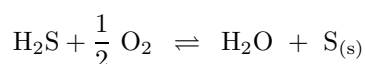
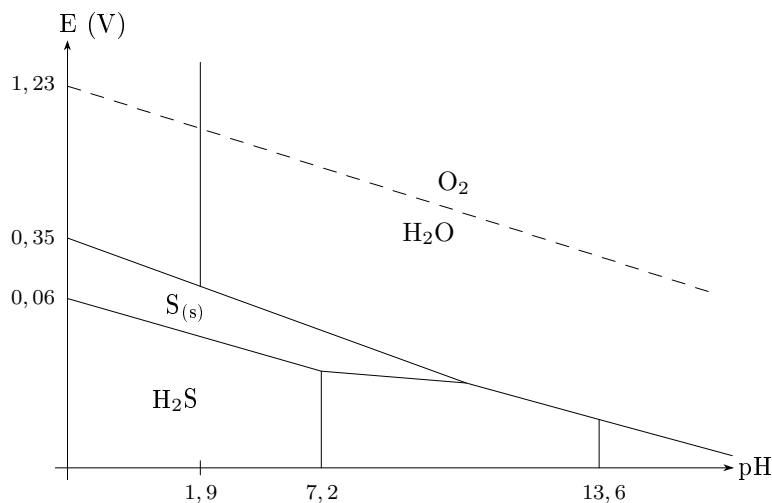
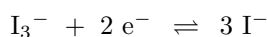


II.B.1.d La seule espèce colorée ici est le soufre solide, de couleur jaune. La présence d'un trouble jaunâtre indique donc l'apparition de soufre. Celui-ci est formé par oxydation d'une partie du H_2S présent en solution. En effet, si l'on trace sur le diagramme E-pH la droite correspondant au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, on se rend compte que les domaines de O_2 et de H_2S sont disjoints. Le dioxygène, présent en faible quantité dans la solution sous forme dissoute, peut donc oxyder lentement H_2S en soufre solide, qui précipite.



II.B.2 Les espèces à prendre en compte sont I_3^- (degré d'oxydation : $-1/3$), I^- (degré d'oxydation : -1) et IO_3^- (degré d'oxydation : $+5$). Déterminons l'équation de chacune des trois frontières séparément :

- I_3^-/I^- : On peut tout de suite prédire que cette frontière est horizontale, car la demi-équation



ne fait pas intervenir les ions H^+ et HO^- . La loi de Nernst s'écrit

$$E = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} \right)$$

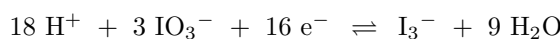
et peut se simplifier, puisque sur la frontière les concentrations en I_3^- et I^- sont égales, et valent $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:

$$E = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left((10^{-1})^{-2} \right) = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10)$$

soit

$$E = 0,60 \text{ V}$$

- $\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-$: La demi-équation correspondant à ce couple est :



On peut déterminer la variation du potentiel E en fonction du pH en utilisant la loi de Nerst :

$$E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-}^\circ + \frac{RT}{16 \mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^3 [\text{H}^+]^{18}}{[\text{I}_3^-]} \right)$$

et en considérant les concentrations des deux espèces égales entre elles, et égales à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:

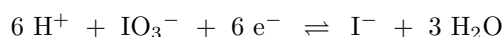
$$E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-}^\circ + \frac{RT}{16 \mathcal{F}} \ln \left((10^{-1})^2 [\text{H}^+]^{18} \right)$$

soit
$$E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-}^\circ - \frac{RT}{8 \mathcal{F}} \ln 10 - \frac{18 RT}{16 \mathcal{F}} (\ln 10) \text{ pH}$$

En exprimant toutes les grandeurs en volts, on a donc

$$E = 1,1625 - 0,0675 \text{ pH}$$

- IO_3^-/I^- : La demi-équation de ce couple est



et la loi de Nerst s'écrit

$$E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT}{6 \mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{IO}_3^-] [\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]} \right)$$

qui se simplifie en prenant $[\text{IO}_3^-] = [\text{I}^-]$ pour donner

$$E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^\circ - \frac{RT}{\mathcal{F}} (\ln 10) \text{ pH}$$

$E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^\circ$ n'étant pas une donnée de l'énoncé, il faut le calculer. La relation de Latimer, dans ce cas, donne :

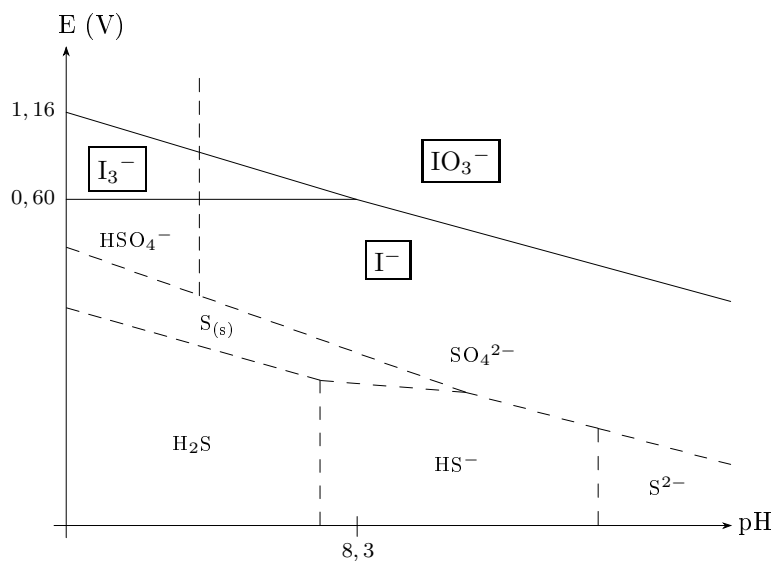
$$6 E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^\circ = \frac{16}{3} E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-}^\circ + \frac{2}{3} E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ$$

soit
$$E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^\circ \simeq 1,10 \text{ V}$$

On trouve finalement les trois droites suivantes (E étant exprimé en volts) :

IO_3^-/I^-	$\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-$	I_3^-/I^-
$E = 1,10 - 0,06 \text{ pH}$	$E = 1,1625 - 0,0675 \text{ pH}$	$E = 0,60$

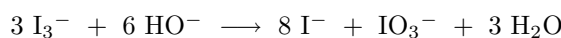
L'intersection des deux premières droites se situe à $\text{pH} = 8,3$ et $E = 0,60 \text{ V}$. On retrouve bien le potentiel de la droite horizontale.



Attention ! Il ne faut pas sauter le calcul de la frontière I_3^-/I^- , qui est effectivement horizontale mais dont le potentiel n'est pas le potentiel standard du couple, pour des raisons de stoechiométrie.

II.B.3.a Étudions séparément les quatre étapes de ce dosage :

• **1^{re} étape :** En présence d'un excès d'ions iodure, le diiode présent est sous forme I_3^- , qui ne possède pas de domaine de prédominance à fort pH. On observe donc une dismutation :



I_3^- est intégralement consommé par cette réaction. Le milieu est alors composé des ions I^- , IO_3^- , et de contre-ions.

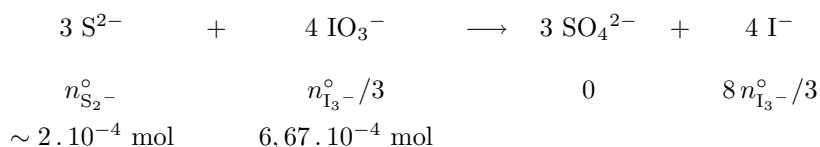
$$n_{I^-}^{(1)} = \frac{8}{3} n_{I_3^-}^{\circ} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{IO_3^-}^{(1)} = \frac{1}{3} n_{I_3^-}^{\circ} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

• **2^e étape :** Après introduction du sulfure de sodium, le milieu contient à la fois des ions IO_3^- et des ions S^{2-} , dont les domaines de prédominance sont disjoints. Il y a donc réaction entre ces deux espèces :

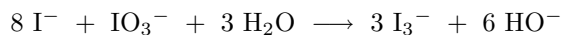


Pour continuer, il faut connaître les espèces en solution à la fin de cette deuxième étape, et pour cela déterminer le réactif limitant de cette réaction. On fait un bilan de matière :



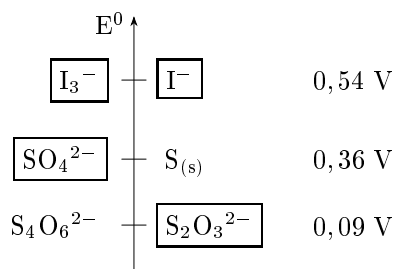
Le réactif limitant est donc S^{2-} . La solution comporte, après réaction, les ions SO_4^{2-} , IO_3^- et I^- , ainsi que les contre-ions.

• **3^e étape** : Pour les pH inférieurs à 8,3, les domaines de prédominance de IO_3^- et I^- sont disjoints. On observe donc une réaction d'oxydo-réduction formant I_3^- (appelée médiامتutation) :

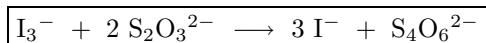


Les ions I^- étant en excès, IO_3^- est intégralement consommé. Les espèces présentes en solution à la fin de cette étape sont donc SO_4^{2-} , I_3^- et I^- , ainsi que les contre-ions.

• **4^e étape** : On introduit dans la solution des ions thiosulfate, qui peuvent réduire le diiode (voir la question A.3). Ci-dessous, les couples oxydo-réducteurs sont classés par potentiel standard croissant ; les espèces présentes en solution sont encadrées.



La réaction entre SO_4^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ présente une trop faible différence de potentiels standard pour intervenir. L'équation-bilan du titrage est donc



Moins le milieu est acide, plus le potentiel du couple $SO_4^{2-}/S_{(s)}$ est faible ; les ions SO_4^{2-} ne réagissent donc pas.

II.B.3.b La quantité d'ions thiosulfate versée est

$$(n_{S_2O_3^{2-}})_{\text{versé}} = c_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{versé}} = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après la stoechiométrie de la réaction de titrage, il y avait donc deux fois moins d'ions I_3^- en solution après la troisième étape :

$$n_{I_3^-} = \frac{(n_{S_2O_3^{2-}})_{\text{versé}}}{2} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Cela correspond à une quantité d'ions IO_3^- à la fin de la deuxième étape :

$$n_f = \frac{n_{I_3^-}}{3} = 3,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

La quantité initiale d'ions I_3^- est de $2 \cdot 10^{-3}$ mol (20 mL d'une solution de diiode de concentration décimolaire). Ces ions réagissent durant la première étape du dosage pour former des ions IO_3^- :

$$n_i = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{3} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$