PCSI-option PSI 2009/2010

Corrigé du
Devoir Surveillé de chimie n°7

Exercice I : Le titane

1) Ti ($Z = 22$) : $\boxed{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2}$

2) Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est $n_{max} = 4$: le titane est donc situé dans la 4ème période.

La configuration électronique selon Klechkowski se termine par $3d^2$: le titane est donc dans la 2ème colonne du bloc d, ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc s : il s'agit de la colonne n°4 du tableau périodique.

$\boxed{\text{Le titane est situé période 4 ; colonne 4.}}$

3) L'énoncé suggère qu'il existe un isotope ${}^{A}\mathrm{X}$ très majoritaire du titane dans la nature. La masse molaire naturelle du titane est donc sensiblement égale à la masse molaire de cet isotope :

$$M = 47{,}9\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}} \approx M\left({}^{A}\mathrm{X}\right)$$

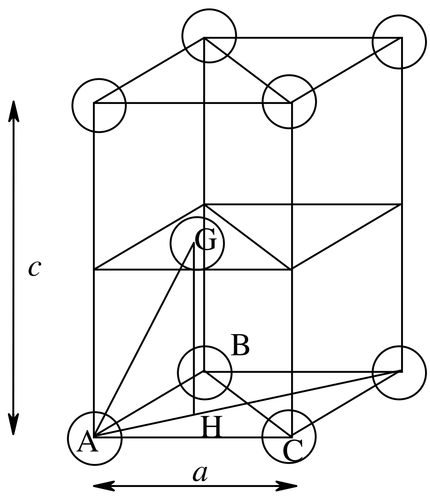
De plus, on sait qu'avec une très bonne précision, pour tous les nucléides : $M\left({}^{A}\mathrm{X}\right) \approx A\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.
On en déduit que le nombre de masse de cet isotope doit être de $A = 48$.

Le nombre de masse est le nombre total de nucléons (protons+neutrons) : $A = Z + N$

L'isotope très majoritaire du titane possède donc :

$$\boxed{N = A - Z = 48 - 22 = 26 \text{ neutrons}}$$

4) Maille élémentaire : prisme droit à base losange d'angle 60°, avec les atomes disposés ainsi :



Si l'empilement est parfaitement compact, les atomes de rayon R sont en tangence dans chaque couche compacte ($\mathrm{AC} = a = 2R$) et entre les couches ($\mathrm{AG} = a = 2R$) : ABCG forme donc un tétraèdre régulier.

On peut donc établir le rapport $\frac{c}{a}$ en appliquant le théorème de Pythagore dans le triangle AGH rectangle en H (H étant le projeté orthogonal de G sur le plan de base, il est au centre de gravité du triangle équilatéral ABC) :

$$\mathrm{AH}^2 + \mathrm{HG}^2 = \mathrm{AG}^2$$

$$\left(\frac{2}{3}h\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2$$

h désigne la hauteur du triangle équilatéral ABC de côté a, donc $h = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ et on en déduit :

$$\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4} = a^2$$

… dont on tire :

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

On peut maintenant calculer la compacité, c'est-à-dire le taux de remplissage de l'espace par les atomes modélisés comme des sphères dures. La population étant de deux atomes par maille, on trouve :

$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{ahc} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a \times \frac{a\sqrt{3}}{2} \times 2a\sqrt{\frac{2}{3}}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

La compacité théorique de l'empilement HC est donc :

$$\boxed{\gamma = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}740 = 74{,}0\ \%}$$

5) Pour calculer le volume réel de la maille élémentaire, on utilise les paramètres expérimentaux a et c fournis indépendamment (le rapport idéal $\frac{c}{a}$ calculé précédemment n'étant plus tout à fait respecté). On trouve un volume de maille :

$$V_{maille} = \left(a \times \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \times c = \frac{a^2 c\sqrt{3}}{2}$$

On utilise le rayon R_{Ti} fourni pour le rayon atomique afin de calculer le volume occupé par les sphères :

$$V_{sphères} = 2 \times \frac{4}{3}\pi(R_{\mathrm{Ti}})^3$$

La compacité est donc :

$$\gamma_{exp} = \frac{V_{sphères}}{V_{maille}} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi(R_{\mathrm{Ti}})^3}{\frac{a^2 c\sqrt{3}}{2}} = \frac{16\pi(R_{\mathrm{Ti}})^3}{3\sqrt{3}a^2 c}$$

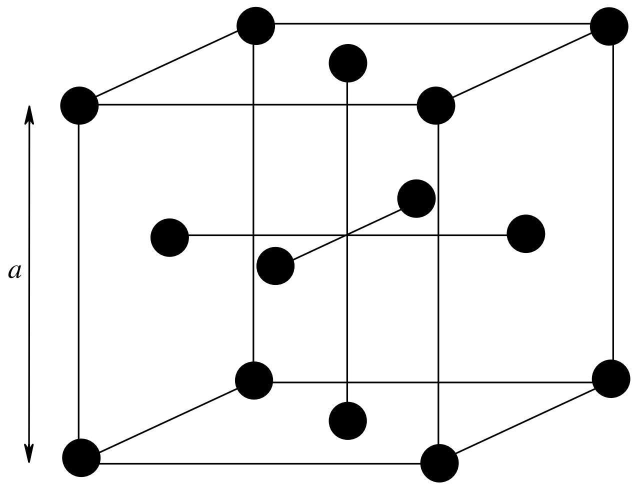
$$\boxed{\gamma_{exp} = 0{,}720 = 72{,}0\ \%}$$

Cette compacité est légèrement inférieure à la compacité théorique de 74,0% que l'on obtient pour une structure parfaitement compacte.
Comme les atomes occupent les mêmes emplacements que dans la maille hexagonale compacte, et que la compacité est « presque » celle de la maille compacte, on qualifie la maille du titane de pseudo-compacte.

La déformation est due au fait que la distance $a = \mathrm{AB} = \mathrm{AC} = \mathrm{BC}$ est légèrement plus grande que la distance AG. On constate en effet que $2R_{\mathrm{Ti}} = 289{,}6$ pm, ce qui est légèrement inférieur à a (près de 2%). Par conséquent, si on utilise le modèle des sphères dures, la tangence entre les sphères se fait entre les couches (atomes A et G), mais les atomes d'une même couche (A, B et C) ne sont pas parfaitement en contact.

Exercice II : Cuivre et dérivés

1) Maille élémentaire :



Population : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = \boxed{\text{4 atomes par maille}}$

2) La masse volumique du matériau se retrouve au niveau de la maille élémentaire comme la masse d'une maille divisée par son volume, soit :

$$\rho_{\mathrm{Cu}} = \frac{4 \times M(\mathrm{Cu})}{N \times a^3}$$

On en déduit le paramètre de maille :

$$\boxed{a = \sqrt[3]{\frac{4 \times M(\mathrm{Cu})}{N \times \rho_{\mathrm{Cu}}}} = 361\ \mathrm{pm}}$$

La tangences entre les sphères se réalise le long des diagonales de chaque face du cube, donc :

$$2R_{\mathrm{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$\boxed{R_{\mathrm{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128\ \mathrm{pm}}$$

3) Les sites octaédriques sont situés $\boxed{\text{au centre du cube et au milieu de chaque arête.}}$

Ils sont au nombre de $1 + 12 \times \frac{1}{4} = \boxed{\text{4 par maille.}}$

Le site octaédrique étant centré au milieu d'un arête, l'atome de rayon R_{M} le plus grand que l'on puisse insérer est tel que :

$$R_{\mathrm{Cu}} + R_{\mathrm{M}} = \frac{a}{2}$$

… en conservant la tangence entre atomes de cuivre, soit : $2R_{\mathrm{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$. On trouve donc :

$$R_{\mathrm{Cu}} + R_{\mathrm{M}} = \sqrt{2}R_{\mathrm{Cu}}$$

$$\boxed{R_{\mathrm{M}} = \left(\sqrt{2} - 1\right)R_{\mathrm{Cu}} = 53\ \mathrm{pm}}$$

4) L'énoncé fournit le rayon de l'atome d'étain : 151 pm. Ce rayon est près de trois fois supérieur au rayon de l'interstice octaédrique ! Il est donc inconcevable qu'un atome d'étain puisse s'insérer dans un tel site.

$\boxed{\text{Le bronze est un alliage de substitution.}}$

5) Soit x la fraction atomique de cuivre ; $(1 - x)$ est donc celle de l'étain.

1 mole d'alliage contient donc une masse $xM(\mathrm{Cu})$ de cuivre et $(1-x)M(\mathrm{Sn})$ d'étain, soit, d'après les pourcentages massiques fournis :

$$\frac{(1-x)M(\mathrm{Sn})}{xM(\mathrm{Cu})} = \frac{5}{95}$$

$$\frac{1}{x} - 1 = \frac{5M(\mathrm{Cu})}{95M(\mathrm{Sn})}$$

$$x = \frac{1}{1 + \frac{5M(\mathrm{Cu})}{95M(\mathrm{Sn})}} = 0{,}973$$

$\boxed{\text{L'alliage comporte donc 97,3\% d'atomes de cuivre et 2,7\% d'atomes d'étain.}}$

6) Dans une maille, on recense $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes d'oxygène et 4 atomes de cuivre. La formule brute de la cuprite est donc :

$$\boxed{\mathrm{Cu_2O}}$$

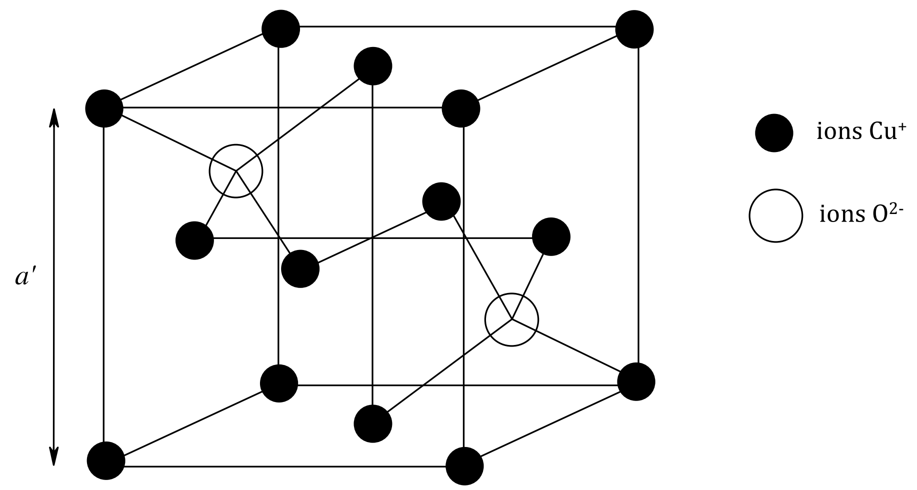
7) L'oxygène étant beaucoup plus électronégatif que le cuivre, on peut envisager une description ionique de la cuprite, où l'anion est l'oxygène et le cation le cuivre.

On sait que l'oxygène possède 6 électrons de valence et tend à compléter sa couche de valence à 8 électrons pour devenir l'ion $\mathrm{O^{2-}}$.

On en déduit, d'après la formule brute et la neutralité du cristal, que les ions du cuivre sont les ions $\mathrm{Cu^{+}}$.

$\boxed{\text{La cuprite peut être modélisée comme un empilement de cations } \mathrm{Cu^+} \text{ et d'anions } \mathrm{O^{2-}}.}$

8) On réalise une translation de la maille dessinée figure a du quart de la grande diagonale, afin d'amener l'origine sur un atome de cuivre. On obtient alors :



Les ions du cuivre occupent les nœuds d'un réseau CFC (4 ions par maille). Les atomes d'oxygène occupent seulement 2 interstices tétraédriques sur 8 de ce réseau (soit 2 par maille). On retrouve bien la formule $\mathrm{Cu_2O}$.

9) La masse volumique du matériau se retrouve au niveau de la maille élémentaire comme la masse d'une maille divisée par son volume, soit :

$$\rho' = \frac{4M(\mathrm{Cu}) + 2M(\mathrm{O})}{N \times a'^3}$$

$$\boxed{\rho' = 6{,}1 \cdot 10^3\ \mathrm{kg{\cdot}m^{-3}} = 6{,}1\ \mathrm{g{\cdot}cm^{-3}}}$$

10) La tangence entre les ions s'effectue le long de la grande diagonale du cube, donc :

$$R'_{\mathrm{Cu}} + R_{\mathrm{O}} = \frac{a'\sqrt{3}}{2} \Rightarrow R'_{\mathrm{Cu}} = \frac{a'\sqrt{3}}{2} - R_{\mathrm{O}}$$

$$\boxed{R'_{\mathrm{Cu}} = 75\ \mathrm{pm}}$$

11) Les deux rayons trouvés sont inférieurs de plus de 20% aux rayons ioniques usuellement admis. On en déduit qu'un modèle purement ionique est mal adapté à la description de ce cristal. Comme les rayons sont plus petits qu'attendu, on en déduit que les nuages électroniques ont tendance à s'interpénétrer :

$$\boxed{\text{La liaison chimique possède un fort caractère covalent.}}$$

12) La formule brute est $\mathrm{Cu_{2-x}O}$. Le nombre d'atomes d'oxygène par maille étant toujours de 2, on en déduit qu'il y a en moyenne $2 \times (2 - x) = 4 - 2x$ atomes de cuivre par maille.

D'où la masse volumique :

$$\rho'_x = \frac{(4 - 2x)M(\mathrm{Cu}) + 2M(\mathrm{O})}{N \times a'^3} = \rho' - \frac{2xM(\mathrm{Cu})}{N \times a'^3}$$

(où ρ' désigne la masse volumique de la cuprite stœchiométrique que l'on a calculée à la question 9).

On trouve donc :

$$x = \frac{(\rho' - \rho'_x)Na'^3}{2M(\mathrm{Cu})} = \boxed{0{,}071}$$

$$\boxed{\text{La cuprite a donc en réalité pour formule brute } \mathrm{Cu_{1,929}O}.}$$

13) La cristal étant nécessairement électriquement neutre, on en déduit que certains ions du cuivre doivent être des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$.

Exercice III : Le mercure et ses ions

1) Les nombres d'oxydation du mercure sont respectivement de 0, +I et +II dans Hg, $\mathrm{Hg_2^{2+}}$ et $\mathrm{Hg^{2+}}$.

- Couple $\mathrm{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}}$, de demi-équation électronique $2\mathrm{Hg^{2+}} + 2e^- \rightleftarrows \mathrm{Hg_2^{2+}}$

Comme il s'agit d'ions dissous, on recherche une **frontière de prédominance**.
On écrit donc la formule de Nernst :

$$E = E_1^0 + \frac{e^0}{2}\log\left(\frac{[\mathrm{Hg^{2+}}]^2}{[\mathrm{Hg_2^{2+}}]}\right)$$

On exprime alors qu'à la frontière, il y a égalité des concentrations atomiques, soit :

$$[\mathrm{Hg^{2+}}]_{fr} = 2[\mathrm{Hg_2^{2+}}]_{fr}$$

Comme $C_{tra} = [\mathrm{Hg^{2+}}] + 2[\mathrm{Hg_2^{2+}}]$ en absence de mercure métallique, on trouve :

$$[\mathrm{Hg^{2+}}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{2}$$

$$[\mathrm{Hg_2^{2+}}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{4}$$

Finalement :

$$\boxed{E_{fr} = E_1^0 + \frac{e^0}{2}\log(C_{tra}) = 0{,}85\ \mathrm{V}}$$

- Couple $\mathrm{Hg_2^{2+}/Hg}$, de demi-équation électronique $\mathrm{Hg_2^{2+}} + 2e^- \rightleftarrows 2\mathrm{Hg}$

Le mercure métallique est un liquide pur, qui peut disparaître totalement. On recherche donc sa **frontière d'existence**.
On écrit donc la formule de Nernst, applicable lorsque le mercure est présent ($a_{\mathrm{Hg}} = 1$) :

$$E = E_2^0 + \frac{e^0}{2}\log([\mathrm{Hg}_2^{2+}])$$

On exprime alors qu'à la frontière d'existence, les espèces dissoutes atteignent la concentration de tracé :

$$C_{tra} = [\mathrm{Hg}^{2+}]_{fr} + 2[\mathrm{Hg}_2^{2+}]_{fr} \approx 2[\mathrm{Hg}_2^{2+}]_{fr}$$

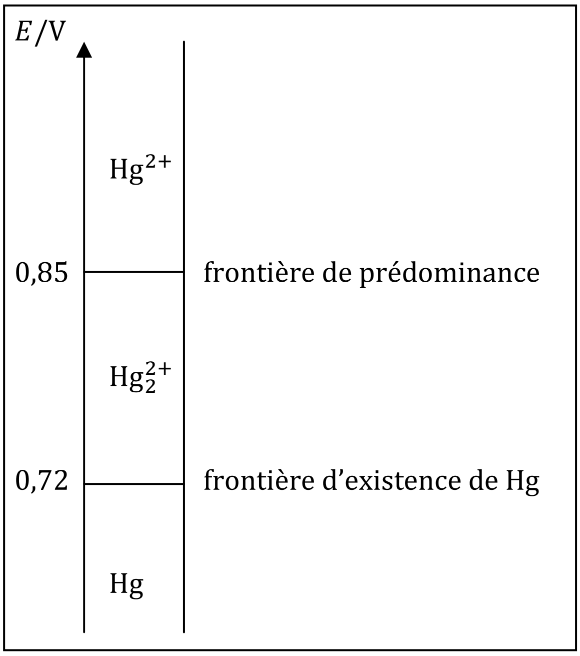
(on suppose en effet que la concentration $[\mathrm{Hg}^{2+}]$ est négligeable à cet endroit). D'où :

$$[\mathrm{Hg}_2^{2+}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{2}$$

Finalement :

$$\boxed{E_{fr} = E_2^0 + \frac{e^0}{2}\log\left(\frac{C_{tra}}{2}\right) = 0{,}72\ \mathrm{V}}$$

- D'où le diagramme demandé :



Remarque : en exprimant $E = E_1^0 + \frac{e^0}{2}\log\left(\frac{[\mathrm{Hg}^{2+}]^2}{0{,}005}\right) = 0{,}72$ V, on trouve $[\mathrm{Hg}^{2+}] = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1} à la frontière d'existence de Hg. Cette concentration est bien négligeable devant celle de Hg_2^{2+} qui vaut 0,005 mol·L^{-1}.

2) On constate que le mercure et les ions mercurique Hg^{2+} ont des domaines disjoints dans le diagramme précédent. On s'attend donc à ce qu'il se produise une **médiamutation** très avancée, d'équation :

$$\boxed{\mathrm{Hg} + \mathrm{Hg}^{2+} \rightleftarrows \mathrm{Hg}_2^{2+}}$$

Lorsque l'équilibre précédent est réalisé, on peut exprimer l'unicité du potentiel de Nernst avec les deux couples présents, soit :

$$E_1^0 + \frac{e^0}{2}\log\left(\frac{[\mathrm{Hg}^{2+}]^2}{[\mathrm{Hg}_2^{2+}]}\right) = E_2^0 + \frac{e^0}{2}\log([\mathrm{Hg}_2^{2+}])$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{e^0}{2}\log K^2 = e^0 \log K$$

On trouve une constante d'équilibre :

$$\boxed{K = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{e^0}} = 100}$$

Cette valeur est bien nettement supérieure à 1, ce qui confirme le caractère très favorable de la médiamutation.

3) On réalise un bilan de matière. Si on considère la réaction de médiamutation comme totale, on transforme le système en un système équivalent :

	Hg	+	Hg^{2+}	$\rightleftarrows$	Hg_2^{2+}	
apportés	excès		C		0	
si réaction totale	présent		0		C	(concentrations)

Les ions Hg_2^{2+} sont stables en présence de mercure métallique. On peut donc postuler que le système n'évolue maintenant pratiquement plus, d'où la concentration d'équilibre :

$$\boxed{[Hg_2^{2+}] = C = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}}$$

On calcule la concentration résiduelle en Hg^{2+} :

$$\boxed{[Hg^{2+}] = \frac{[Hg_2^{2+}]}{K} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1}}$$

Cette concentration est bien négligeable devant $[Hg_2^{2+}]$. La médiamutation était bien quasi-totale.

4) Pour que le résultat précédent soit valide, il faut qu'il reste du mercure métallique à l'équilibre, donc que la quantité de matière de mercure n_0 apportée initialement soit supérieure à l'avancement $\xi = CV = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol.

$$\boxed{\text{Il faut apporter initialement } n_0 > 1{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol de mercure métallique.}}$$

Si $n_0 < 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol, alors le mercure disparaît avant que l'équilibre chimique ne soit atteint. On dit qu'il se produit une rupture d'équilibre. On atteint un équilibre physique, et non chimique, où les concentrations valent $[Hg_2^{2+}] = \frac{n_0}{V}$ et $[Hg^{2+}] = C - \frac{n_0}{V}$, et où la loi de Guldberg et Waage avec K n'est pas applicable.

Exercice IV : Espèces de l'iode en fonction du pH

1) Dans IO_3^-, $no(\text{O}) = -\text{II}$ donc $\boxed{no(\text{I}) = +\text{V}}$

I_2 est un corps simple donc $\boxed{no(\text{I}) = 0}$.

I^- est un ion monoatomique, le nombre d'oxydation est donc égal à la charge : $\boxed{no(\text{I}) = -\text{I}}$

2) On applique la relation barycentrique de l'oxydoréduction :

$$z_3 E_3^0 = z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0$$

… où z_1, z_2 et z_3 sont les trois écarts de nombres d'oxydation dans les couples respectifs, c'est-à-dire le nombre d'électrons échangés dans les demi-équations électroniques lorsqu'on les équilibre **avec un seul atome d'iode**.

$$6E_3^0 = 5E_1^0 + E_2^0$$

$$\boxed{E_3^0 = \frac{5E_1^0 + E_2^0}{6} = 1{,}10\ \text{V}}$$

3) Toutes les espèces sont dissoutes dans cet exercice. On ne parle donc que de **frontières de prédominance**.

- Couple IO_3^-/I_2, de demi-équation électronique $IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$

On écrit la formule de Nernst :

$$E = E_1^0 + \frac{e^0}{5}\log\left(\frac{[\mathrm{IO_3^-}][\mathrm{H^+}]^6}{\sqrt{[\mathrm{I_2}]}}\right)$$

À la frontière, l'énoncé indique de choisir $[\mathrm{IO_3^-}]_{fr} = [\mathrm{I_2}]_{fr} = 0{,}10\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$

Dans cette question, le pH est fixé à 0, on prend donc $[\mathrm{H^+}] = 1\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$
Remarque : en tout rigueur, on ne devrait pas remplacer l'activité de $\mathrm{H^+}$ *par sa concentration car celle-ci est trop élevée. On devrait plutôt dire* $a_{\mathrm{H^+}} = 1$*.*

On trouve :

$$E_{fr} = E_1^0 + \frac{e^0}{5}\log\left(\sqrt{0{,}10}\right) = 1{,}18\ \mathrm{V}$$

- Couple $\mathrm{I_2/I^-}$, de demi-équation électronique $\frac{1}{2}\mathrm{I_2} + e^- \rightleftarrows \mathrm{I^-}$

On écrit la formule de Nernst :

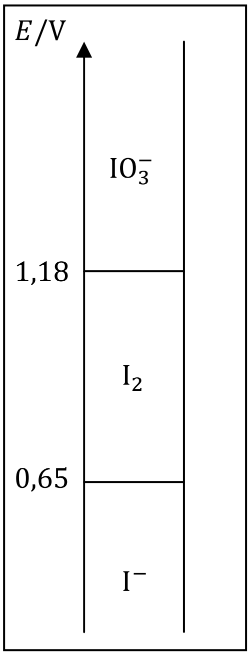
$$E = E_2^0 + e^0\log\left(\frac{\sqrt{[\mathrm{I_2}]}}{[\mathrm{I^-}]}\right)$$

À la frontière, l'énoncé indique de choisir $[\mathrm{I_2}]_{fr} = [\mathrm{I^-}]_{fr} = 0{,}10\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$

On trouve :

$$E_{fr} = E_2^0 + e^0\log\left(\frac{1}{\sqrt{0{,}10}}\right) = 0{,}65\ \mathrm{V}$$

- D'où le diagramme demandé :

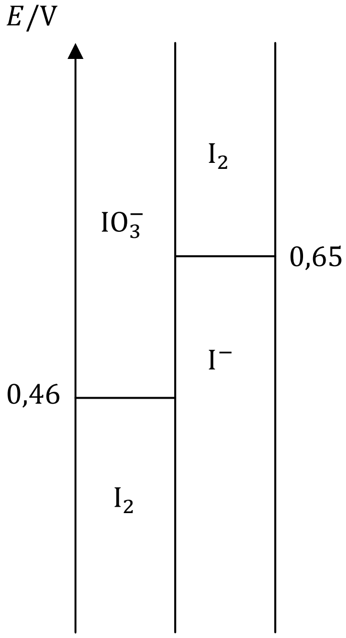


On constate que le diiode possède un large domaine de stabilité à $\mathrm{pH} = 0{,}0$.

4) À $\mathrm{pH} = 10{,}0$, seule la frontière du couple $\mathrm{IO_3^-/I_2}$ est modifiée. Avec $[\mathrm{H^+}] = 10^{-10}\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$, on trouve :

$$E_{fr} = E_1^0 + \frac{e^0}{5}\log\left(\sqrt{0{,}10} \times 10^{-10}\right) = 0{,}46\ \mathrm{V}$$

Cette frontière devient donc inférieure à celle du couple $\mathrm{I_2/I^-}$:



Le diiode apparaît dans des domaines de prédominance disjoints selon le couple considéré. C'est donc une espèce instable qui tend à se dismuter fortement à pH $= 10{,}0$.
Si on ne la fait plus apparaître sur le diagramme, alors on calcule la frontière de prédominance du couple IO_3^-/I^-, de demi-équation électronique : $IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows I^- + 3H_2O$

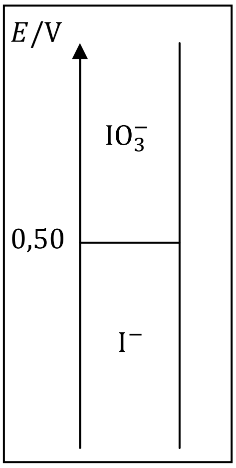
On écrit la formule de Nernst :

$$E = E_3^0 + \frac{e^0}{6}\log\left(\frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-]}\right)$$

À la frontière, $[IO_3^-]_{fr} = [I^-]_{fr}$ et dans cette question, le pH vaut 10, on prend : $[H^+] = 10^{-10}$ mol·L^{-1}

On trouve :

$$E_{fr} = E_3^0 + \frac{e^0}{6}\log(10^{-10}) = 0{,}50 \text{ V}$$



5) Lorsque le pH diminue, la frontière de prédominance du couple IO_3^-/I_2 augmente progressivement, jusqu'à passer au-dessus de celle du couple I_2/I^- (qui ne dépend pas du pH). Quand la solution est assez acide, on se rapproche du diagramme de la question 3) où I_2 est stable.

Lorsqu'on acidifie suffisamment la solution, il se produit donc une médiamutation des espèces apportées IO_3^- et I^- selon :

$$\boxed{IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 5H_2O}$$

On voit apparaître la couleur brune caractéristique du diiode.

6) La quantité maximale de diiode s'obtient lorsque le milieu est suffisamment acide pour que la médiamutation soit quasi-totale.

On détermine le réactif limitant :

$$\frac{n_1}{1} = 1{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} < \frac{n_2}{5} = 4{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'ion iodate est donc limitant, et l'avancement maximal vaut $\xi_{max} = \frac{n_1}{1} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol.

La quantité de diiode que l'on peut espérer former au maximum est donc :

$$n_{max} = 3\xi_{max} = 3{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

… soit une concentration maximale :

$$\boxed{[\mathrm{I_2}]_{max} = \frac{n_{max}}{V} = 3{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}}$$

7) On veut obtenir une concentration d'équilibre $[\mathrm{I_2}] = 0{,}9[\mathrm{I_2}]_{max} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}, soit un avancement volumique de :

$$x = \frac{[\mathrm{I_2}]}{3} = 0{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}$$

On peut alors faire le bilan de matière :

	IO_3^-	+	$5I^-$	+	$6H^+$	$\rightleftarrows$	$3I_2$	$+5H_2O$	
apporté	0,0010		0,20		?		0		
équilibre	0,0001		≈ 0,20		$[H^+]$		0,0027		(concentrations en mol·L^{-1})

La seule inconnue (qui est l'objet de cette question) est la concentration de H^+ lorsque cet équilibre est atteint. On la calcule simplement en écrivant l'unicité du potentiel de Nernst dans ce système à l'équilibre.

Avec le couple I_2/I^-, on trouve :

$$E = E_2^0 + e^0 \log\left(\frac{\sqrt{0{,}0027}}{0{,}20}\right) = 0{,}58 \text{ V}$$

Cette valeur est se retrouve avec IO_3^-/I_2 :

$$E = E_1^0 + \frac{e^0}{5}\log\left(\frac{0{,}0001 \times [\mathrm{H^+}]^6}{\sqrt{0{,}0027}}\right) = 0{,}58 \text{ V}$$

… ce qui permet de calculer la concentration :

$$[\mathrm{H^+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol·L}^{-1}$$

$\boxed{\text{Lorsqu'on a formé 90\% du diiode possible, le pH a été abaissé jusqu'à} - \log[\mathrm{H^+}] \approx 8{,}0.}$