

**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  $25^\circ\text{C}$ .
  - 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.

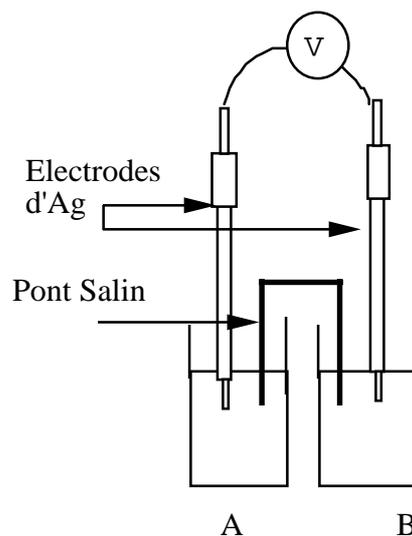
**b-** Ecrire la réaction possible de transformation des ions hypochlorites de sodium sur l'eau en milieu basique.

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

**4-** Détermination de la constante de formation,  $\beta_2$ , 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 ( $\text{AgNO}_3$ ) 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  $\text{Ag}^+$  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  $\beta_2$ .

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) :**

