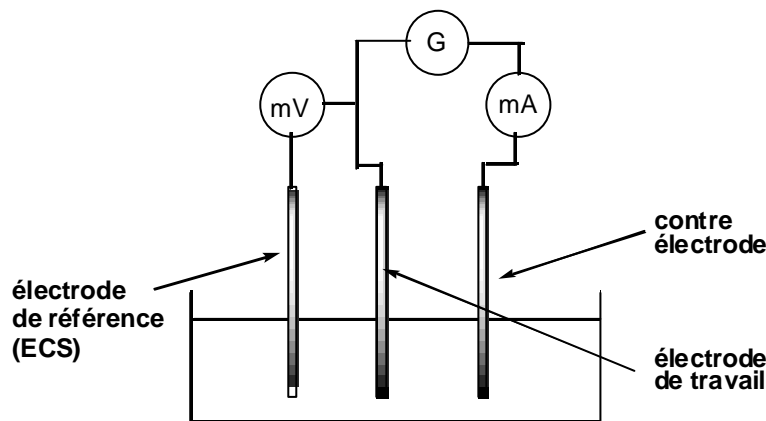
$$\text{H}^+/\text{H}_2 = 0 ; \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ (en milieu HCl)} ; \text{I}_{2\text{ aq}} / \text{I}^- = 0,62 ; \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,23$$

Dans cette question, pour l'iode au nombre d'oxydation zéro, on ne tiendra compte que de l'espèce  $\text{I}_2$  et pas du tout de l'espèce  $\text{I}_3^-$ .

Les couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{I}_{2\text{ aq}} / \text{I}^-$  sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine.

Les couples  $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

**I.C.1) Etude de courbes intensité-potentiel**



**Problème de synthèse**

Le montage ci-dessus permet le relevé de courbes intensité-potentiel de systèmes électrochimiques ; l'électrode de travail est une électrode de platine. Par convention, un courant anodique est positif et un courant cathodique est négatif.

- a) Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes  $i$ - $E$  correspondantes.
- b) Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à  $\text{pH} = 0$ ) contient comme espèces électroactives :  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  et  $\text{Sn}^{4+}$  (en concentrations comparables), l'allure de la courbe  $i$ - $E$  est donnée ci-dessus.

Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.

- c) Donner l'allure de la courbe  $i$ - $E$  lorsque la solution aqueuse (à  $\text{pH} = 0$ ) contient comme espèces électroactives :  $\text{H}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{I}^-$  (les concentrations des espèces  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{I}^-$  sont comparables).

**I.C.2) Titration suivie par potentiométrie à courant nul**

On veut titrer une solution contenant des ions  $\text{Sn}^{2+}$  par une solution de diiode. On utilise la méthode classique de potentiométrie à intensité nulle, l'électrode de mesure est en platine. Le  $\text{pH}$  de la solution est maintenu à 0.

**Notations :**

On note  $c_0$  : la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $V_0$  : le volume de cette solution,  $c$  : la concentration de la solution de  $\text{I}_2$ ,  $V$  : le volume versé,  $V_{\text{éq}}$  : le volume versé à l'équivalence. On pose :  $x = \frac{V}{V_{\text{éq}}}$ .

- a) Donner l'allure de la variation du potentiel de l'électrode de platine au cours du titrage en fonction de  $x$ . Calculer la valeur du potentiel pour  $x = 0,5$ .
- b) Lorsqu'on effectue ce titrage expérimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence, le relevé des mesures n'est possible qu'après équivalence. Expliquer pourquoi en vous servant des courbes  $i$ - $E$  de la question I.C.1.

**I.C.3) Titration suivie par potentiométrie à courant imposé**

Pour améliorer le titrage, on fait passer un courant (très faible et constant), l'électrode de platine jouant le rôle d'anode ; les variations de concentration des différentes espèces tiennent essentiellement à la réaction de titrage, la microélectrolyse réalisée ne formant ni ne consommant aucune espèce, car l'intensité choisie est très faible. Expliquer l'intérêt de cette méthode.

**Correction :**

**I.A- Etude de la solubilité du diiode**

**I.A.1) Etude d'une solution « diluée idéale »**

- a) Le potentiel chimique  $\mu_{2,c}$  du soluté s'exprime en fonction de sa concentration molaire  $c_2$  et du potentiel standard  $\mu_{2,c,\infty}^\circ$  défini par référence à l'état soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires selon :

$$\mu_{2,c} = \mu_{2,c,\infty}^\circ + RT \ln \frac{c_2}{c^\circ} \text{ avec } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Remarque :** Pour un solution en solution « diluée idéale », l'activité est assimilée au rapport des concentrations  $\frac{c_2}{c^\circ}$ . Pour une solution non-idéale, l'écart à l'idéalité se traduit par un coefficient d'activité,  $\gamma_c$ , l'activité du soluté s'exprimant alors :

$$a_2 = \gamma_c \times \frac{c_2}{c^\circ}$$

- b) Le potentiel chimique  $\mu_{2,x}$  du soluté s'exprime en fonction de sa fraction molaire  $x_2$  et du potentiel standard  $\mu_{2,x,\infty}^\circ$  défini par référence à l'état soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires selon :

$$\mu_{2,x} = \mu_{2,x,\infty}^\circ + RT \ln x_2$$

**Remarque :** Pour un solution en solution « diluée idéale », l'activité est assimilée à la fraction molaire  $x_2$ . Pour une solution non-idéale, l'écart à l'idéalité se traduit par un coefficient d'activité,  $\gamma_x$ , l'activité du soluté s'exprimant alors :

$$a_2 = \gamma_x \times x_2$$

- c) Le potentiel chimique  $\mu_1$  du solvant s'exprime en fonction de sa fraction molaire  $x_1$  et du potentiel standard  $\mu_1^\circ$  défini par référence au corps pur liquide selon :

$$\mu_{1,x} = \mu_1^\circ + RT \ln x_1$$

**Remarque :** Pour un constituant pur en phase condensée (solide ou liquide), le potentiel chimique dépend peu de la pression :

$$\mu_1^{\text{pur}}(t, P) = \mu_1^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P v_m \cdot dP \approx \mu_1^\circ(T)$$

avec  $v_m$  volume molaire du constituant pur,

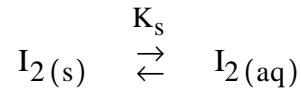
**Problème de synthèse**

dépendant peu de la pression (pour un constituant en phase condensée, solide ou liquide)

$$\text{et donc } \int_{P^{\circ}}^P v_m \cdot dP \approx v_m \cdot (P - P^{\circ}) \text{ terme négligeable devant } \mu_1^{\circ}(T)$$

**I.A.2) Application au diiode**

L'équilibre de solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C s'écrit :



Le potentiel chimique du diiode solide, seul dans sa phase et du diiode en solution aqueuse, soluté dans l'eau formant une solution « idéale » :

$$\mu_{I_2(s)} = \mu_{I_2(s)}^{\circ} = 0 \text{ car l'activité du diiode solide vaut 1 (il est seul dans sa phase)}$$

$$\mu_{I_2(aq),c} = \mu_{I_2(aq),c,\infty}^{\circ} + RT \ln \frac{[I_2]}{c^{\circ}} \quad \text{avec } [I_2] = s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques de chacun des constituants, on en déduit donc le potentiel chimique standard dans l'échelle des concentrations :

$$\mu_{I_2(s)} = \mu_{I_2(aq),c}$$

$$\text{donc } 0 = \mu_{I_2(aq),c,\infty}^{\circ} + RT \ln \frac{[I_2]}{c^{\circ}}$$

$$\text{d'où } \mu_{I_2(aq),c,\infty}^{\circ} = -RT \ln \frac{[I_2]}{c^{\circ}} = 16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour le potentiel chimique standard dans l'échelle des fractions molaires :

$$\mu_{I_2(aq),x,\infty}^{\circ} = -RT \ln x_{I_2}$$

$$\text{avec } x_{I_2} = \frac{[I_2] \times 1}{\frac{1000}{18} + [I_2] \times 1} \approx \frac{[I_2]}{18}$$

$$\text{soit } x_{I_2} \approx 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{d'où } \mu_{I_2(aq),x,\infty}^{\circ} = 26,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Problème de synthèse

I.A.3) Equilibre de partage du diiode entre 2 solvants

- a) Le protocole expérimental de détermination de concentration par spectrophotométrie se fait par mesure d'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre. L'absorbance est reliée à la concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon_{I_2, \lambda, T, \text{solvant}} \times \ell \times [I_2]$$

avec  $I_0$  et  $I$  intensités respectivement du flux incident et transmis,

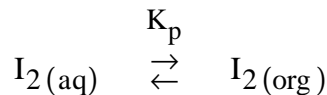
$\epsilon_{I_2, \lambda, T, \text{solvant}}$  coefficient d'extinction molaire du diiode (dépendant de la longueur d'onde, de la température, du solvant et bien sûr caractéristique de la substance)

$\ell$  longueur de la cellule

Le coefficient d'extinction molaire est déterminé par étalonnage. On mesure l'absorbance pour différentes solutions de concentration connue en diiode. On trace la fonction Absorbance en fonction de  $[I_2]$ , la pente de la droite est égale à  $\epsilon_{I_2, \lambda, T, \text{solvant}} \times \ell$ .

Le zéro se fait sur une cuve de solvant, ici l'eau.

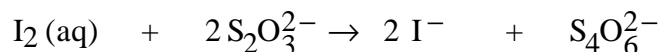
- b) L'équivalence dans le titrage du diiode de la phase aqueuse se fait par colorimétrie. En effet, une solution aqueuse de diiode est coloré (orange-brun foncé en fonction de la concentration). En rajoutant de l'empois d'amidon fraîchement préparé, la solution prend une teinte bleu intense. A l'équivalence, les espèces en présence sont incolore. L'équivalence est donc déterminée lors de la décoloration de la solution.
- c) On a l'équilibre de partage :



A l'équilibre, on a :

$$\mu_{I_2, (\text{aq}), c} = \mu_{I_2, (\text{org}), c}$$

La concentration en diiode dans la phase aqueuse se détermine à partir de l'équation-bilan du dosage :



A l'équivalence :

$$\frac{n_{S_2O_3^{2-}}^{\text{versé}}}{2} = \frac{n_{I_2}}{1}$$