Problème 2 : Solution aqueuse (rédox et complexation)

Enoncé

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 $mol.L^{-1}$. Quelle est la concentration de la solution de diode ?

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 $E°*$ 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.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

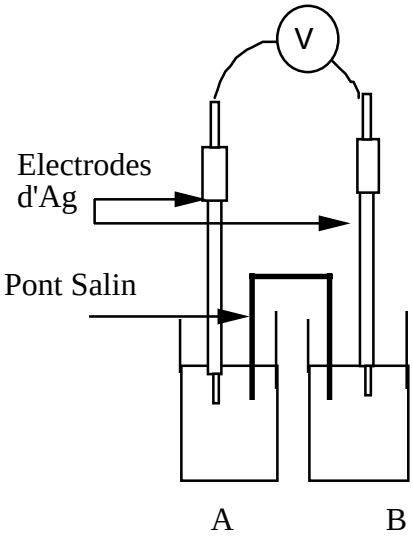
b- Ecrire la réaction possible de transformation des ions hypochlorites de sodium sur l'eau en milieu basique.

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

4- Détermination de la constante de formation, β_2, de $Ag(NH_3)_2^+$:

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 $C_1=10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ 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 $C_2 = 1 mol.L^{-1}$ et une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1=10^{-2}$ $mol.L^{-1}$.



On mesure la f.e.m de la pile à l'aide d'un voltmètre : U_{AB} = 0.48 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 V. En déduire la valeur de β_2.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

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 $C_2 = 1 mol.L^{-1}$ et une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 10^{-2} mol.L^{-1}$.

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 salon.

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) :

- $E°(Ag^+/Ag) = 0,80$ V ;
- $E°(I_2(aq)/I^-) = 0,62$ V ;
- $E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08$ V ;
- $E°(I_2/I^-) = 0,62$ V;
- $E°(IO_3^-/I_2) = 1,2$ V.

Constante d'acidité (à 298 K) :

NH_4^+/NH_3 $\quad Ka = 10^{-9.2}$

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.