

Sujet 1 – corrigé

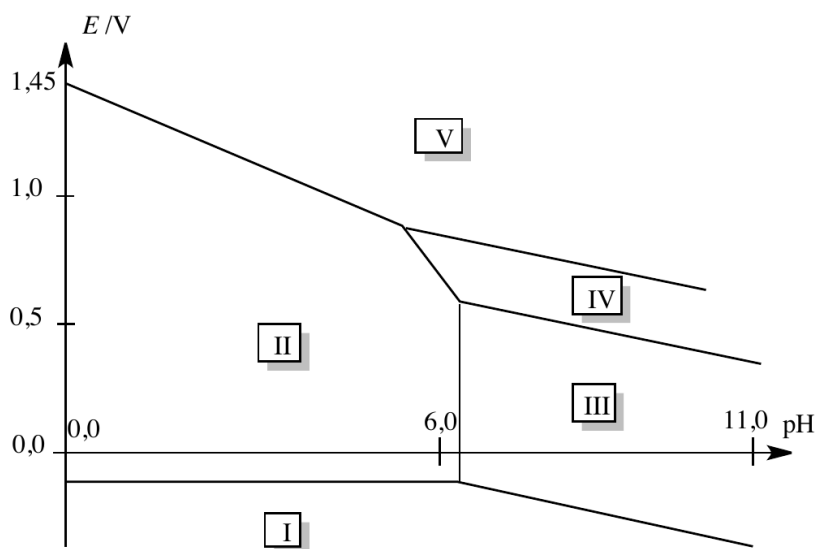
I Diagramme potentiel-pH du plomb

Données à 298 K :

Potentiels standard à pH = 0 :

couple	E° / V
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	0,00

On donne le diagramme potentiel-pH simplifié du plomb, la concentration de tracé étant de $c_{\text{tra}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:



1. Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Pb}(\text{s})$, $\text{PbO}(\text{s})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$.

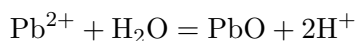
Réponse :

On commence par calculer les nombres d'oxydation du plomb dans ces différentes espèces :

- Pb^{2+} : +II
- Pb : 0
- PbO : +II
- PbO_2 : +IV
- Pb_3O_4 : 8/3

Remarque. Le fait que le nombre d'oxydation ne soit pas entier signifie que les atomes de plomb dans Pb_3O_4 n'ont pas tous le même nombre d'oxydation : certains ont +II et d'autre +IV.

On classe dans le diagramme les espèces par ordre croissant de nombre d'oxydation du bas en haut. Pour le cas d'égalité, l'espèce acide est à gauche et l'espèce basique à droite :



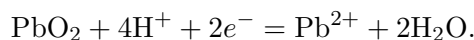
- I : Pb
- II : Pb^{2+}
- III : PbO
- IV : Pb_3O_4

- V : PbO₂

2. Déterminer le potentiel standard du couple PbO₂/ Pb²⁺ par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces PbO₂ et Pb²⁺.

Réponse :

On s'intéresse à la frontière entre les zone II et V où la demi-équation red-ox est :



la formule de Nernst associée est :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right).$$

Sur la frontière :

$$E = E^0 - 0,03 \log c_{\text{tra}} - 0,12\text{pH} = E^0 - 0,12\text{pH}.$$

Par lecture graphique à pH=0, le potentiel standard de ce couple est donc :

$$E^0 = 1,45 \cdot \text{V}.$$

L'équation de la pente est alors :

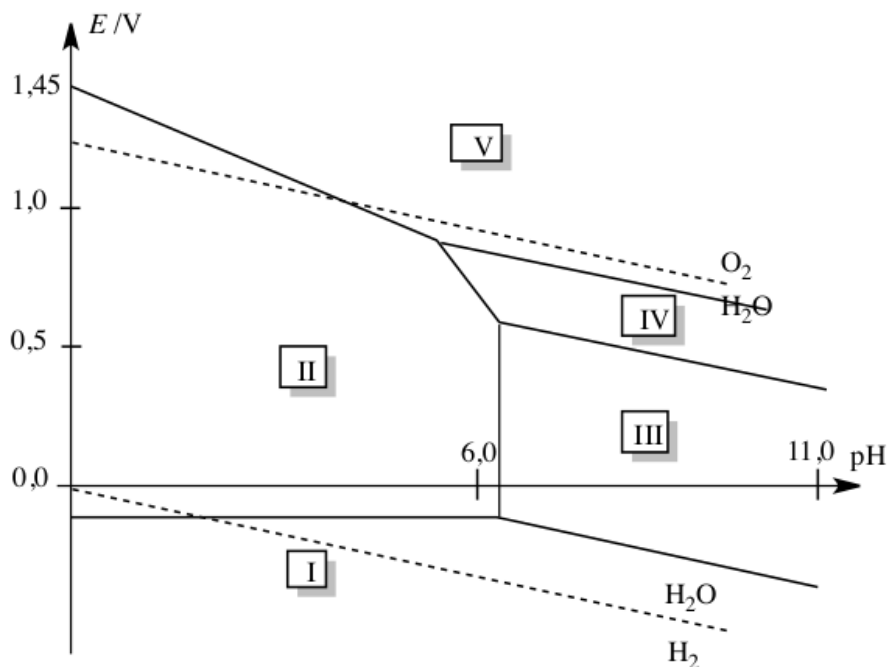
$$-0,12 \cdot \text{pH/V}.$$

3. Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1,0$ bar.

Réponse :

Les frontières de l'eau sont :

$$E = 0,00 - 0,06 \cdot \text{pH/V} \quad ; \quad E = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH/V}.$$



4. Que peut-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.

Réponse :

Pour des pH faible (environ < 3), le plomb et l'eau n'ont pas de zone de stabilité commune : l'eau va donc réagir avec le plomb pour former des ions plomb II et du dihydrogène.

Pour des pH plus élevés (environ > 3), il existe une zone de stabilité commune pour l'eau et le plomb : il est donc stable dans l'eau pour ces pH.

Remarque. On peut calculer cette valeur de pH limite. Si on applique la formule de Nernst sur la frontière entre les zones I et II :

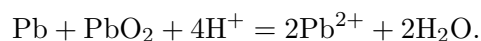
$$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}(s) \quad \Rightarrow \quad E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log c_{\text{tra}} = -0,13 \cdot \text{V}.$$

Le pH où cette droite horizontale coupe la droite oblique du couple $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ est 2,2.

5. Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

Réponse :

Le plomb et le dioxyde de plomb ont des domaines de stabilités disjoints. Ils vont donc réagir ensemble :

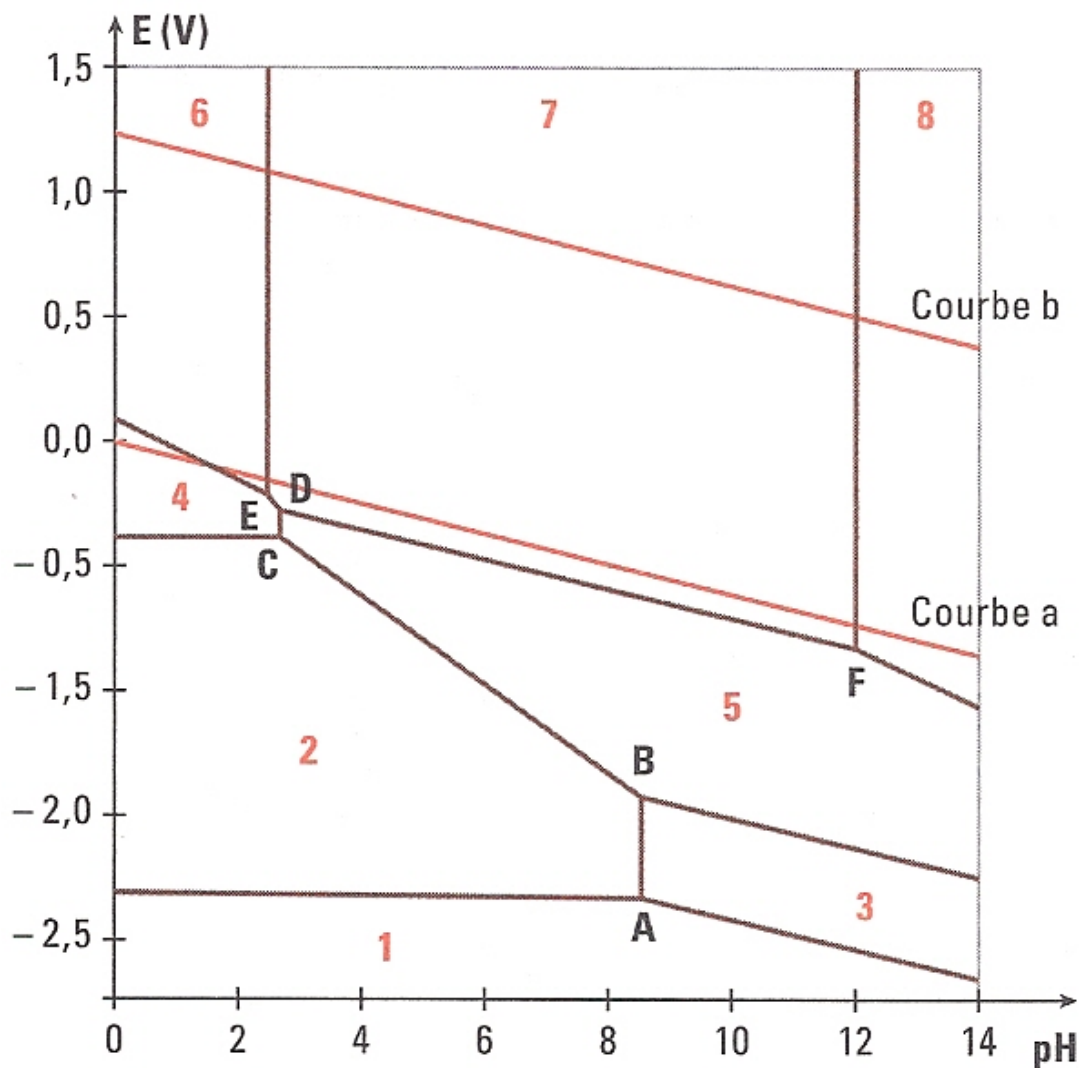


Il s'agit d'une réaction de médiamutation.

Sujet 2 – corrigé

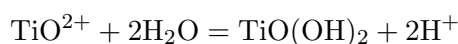
I Diagramme E-pH du titane

Le diagramme simplifié E-pH du titane a été tracé pour une concentration en titane dissous égale à c en mol/l. On ne tient compte que des espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} et HTiO_3^- ainsi que des solides suivants : Ti , $\text{Ti}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Les courbes a et b correspondent aux couples de l'eau. La concentration c de titane dissout par litre en l'absence de métal vaut : $c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.

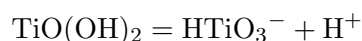


1. Montrer, en écrivant les transferts de protons, que $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est une espèce amphotère.

Réponse :



$\text{TiO}(\text{OH})_2$ est ici une base : il est capable de capter un H^+ , il se situera donc à droite de TiO^{2+} sur le diagramme potentiel pH.



$\text{TiO}(\text{OH})_2$ est ici un acide : il est capable de libérer un H^+ : il se situera donc à gauche de HTiO_3^- sur le diagramme potentiel pH

$\text{TiO}(\text{OH})_2$ est donc une espèce amphotère : à la fois acide et base, il se situera entre TiO^{2+} et HTiO_3^- sur le diagramme potentiel-pH.

2. Attribuer l'espèce chimique qui convient à chacun des domaines de ce diagramme.

Réponse :

Les nombres d'oxydation du titane sont :

- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}^{2+}) = \text{II}$
- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}^{3+}) = \text{III}$
- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}) = 0$
- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{TiO}^{2+}) = \text{IV}$
- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{HTiO}_3^-) = \text{IV}$
- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}(\text{OH})_2) = \text{II}$
- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}(\text{OH})_3) = \text{III}$
- $\text{no}(\text{Ti} \in \text{TiO}(\text{OH})_2) = \text{IV}$.

Les espèce acide sont à gauche et les basiques à droite :

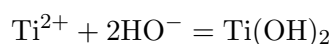
- 1 : Ti
- 2 : Ti^{2+}
- 3 : $\text{Ti}(\text{OH})_2$
- 4 : Ti^{3+}
- 5 : $\text{Ti}(\text{OH})_3$
- 6 : TiO^{2+}
- 7 : $\text{Ti}(\text{OH})_2$
- 8 : HTiO_3^-

On considère la précipitation de $\text{Ti}(\text{OH})_2$.

3. Écrire l'équation de cette précipitation à partir des ions Ti^{2+} .

Réponse :

Le nombre d'oxydation ne doit pas changer : 2 réagit avec HO^- pour donner 3 :



4. Comment nomme-t-on la réaction inverse ?

Réponse :

dissolution

5. Définir la constante de solubilité K_s du composé.

Réponse :

$$K_s = [\text{Ti}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{à l'équilibre}$$

6. Donner l'expression du pH d'apparition du solide en fonction de K_s .

Réponse :

Le quotient de réaction de la réaction de précipitation juste avant l'apparition du précipité :

$$Q_{r,i} = c[\text{OH}^-]^2 = c \frac{[\text{H}^+]^2}{K_e^2} = c \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_e^2}$$

Il y a alors apparition du précipité si

$$Q_{r,i} > K_s \quad \Rightarrow \quad c \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_e^2} > K_s \quad \Rightarrow \quad \text{pH}_{\min} = \frac{1}{2} \log \left(\frac{c}{K_s K_e^2} \right)$$

7. Déduire des valeurs du diagramme la valeur de K_s .

Réponse :

Par lecture graphique

$$\text{pH}_{\min} = 8,5 \quad \Rightarrow \quad K_s = 10^{-17}$$

8. Le titane est-il un métal stable dans l'eau ? Justifier brièvement la réponse

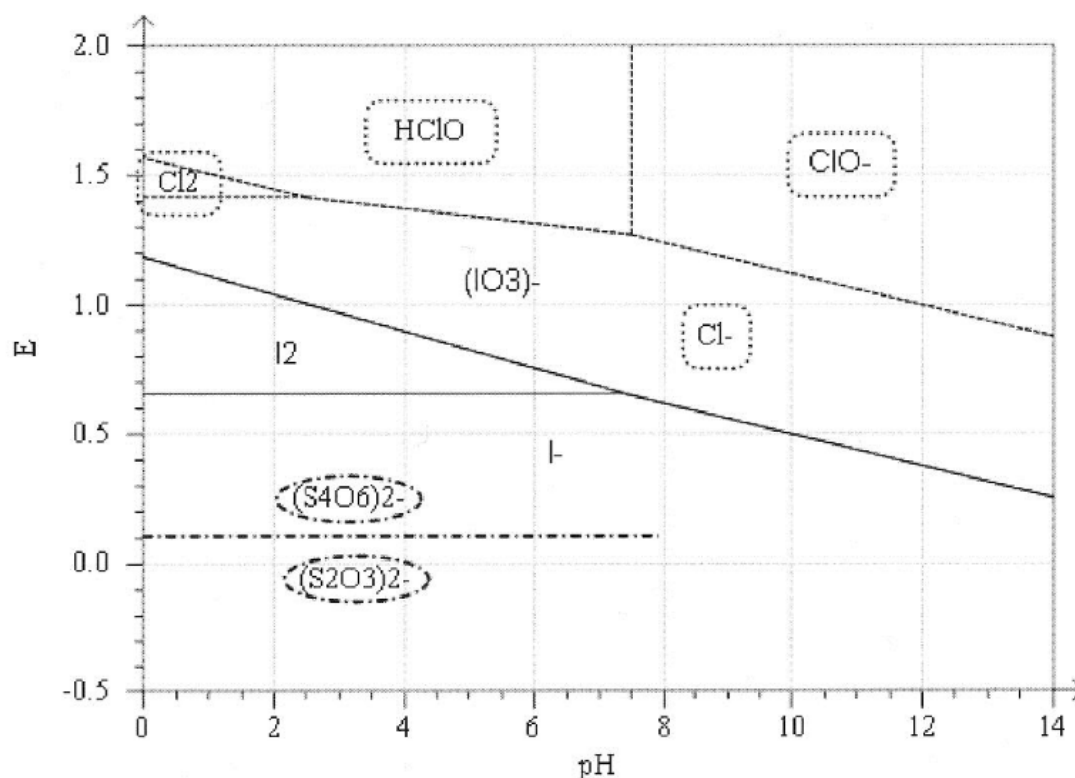
Réponse :

Non il réagit avec H_2O car leur domaines sont disjoints de plus de 0,2V.

Sujet 3 – corrigé

I Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^- . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial. Pour cela, on s'appuie sur les diagrammes potentiel-pH superposés suivants :



Propriétés de certaines espèces : le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue. Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole expérimental :

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium (K^+, I^-) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

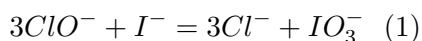
Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) de concentration connue C_1 . On note V_{eq} le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par la décoloration de la solution.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?

Réponse :

ClO^- et I^- ayant des domaines disjoints, ils réagissent totalement selon



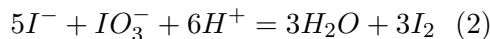
(Ecrire les demi-équations pour l'établir).

Le but étant de doser ClO^- , on fait en sorte qu'il soit le réactif limitant.

2. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?

Réponse :

En milieu acide, I^- et IO_3^- ont des domaines disjoints, ils réagissent totalement selon



Ecrire les deux demi-équations pour l'établir.

3. Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

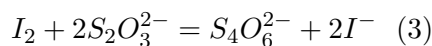
Réponse :

En milieu acide, ClO^- devient $HClO$ qui a un domaine disjoint avec Cl^- , ce qui donne du Cl_2 gaz toxique.

4. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.

Réponse :

Le diiode formé est dosé par le thiosulfate selon la réaction



Les domaines du diiode et du thiosulfate sont disjoints en milieu acide, cette réaction de titrage est donc bien totale.

5. Déterminer la concentration C_0 en fonction de V_{init} , V_{eq} et C_1 .

Réponse :

L'exploitation des 3 équations de réaction successives donne

$$(1) \quad n(IO_3^-) = \frac{C_0 V_{init}}{3 \times 100}$$

puis

$$(2) \quad n(I_2) = 3n(IO_3^-) = \frac{C_0 V_{init}}{100}$$

et enfin

$$(3) \quad n(I_2) = \frac{C_1 V_{eq}}{2}$$

On en déduit

$$C_0 = \frac{50C_1 V_{eq}}{V_{init}}$$

Sujet 4 – corrigé

I Accumulateur lithium métal

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse MnO_2 , la deuxième en lithium Li . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

Données.

- Numéro atomique du lithium : $Z = 3$
 - Masse molaire du lithium : $M = 5,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - Potentiels standard : $E_1^0(\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^0(\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{LiMnO}_{2(\text{s})}) = 0,65 \text{ V}$.
1. Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

Réponse :

La configuration est $1s^2 2s^1$, le lithium est donc situé juste en dessous de l'hydrogène, à la deuxième ligne et première colonne de la classification. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, qui réagit violemment avec l'eau.

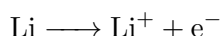
2. Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

Réponse :

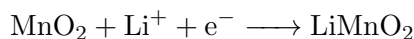
En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces incompatibles. Des diagrammes de prédominance permettent de constater que ce sont Li et MnO_2 qui réagissent.

$\text{Li}_{(\text{s})}$	Li^+	$0,65 \text{ V}$	$\rightarrow E$
$-3,03 \text{ V}$	$\text{LiMnO}_{2(\text{s})}$	$\text{MnO}_{2(\text{s})}$	

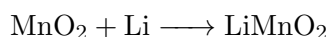
À l'électrode de lithium,



À l'électrode de manganèse,



On retrouve une situation analogue à celle en solution aqueuse, l'ion lithium jouant ici un rôle analogue à l'ion H^+ en solution aqueuse. L'équation globale de fonctionnement est donc:



3. La pile contient elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

Réponse :

Non, il n'y a pas de pont salin: les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

4. Déterminer la force électromotrice de la pile.

Réponse :

D'après la loi de NERNST, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut $E_{\text{Li}} = E_1^0 + 0,06 \log [\text{Li}^+]$ et le potentiel de la cathode $E_{\text{MnO}_2} = E_2^0 + 0,06 \log [\text{Li}^+]$. La f.é.m. de la pile est la différence de potentiel entre les électrodes, soit:

$$U = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} = E_2^0 - E_1^0 = 3,68 \text{ V}$$

5. Déterminer la capacité Q de la pile en Ah pour une masse initiale de 2 g de lithium.

Réponse :

À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée la quantité de matière n d'électrons à avoir transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. On en déduit la capacité, c'est-à-dire la charge totale pouvant transiter dans le circuit:

$$Q = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \times \mathcal{N}_a \times e = 3,2 \times 10^4 \text{ C} = \frac{3,2 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s}}{3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} = 9,0 \text{ A} \cdot \text{h}$$

Sujet 5 – corrigé

I Autour des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont souvent considérés comme des molécules nuisibles. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂ par exemple, sont des gaz toxiques qui contribuent largement à la pollution atmosphérique. Produit dans les moteurs à combustion interne, le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote. Ces rejets dans l'atmosphère sont à l'origine de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone.

La molécule de NO n'a cependant pas que des effets indésirables. Des découvertes récentes en médecine ont montré ses implications dans un très vaste domaine de fonctions biologiques telles que le contrôle de la circulation sanguine, la régulation de l'activité du cerveau ou celui du système immunitaire.

Données.

- $2,3RT/\mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$ à 25°C .
- Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25°C et $\text{pH} = 0$:

$$E^0(\text{NO}_3^- (\text{aq})/\text{NO}_2 (\text{g})) = 0,83 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{NO}_2 (\text{g})/\text{NO}_2^- (\text{aq})) = 0,85 \text{ V}$$

- Conductivités limites molaires ioniques à 25°C en $\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$:

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,6 \quad ; \quad \lambda_{\text{Na}^+} = 50,10 \quad ; \quad \lambda_{\text{NO}_2^-} = 71,8 \quad ; \quad \lambda_{\text{HO}^-} = 199,1.$$

Nombre d'oxydation.

- Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO₃⁻, HNO₂ et NO.

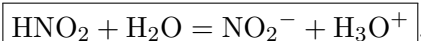
Réponse :

$$\text{NO}_3^- (+V), \text{NO}_2 (+IV), \text{HNO}_2 (+III), \text{NO} (+II).$$

Équilibre acido-basique. L'acide nitreux, HNO₂, et l'ion nitrite, NO₂⁻, forment un couple acido-basique de pK_a = 3,3.

- Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau.

Réponse :



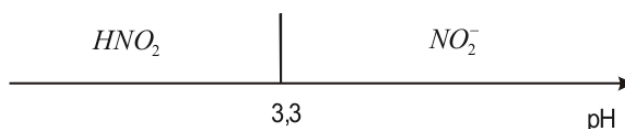
- Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.

Réponse :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \Big|_{\text{eq}}.$$

- Donner le diagramme de prédominance de HNO₂ et NO₂⁻ en fonction du pH.

Réponse :

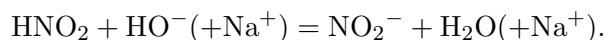


Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente.

5. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

Réponse :

L'équation de la réaction de dosage est (les ions Na^+ sont spectateurs) :



6. Donner le lien entre la conductivité de la solution σ , les concentrations des ions présents en solution et leurs conductivités molaires ioniques.

Réponse :

La conductivité de la solution est :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{NO}_2^-} [\text{NO}_2^-] + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]$$

7. Interpréter ces faits.

Réponse :

Avant l'équivalence, l'augmentation de la conductivité est due à l'apparition de NO_2^- et de Na^+ en quantité égale. L'augmentation de la conductivité est une fonction affine de $[\text{Na}^+]$. Au voisinage de l'équivalence, le volume ne varie presque pas et donc la conductivité est une fonction affine de la quantité de soude versée.

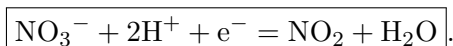
Après l'équivalence, la quantité de matière de NO_2^- ne varie plus, mais celle de HO^- augmente avec la quantité de soude versée. Puisque $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{NO}_2^-}$, la conductivité va augmenter plus qu'avant l'équivalence. Tant que le volume de soude versé est proche de l'équivalence, le volume de la solution peut être considéré comme constant et donc la conductivité est proportionnelle à la quantité de soude versée.

Équilibre de dismutation de NO_2 .

8. Écrire la demi-équation de transfert électronique et relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2(\text{g})$

Réponse :

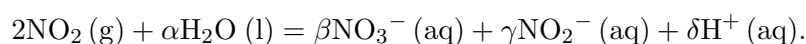
La demi-équation est :



La formule de Nernst correspondante est :

$$\boxed{E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{P_{\text{NO}_2}} \right)}.$$

En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, et en nitrites suivant la réaction



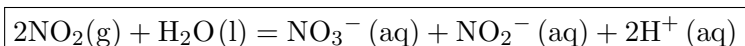
9. Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.

Réponse :

La conservation des différents éléments et de la charge donne :

$$2 = \beta + \gamma \quad ; \quad 4 + \alpha = 3\beta + 2\gamma \quad ; \quad 2\alpha = \delta \quad ; \quad \beta + \gamma = \delta \quad \Rightarrow \quad \delta = 2; \alpha = 1; \beta = 1; \gamma = 1.$$

L'équation bilan est alors :



10. Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.

Réponse :

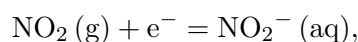
La constante de la solution est :

$$K = \frac{[\text{NO}_3^- (\text{aq})][\text{NO}_2^- (\text{aq})][\text{H}^+ (\text{aq})]^2}{P_{\text{NO}_2}^2}.$$

11. Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25 °C.

Réponse :

L'autre demi-équation est :



dont la formule de Nernst est :

$$E(\text{NO}_2 (\text{g})/\text{NO}_2^- (\text{aq})) = E^0(\text{NO}_2 (\text{g})/\text{NO}_2^- (\text{aq})) + 0,06 \log \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{[\text{NO}_2^- (\text{aq})]} \right).$$

À l'équilibre thermodynamique :

$$E(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) \Rightarrow E^0(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) - E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,06 \log(K).$$

On trouve finalement

$$K = 10^{\frac{E^0(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) - E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2)}{0,06}} = 10^{\frac{0,02}{0,06}} = \boxed{2,15}$$

Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides. Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de pH = 4, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de dans l'eau.

12. Déterminer la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote.

Réponse :

D'après l'équation de dismutation :

$$[\text{H}^+ (\text{aq})] = 2[\text{NO}_2^- (\text{aq})] = 2[\text{NO}_3^- (\text{aq})] \Rightarrow K = \frac{[\text{H}^+]^4}{4P_{\text{NO}_2}^2} \Rightarrow \boxed{P_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{2\sqrt{K}}}.$$

L'application numérique donne :

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{10^{-4 \times 2}}{2\sqrt{2,15}} = \boxed{3,4 \cdot 10^{-9} \cdot \text{bar}}.$$

13. En déduire la fraction molaire, x_{NO_2} du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.

Réponse :

La fraction molaire est donc :

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{3,4 \cdot 10^{-9}}{1} = 3,4 \cdot 10^{-9}.$$

Sujet 6 – corrigé

I Diagramme E-pH du soufre ; utilisation pour un dosage

On donne les potentiels standards E° à 25 °C (à $pH = 0$) :

- O_2 / H_2O : 1,23 V
- I_3^- / I^- : 0,54 V
- IO_3^- / I_3^- : 1,17 V
- $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$: 0,09 V

De plus, on prendra $RT \ln(10)/F \approx 0,06$ V à 25 °C

A Diagrammes $E - pH$ simplifié du soufre et de l'iode en solution aqueuse

Le diagramme $E - pH$ du soufre est fourni en annexe. On a pris en compte les espèces suivantes S(s), $HSO_4^-(aq)$, $SO_4^{2-}(aq)$, $H_2S(aq)$, $HS^-(aq)$ et $S^{2-}(aq)$. Chaque frontière a été tracée en posant que la concentration de chaque espèce dissoute y est égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Identifier, sur le graphe en annexe, chacune des espèces représentées par les lettres A, B, ... F. On justifiera les attributions.

Réponse :

On considère les nombres d'oxydations du soufre pour espèces mentionnées. On remarque que NO = VI pour HSO_4^- et SO_4^{2-} , que NO = 0 pour S puis que NO = -II pour les trois espèces restantes. Pour un même pH , les espèces sont placées par NO croissant quand E augmente. De plus, pour un couple acide base X/Y, le domaine de stabilité de la base est à droite et celui de l'acide est à gauche.

On en déduit $A = HSO_4^-$ puis $D = SO_4^{2-}$ pour les espèces les plus oxydées. $B = S$ puis finalement $C = H_2S$, $E = HS^-$ et $F = S^{2-}$ en écrivant équilibrant les demies réactions acide/base.

2. Retrouver la pente théorique de la frontière entre les espèces D et F.

Réponse :

Il convient d'étudier l'équilibre entre les espèces SO_4^{2-} et S^{2-} . On obtient



On en déduit à l'aide de la relation de Nernst

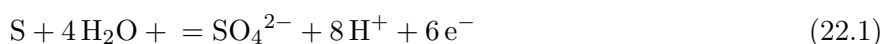
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[SO_4^{2-}][H^+]^8}{[S^{2-}]} \right)$$

d'où une pente de $-0,06$ V

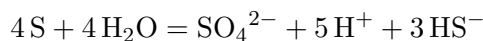
3. On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée, puis on introduit de la soude concentrée jusqu'à ce que le soufre disparaisse. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée. Comment nomme-t-on une telle réaction ?

Réponse :

La soude va se dissoudre dans le milieu aqueux et contribuer à augmenter assez fortement le pH . Nous allons alors quitter le domaine de stabilité du soufre et les espèces $D = SO_4^{2-}$ et $E = HS^-$ vont apparaître (si le pH n'excède pas 13,5, ce qui est difficile avec de la soude). On note les deux réactions redox faisant intervenir les espèces mentionnées :



Et on les combine pour obtenir au final :

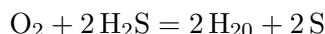


Il s'agit d'une réaction de dismutation car S réagit avec lui même. On aurait aussi pu équilibrer cette réaction avec les ions OH^- au vu de l'ajout de soude.

4. On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de H_2S . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.

Réponse :

On peut superposer le diagramme $E - pH$ de l'eau à celui du soufre (principalement le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ dont le potentiel standard est rappelé et pour lequel la pente vaut $-0,06\text{ V}$. On observe alors que O_2 et H_2S ont des domaines disjoint et vont alors réagir complètement (la réaction peut être lente !) selon la réaction



Ainsi, le soufre (solide) va troubler la solution.

On remarque de plus que le diagramme $E - pH$ de l'iode est tracé et superposé à celui du soufre. Il n'y a donc aucun tracé à effectuer ici.

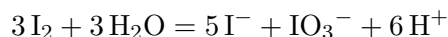
B Titrage des ions sulfure

On cherche à déterminer la concentration des ions sulfure dans une solution de sodium Na_2S . On lit le mode opératoire suivant :

- **étape 1** Dans 20,0 mL d'une solution de diiode à $0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium (soude) à $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La coloration initiale jaunâtre disparaît.
 - **étape 2** on introduit 20,0 mL de la solution de sulfure de sodium Na_2S à titrer (de concentration approximative $1 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). On chauffe légèrement pendant 10 min, tout en agitant.
 - **étape 3** après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué et la solution se colorise (jaune brun)
 - **étape 4** on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium $2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence, lorsque la couleur jaunâtre disparaît à nouveau, est de 22,4 mL.
5. 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 équation-bilans.

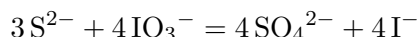
Réponse :

- étape 1: Lors de l'ajout de soude, I_2 va se décomposer en IO_3^- et en I^- selon la réaction



Cette réaction est totale et le réactif limitant est le diiode I_2 .

- étape 2: L'espèce à titrer (sulfure de sodium) va réagir avec IO_3^- car leurs domaines sont disjoints selon la réaction totale



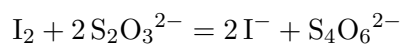
Cette fois si le réactif limitant est l'ion soufre.

- étape 3: La solution se recolorise car I_2 réapparaît (médiatisation) selon :



Cette réaction est encore une fois totale. Les deux réactifs sont issus de la dismutation de I_2 à la première étape. Or on observe que la deuxième étape a consommé des ions IO_3^- . Cette dernière espèce est donc limitante ici.

- étape 4 : les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ réagissent avec le diiode selon la réaction encore une fois totale (domaines disjoints) :



Cette fois, le réactif limitant est I_2 .

6. En déduire la concentration de la solution d'ions sulfure.

Réponse :

On observe en combinant les étapes que

$$n(\text{S}_2^-) = \frac{1}{4} (n(I_{2,intro}) - n(I_{2,dose}))$$

De plus, $n(I_{2,dose}) = 1,1 \times 10^{-3}$ mol (réaction de titrage) puis $n(I_{2,intro}) = 2,0 \times 10^{-3}$ mol. On en déduit que

$$n(\text{S}_2^-) = 0,225 \text{ mol} \Rightarrow C = \frac{n(\text{S}_2^-)}{V(\text{S}_2^-)} \approx 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Cette valeur est proche de celle indiquée par l'énoncé, ce qui est rassurant.

