

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°8

### Soufre et composés

#### L'atome de soufre

1) Un atome de  ${}_{Z=16}^{A=32}\text{S}$  est constitué :

- d'un noyau comportant  $Z = 16$  protons et  $N = A - Z = 16$  neutrons ; protons et neutrons ayant à peu près la même masse  $\approx 1,6 \cdot 10^{-27}$  kg, le noyau a une masse d'environ  $32 \times 1,6 \cdot 10^{-27} \approx 5 \cdot 10^{-26}$  kg ; la taille du noyau, de l'ordre de  $10^{-15}$  m est infime par rapport à celle de l'atome ;

- d'un cortège électronique de  $Z = 16$  électrons, de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  ; la masse d'un électron est d'environ  $9 \cdot 10^{-31}$  kg, soit un total d'environ  $10^{-29}$  kg pour les 16 électrons. La masse des électrons est infime par rapport à celle du noyau, mais le cortège électronique est responsable de la taille de l'atome, dont le rayon est de l'ordre de grandeur de l'angström ( $\approx 10^{-10}$  m).

2) La position dans la classification périodique se déduit de la configuration électronique :

- le nombre quantique principal le plus élevé de la classification est  $n_{max} = 3$  ; le soufre est donc dans la 3<sup>ème</sup> période ;

- la configuration électronique se termine en  $3p^4$  : le soufre est donc dans la 4<sup>ème</sup> colonne du bloc  $p$ . Celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc  $s$  et des 10 colonnes réservées pour le bloc  $d$ , il s'agit de la 16<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique.

Le soufre est situé ligne 3, colonne 16 de la classification périodique des éléments.

3) Le nombre d'oxydation maximum du soufre correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence. Le soufre a 6 électrons de valence ( $3s^2 3p^4$ )  $\Rightarrow n. o. max = +VI$ .

Le nombre d'oxydation minimal s'obtient en considérant que le soufre complète sa couche de valence jusqu'à atteindre la configuration électronique du gaz noble qui le suit dans la classification. Il faut pour cela deux électrons (pour atteindre  $3s^2 3p^6$ )  $\Rightarrow n. o. min = -II$ .

$n. o. max = +VI ; n. o. min = -II$

4) Les molécules organiques sont constituées de carbone, d'hydrogène, et éventuellement d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre... qui constituent des groupes fonctionnels. Dans ces groupes fonctionnels, S est lié à C ou à H (par exemple fonction thiol : C – S – H). Comme **S est plus électronégatif que C ou H**, on lui attribue formellement les électrons des liaisons, ce qui donne au soufre son nombre d'oxydation minimum :

Dans les molécules organiques, le soufre est couramment au nombre d'oxydation – II.

*Remarque : on trouve également le soufre au nombre d'oxydation – I dans certaines protéines lorsqu'il existe des ponts disulfure : C – S – S – C.*

5) La masse molaire naturelle est la moyenne de la masse molaire des isotopes pondérée par l'abondance naturelle :

$$M(S) = 0,949 \times M(^{32}\text{S}) + 0,008 \times M(^{33}\text{S}) + 0,0043 \times M(^{34}\text{S})$$

De plus, par une conséquence de la définition de la mole, on sait que pour un atome X de nombre de masse A, on a :  $M(^A\text{X}) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec trois chiffres significatifs.

On peut donc calculer :

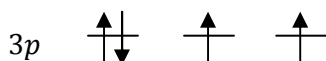
$$M(S) = (0,949 \times 32,0 + 0,008 \times 33,0 + 0,0043 \times 34,0) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(S) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6) On rappelle que la configuration électronique du soufre est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ .

Tous les électrons des OA pleines sont appariés.

Les OA incomplètes sont les OA 3p. Elles sont au nombre de trois et contiennent 4 électrons. Selon la règle de Hund, ces 4 électrons se placent à spins parallèles avant de s'apparier, ce qu'on schématise par ce remplissage :



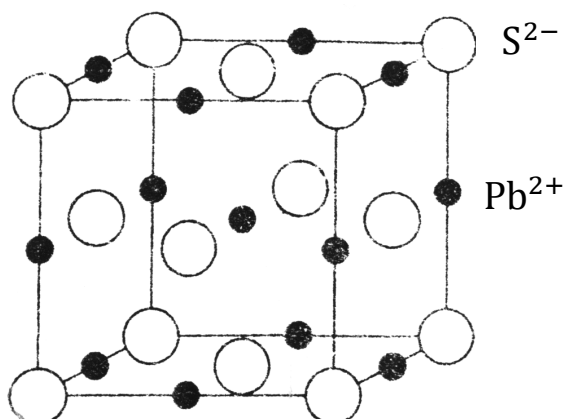
Un atome de soufre isolé possède donc 2 électrons célibataires.

Pour une OA 3p, les nombres quantiques sont :

$$n = 3 ; \ell = 1 ; m_\ell = -1 \text{ ou } 0 \text{ ou } +1$$

### Structure de deux minerais contenant du soufre

7) La galène PbS est un empilement d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  et d'ions  $\text{S}^{2-}$ , de type structural NaCl :



8) Pour un ion donné, la coordinence est le nombre de plus proches voisins, c'est-à-dire, dans le modèle des sphères dures, le nombre d'ions au contact d'un ion donné.

Dans ce type structural, on voit par exemple que l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  au centre du cube est au contact des ions  $\text{S}^{2-}$  au centre de chaque face, au nombre de 6. La coordinence est de 6 pour  $\text{Pb}^{2+}$ .

La coordinence est aussi de 6 pour  $\text{S}^{2-}$  car anion et cation jouent des rôles équivalents dans cette structure.

La coordinence pour la galène est de 6/6.

9) On note  $a = 2(r_+ + r_-)$  l'arête du cube. Pour assurer le contact anion-cation, le cation ne doit pas être trop petit, sinon les anions se toucheraient entre eux : cette non tangence des anions, qui se produirait sur une diagonale de face, s'exprime par l'inégalité :  $2r_- < \frac{a\sqrt{2}}{2}$ .

En remplaçant par l'expression de  $a$ , on a donc  $2r_- < \sqrt{2}(r_+ + r_-)$ , soit  $\sqrt{2}r_- < (r_+ + r_-)$ , qui donne :

$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

La borne supérieure s'obtient en considérant que lorsque le cation est suffisamment gros par rapport à

l'anion, **une coordinence 8/8 devient possible**, qui est alors énergétiquement préférable puisqu'elle permet davantage d'interactions entre anions et cations.

La borne supérieure du rapport  $\frac{r_+}{r_-}$  pour NaCl est donc en fait la borne inférieure de stabilité de la structure CsCl (cation au centre d'un cube avec les huit anions au sommet). Dans une telle structure, le contact anion-cation doit être assuré sur la grande diagonale du cube d'arête  $a$ , soit  $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ . Le cation ne doit pas être trop petit, afin que les anions ne se touchent pas sur l'arête, ce qu'on exprime par :  $2r_- > a$ . En remplaçant par  $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$ , on obtient  $r_- > \frac{1}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$ , qui donne :

$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{3} - 1 = 0,732 \text{ pour la structure CsCl}$$

Lorsque cette dernière condition n'est pas assurée, alors la structure CsCl n'est plus possible et on entre dans le domaine de stabilité de NaCl...

Le domaine de stabilité de NaCl est donc  $0,414 < \frac{r_+}{r_-} < 0,732$

Pour la galène, on calcule :

$$\frac{r(\text{Pb}^{2+})}{r(\text{S}^{2-})} = 0,641$$

... qui est bien dans l'intervalle précédent.

La structure NaCl est adaptée pour la galène.

**10)** Une maille contient  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  ions  $\text{S}^{2-}$  et  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$  ions  $\text{Pb}^{2+}$ , et a donc une masse de :

$$m_{\text{maille}} = \frac{4M(\text{S}) + 4M(\text{Pb})}{N_a}$$

Le volume d'une maille est  $V_{\text{maille}} = a^3$ , où l'on calcule  $a$  à partir de la tangence anion-cation le long de l'arête, relation  $a = 2(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}))$  que l'on a déjà utilisée à la question précédente :

$$V_{\text{maille}} = a^3 = 8(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}))^3$$

D'où la masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{M(\text{S}) + M(\text{Pb})}{2N_a(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}))^3} = 7,22 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

L'écart par rapport à la valeur expérimentale est d'environ 5%, ce qui est significatif puisqu'on était censé travailler avec trois chiffres significatifs... On en déduit que le modèle d'une tangence de sphères dures n'est pas parfaitement bien vérifié : l'arête  $a$  doit être légèrement inférieure à  $2(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}))$ . Ceci peut s'interpréter par le fait que **la liaison entre le plomb et le soufre possède un caractère covalent**, ce qui est cohérent avec la relative proximité de ces éléments dans la classification périodique, et donc avec une assez faible différence d'électronégativité.

**11)** On calcule le rapport des rayons des ions :

$$\frac{r(\text{Zn}^{2+})}{r(\text{S}^{2-})} = 0,402$$

**Ce rapport est inférieur à la borne 0,414** établie à la question 9 : le cation  $\text{Zn}^{2+}$  est donc trop petit pour qu'il puisse être entouré de 6 anions.

La blende adopte donc une coordinence inférieure à 6/6 :

La coordinence pour la blende est de 4/4.

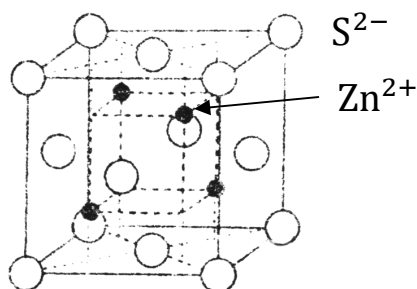
12) L'environnement régulier permettant une coordinence de 4 est le

tétraèdre régulier.

Dans le réseau CFC des anions, les tétraèdres sont constitués par un sommet de cube et les trois centres de face voisins, il y en a donc 8 par maille (un par sommet). Comme il y a  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  anions  $S^{2-}$ , seul **un emplacement tétraédrique sur 2** doit être occupé par un cation  $Zn^{2+}$ , afin de respecter la stœchiométrie  $ZnS$  et donc l'électroneutralité.

Dans la blende, 4 interstices tétraédriques du réseau CFC de  $S^{2-}$  sont occupés par  $Zn^{2+}$ .

13) Maille élémentaire de la blende :



14) Une maille contient  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  ions  $S^{2-}$  et 4 ions  $Zn^{2+}$ , et a donc une masse de :

$$m_{maille} = \frac{4M(S) + 4M(Zn)}{N_a}$$

Le volume d'une maille est  $V_{maille} = a^3$ , où l'on calcule  $a$  à partir de la tangence anion-cation le long de la grande diagonale du cube, ce qui donne la relation  $r(Zn^{2+}) + r(S^{2-}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  :

$$V_{maille} = a^3 = \frac{4^3}{3\sqrt{3}} (r(Zn^{2+}) + r(S^{2-}))^3$$

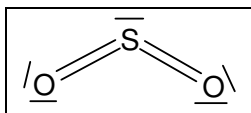
D'où la masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{3\sqrt{3}}{16} \frac{M(S) + M(Zn)}{N_a (r(Zn^{2+}) + r(S^{2-}))^3} = 3,06 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

### Oxydes de soufre

15) Le soufre peut être hypervalent car il appartient à la troisième période.

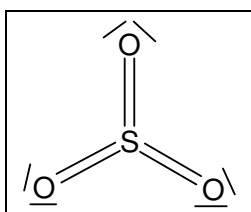
Dioxyde de soufre :



Le type VSEPR est  $AX_2E_1$ . La structure dérive donc du triangle équilatéral (angles  $120^\circ$ ), dont un sommet est occupé par un doublet non liant, plus répulsif qu'une liaison double :

$SO_2$  est donc une molécule coudée, d'angle  $\widehat{OSO}$  légèrement inférieur à  $120^\circ$ .

Trioxyde de soufre :



Le type VSEPR est  $AX_3E_0$  :

$SO_3$  est un triangle équilatéral : les angles  $\widehat{OSO}$  valent tous exactement  $120^\circ$ .

**16)** L'oxygène est plus électronégatif que le soufre, on lui attribue donc formellement les électrons des liaisons et il est au nombre d'oxydation  $-II$  dans les deux molécules. Les molécules étant neutres, on déduit immédiatement :

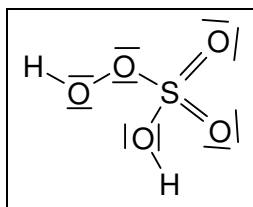
$n. o. (S) = +IV$  dans  $SO_2$  ;  
 $n. o. (S) = +VI$  dans  $SO_3$ .

Lors du passage de  $SO_2$  à  $SO_3$ , le nombre d'oxydation du soufre augmente, on en déduit :

La transformation de  $SO_2$  en  $SO_3$  est une oxydation.

**17)** Par un décompte d'électrons de valence (1 par hydrogène, 6 par soufre et oxygène, soit  $2 \times 1 + 6 \times 6 = 38$ ), on sait qu'on doit placer un total de  $\frac{38}{2} = 19$  doublets. Or il en apparaît déjà 9 sur la structure fournie. Les dix doublets restant se placent naturellement en tant que doublets non liants sur chacun des cinq atomes O, ce qui complète leur octet.

La structure obtenue ne laisse ainsi apparaître aucune charge formelle :



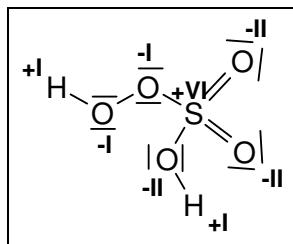
**18)** L'oxygène est plus électronégatif que le soufre et l'hydrogène. On attribue donc formellement les électrons des liaisons O – H et O – S aux atomes O, ainsi :

$$n. o. (H) = +I$$

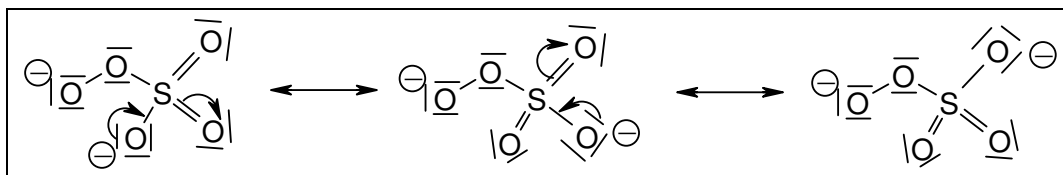
$$n. o. (S) = +VI$$

$$n. o. (O) = -II \text{ sauf pour les deux atomes O liés entre eux.}$$

Les électrons de la liaison O – O sont répartis équitablement (un par oxygène), on a donc  $n. o. (O) = -I$  pour les deux atomes concernés :



**19)** On retire les deux protons  $H^+$  à la structure précédente. La charge négative qui apparaît sur l'oxygène lié au soufre est délocalisable (trois liaisons S – O équivalentes) :



**20)** Dans  $S_2O_6^{2-}$ , les atomes d'oxygène sont uniquement liés à des atomes de soufre, donc  $n. o. (O) = -II$ . La charge totale de l'ion étant de  $-2$ , on en déduit que :

$$n. o. (S) = +V \text{ dans } S_2O_6^{2-}$$

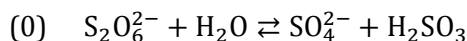
On détermine de même :  $n. o. (S) = +VI$  dans  $SO_4^{2-}$  et  $n. o. (S) = +IV$  dans  $HSO_3^-$ .

La réaction proposée est la décomposition d'un composé du soufre au degré d'oxydation  $+V$  en un composé de degré d'oxydation supérieur et un de degré inférieur :

La réaction (1) est une dismutation.

**21)** La réaction précédente fait intervenir les couples  $S_2O_6^{2-}/H_2SO_3$  et  $SO_4^{2-}/S_2O_6^{2-}$  dont on notera  $E_1^0$  et  $E_2^0$  les potentiels standard respectifs, fournis par l'énoncé. Il intervient également la décomposition de  $H_2SO_3$  en  $HSO_3^-$  et  $H^+$ , dont le  $pK_a$  devrait être fourni par l'énoncé !

On commence par déterminer la constante d'équilibre de la réaction (0) :



Pour cela, on exprime que, pour un système à l'équilibre, la formule de Nernst donne la même valeur pour chacun des couples auxquels on l'applique, soit :

Couple  $S_2O_6^{2-}/H_2SO_3$  ( $S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$ ) :

$$E = E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log \left( \frac{[S_2O_6^{2-}][H^+]^4}{[H_2SO_3]^2} \right)$$

La notation  $e^0$  désigne  $\frac{RT}{F} \ln 10$ .

Couple  $SO_4^{2-}/S_2O_6^{2-}$  ( $2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2H_2O$ ) :

$$E = E_2^0 + \frac{e^0}{2} \log \left( \frac{[SO_4^{2-}]^2[H^+]^4}{[S_2O_6^{2-}]} \right)$$

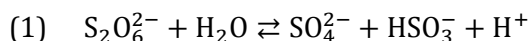
L'unicité du potentiel à l'équilibre donne :

$$E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log \left( \frac{[S_2O_6^{2-}][H^+]^4}{[H_2SO_3]^2} \right) = E_2^0 + \frac{e^0}{2} \log \left( \frac{[SO_4^{2-}]^2[H^+]^4}{[S_2O_6^{2-}]} \right)$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{e^0}{2} \log K_{(0)} = e^0 \log K_{(0)}$$

$$K_{(0)} = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{e^0}} = 10^{+13}$$

Il reste maintenant à exprimer la constante d'équilibre de la réaction (1) :



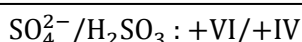
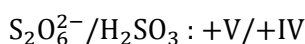
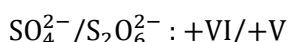
$$K_{(1)} = \frac{[SO_4^{2-}][HSO_3^-][H^+]}{[S_2O_6^{2-}]} = \frac{[SO_4^{2-}][H_2SO_3][HSO_3^-][H^+]}{[S_2O_6^{2-}][H_2SO_3]} = K_{(0)}K_a$$

On ne peut pas faire l'application numérique car la valeur de  $K_a$  du couple  $H_2SO_3/HSO_3^-$  est manquante dans l'énoncé ! Cependant, on dit dans la suite du problème que cette acidité est forte. On sait que les acides forts ont un  $pK_a < 0$ , donc  $K_a > 1$ .

On peut donc conclure que  $K_{(1)}$  sera encore plus grand que  $K_{(0)}$  :

$$K_{(1)} = K_a \times 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{e^0}} > 10^{+13} \gg 1 : \text{la réaction de dismutation est très favorable.}$$

**22)** Les degrés d'oxydation du soufre mis en jeu sont :



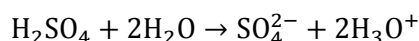
On applique la relation barycentrique de l'oxydoréduction :

$$2 \times E^0(SO_4^{2-}/H_2SO_3) = 1 \times E_2^0 + 1 \times E_1^0$$

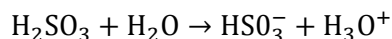
$$E^0(SO_4^{2-}/H_2SO_3) = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = +0,17 \text{ V}$$

## Titration acido-basique

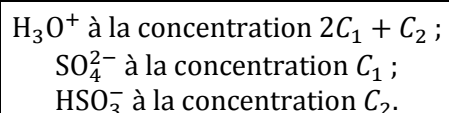
23) Un acide fort se dissout totalement dans l'eau. Ainsi, l'acide sulfurique, qui est un diacide fort (dans cet exercice simplifié), se dissout selon :



De plus, la première acidité de l'acide sulfureux est forte :



Les deux réactions précédentes étant totales, on considère qu'apporter  $C_1$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $C_2$  de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  est équivalent à apporter :

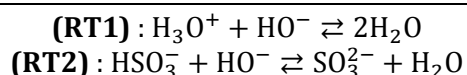


24) Les ions sulfate sont ici des ions indifférents, puisqu'ils sont dibase conjuguée d'un diacide fort.

La solution contient donc deux acides :

- l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau ;
- l'ion  $\text{HSO}_3^-$ , qui est un acide faible de  $\text{p}K_a = 7,6$ .

Par conséquent, la base forte  $\text{HO}^-$  apportée par la soude ( $\text{Na}^+, \text{HO}^-$ ) va réagir successivement selon les réactions :



25) Par définition, l'équivalence correspond au point où réactif titré et réactif titrant ont été apportés dans les proportions stœchiométriques.

Ceci implique :

- pour (RT1) :  $(2C_1 + C_2)V_0 = C_S V_{E1}$
- pour (RT2) :  $C_2 V_0 = C_S (V_{E2} - V_{E1})$

De la deuxième relation, on tire :

|  |
|--|
| $C_2 = \frac{C_S (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = 0,0700 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|--|

On en déduit  $C_1$  en utilisant la première relation :

|  |
|--|
| $C_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{C_S V_{E1}}{V_0} - C_2 \right) = 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|--|

26) Ajouter de l'eau distillée dans le bécher ne modifie pas les quantités de matière des acides à titrer :

|  |
|--|
| Les volumes équivalents seraient donc inchangés. |
|--|

27) Par définition du  $K_a$  et passage en échelle logarithmique, on a la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

Par conséquent, le pH-mètre indique  $\text{pH} = \text{p}K_a$  lorsque  $[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-]$ .

Si on considère les réactions de titrage comme totales, on voit qu'on obtiendra cette égalité lorsqu'on aura ajouté suffisamment de soude :

- pour terminer la réaction (RT1), donc une quantité  $C_S V_{E1}$  pour consommer tous les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;
- pour transformer **la moitié** de  $\text{HSO}_3^-$  en  $\text{SO}_3^{2-}$  par la réaction (RT2), donc une quantité  $\frac{C_S (V_{E2} - V_{E1})}{2}$

La quantité de soude à ajouter est donc :

$$C_S V = C_S V_{E1} + \frac{C_S (V_{E2} - V_{E1})}{2}$$

... ce qui correspond à un volume :

$$V = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2} = 18,5 \text{ mL}$$

On pouvait donner directement ce résultat en disant qu'on devait se trouver à la  **demi-équivalence**  de la réaction (RT2).

Les bilans de matière de (RT1) et (RT2) considérées totales montrent que le système est maintenant équivalent à une solution où on aurait apporté :

$$C_{\text{SO}_3^{2-}} = C_{\text{HSO}_3^-} = \frac{C_2 V_0}{2(V_0 + V)} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il s'agit d'une **solution tampon**. Les réactions de cet acide et de cette base sur l'eau, créant  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{HO}^-$  sont a priori négligeables, de telle sorte qu'on conserve à l'équilibre :

$$[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-] = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a alors bien  $\text{pH} = \text{p}K_a = 7,6$ , ce qui implique :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-7,6} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Ces deux concentrations sont bien négligeables devant celles des espèces du tampon, **le résultat est donc bien valide**.

**28)** Une solution tampon a son pH invariant par ajout modéré d'acide ou de base et par dilution modérée. Ici, le fait d'ajouter de l'eau distillée correspond à une dilution modérée : on aura toujours  $[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-]$ , concentration plus faible que précédemment mais toujours du même ordre de grandeur.

On aura donc toujours  $\text{pH} = \text{p}K_a = 7,6$  et les mêmes valeurs, négligeables, de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{HO}^-]$ .

Une dilution modérée ne fait pas varier le pH d'une solution tampon.

## Titration redox

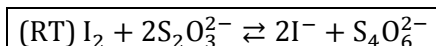
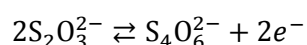
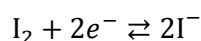
**29)** L'iode solide est constitué de molécules  $\text{I}_2$  individualisées, liées entre elles par des interactions de van der Waals de type London :

Le diiode solide est un cristal moléculaire.

Il existe toujours des solvants pouvant dissoudre des solides moléculaires car les forces de van der Waals liant les molécules entre elles sont faibles, et peuvent être remplacées par d'autres forces de van der Waals lors du processus de solvatation.

Les **composés macrocovalents** comme le carbone diamant ou graphite sont insolubles dans tous les solvants car ils sont constitués de macromolécules où les atomes sont liés par liaisons covalentes. Les liaisons covalentes sont trop fortes pour être séparées par un solvant.

**30)** La réaction de titrage est celle de la réduction du diiode par les ions thiosulfate :



La comparaison directe des potentiels standard :  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) > E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ , avec un écart supérieur à 0,2 V, permet de prévoir que (RT) sera quasi-totale.

De plus, on sait que cette réaction est utilisée pour détruire rapidement les dihalogènes au

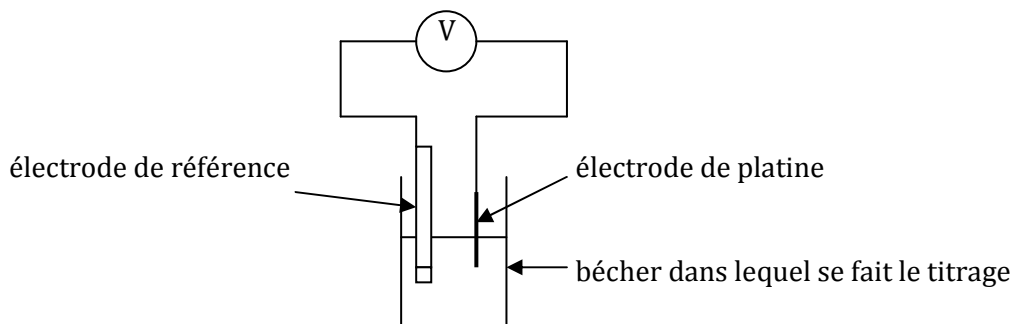
laboratoire : elle est donc non seulement quasi-totale, mais également quasi-instantanée :

(RT) convient donc bien pour un titrage.

31) Pour suivre un titrage par potentiométrie, on constitue une pile en associant :

- une électrode de travail, ici un **fil de platine**, qui est indicatrice des différents couples oxydant/ réducteur dissous dans la solution ;
- une électrode de référence : l'électrode standard à hydrogène (pour un montage théorique), ou, au laboratoire, l'électrode de référence au calomel.

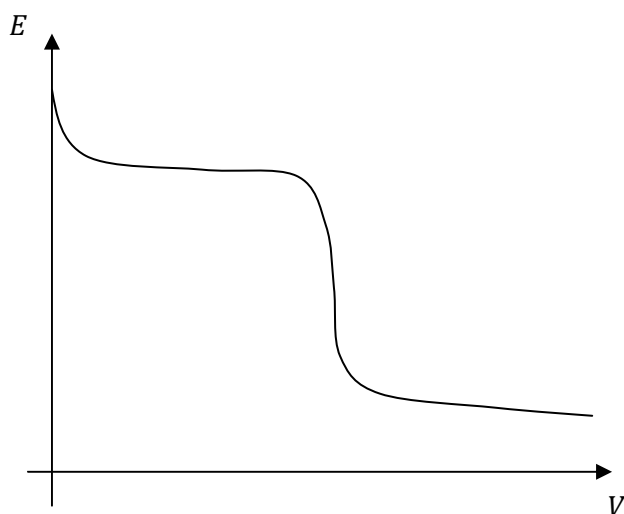
Le schéma du montage électrique est le suivant :



32) L'ion thiosulfate est un **réducteur** dans la réaction de titrage : par conséquent, le potentiel de Nernst  $E = E^0(I_2/I^-) + \frac{e^0}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) + \frac{e^0}{2} \log \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]}$  ne peut que décroître tout au long du titrage.

Cette décroissance se fait en trois étapes :

- avant l'équivalence, le diiode  $I_2$  est progressivement converti en ions iodure  $I^-$  : les concentrations de ces deux espèces évoluent progressivement mais sans changer d'ordre de grandeur ; le potentiel de Nernst varie donc peu et reste voisin de  $E^0(I_2/I^-)$  ;
- à l'équivalence, le diiode est brusquement épuisé ; en tendant vers 0, la concentration  $[I_2]$  change de grandeur ;  $[S_2O_3^{2-}]$  change également d'ordre de grandeur car il était quasi-totalement consommé et commence maintenant à s'accumuler : on observe donc un **saut de potentiel** ;
- enfin, après l'équivalence, les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ , qui ne réagissent plus, s'accumulent progressivement sans que leur concentration ne change d'ordre de grandeur et se mêlent aux ions  $S_4O_6^{2-}$  créés au début du titrage. Le potentiel reste voisin de  $E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$ .



33) À l'équivalence, les réactifs de la réaction de titrage ont été apportés dans les proportions stœchiométriques, on trouve donc :

$$C_2V_0 = \frac{C_1V_e}{2}$$

En conclusion, la concentration de la solution de diiode est :

$$C_2 = \frac{C_1V_e}{2V_0} = 0,028 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$