

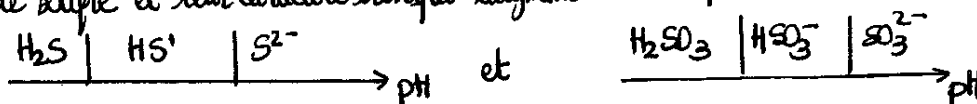
Diagramme potentiel-pH du soufre

1. Le degré d'oxydation moyen d'un élément dans une espèce peut se calculer en appliquant la règle $\sum do = \text{charge de l'espèce}$ et en affectant à l'oxygène un do -II et à l'hydrogène un do +I.

Espèce	H ₂ S	S ₂ O ₆ ²⁻	S	HS ⁻	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻
do(S)	-II	IV	0	-II	+IV	+IV	-II	+IV

Attribution des domaines :

- Justification : une frontière non verticale sépare deux espèces de degré d'oxydation différents pour le soufre et le degré d'oxydation augmente avec le potentiel.
 • une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation pour le soufre et leur caractère basique augmente avec le pH



On en déduit

V	A: S ₂ O ₆ ²⁻		
+IV	B: H ₂ SO ₃	C: HSO ₃ ⁻	D: SO ₃ ²⁻
0	E: S		
-II	F: H ₂ S	G: HS ⁻	H: S ²⁻

2. Pour un couple acide base : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$; à la frontière séparant les domaines de prédominance des espèces, on a $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$
 Par conséquent la frontière a pour équation $\text{pH} = \text{pK}_a$
 On lit: $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$ $\text{pK}_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,8$.

3. Pour le couple H₂S/S, la demi équation redox s'écrit: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 La relation de Nernst s'écrit $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ [\text{H}_2\text{S}]}$

À la frontière $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}]$.

En conclusion, l'équation de la frontière s'écrit $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{S}]}{c^\circ} - 0,06 \text{ pH}$ Volts

Sur le diagramme, on lit l'ordonnée à l'origine de la droite frontière E/F: +0,22V

On en déduit $E^\circ(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}) = 0,13 \text{ V}$

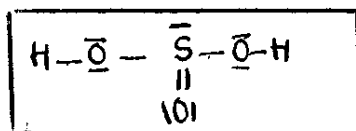
4. Les droites définissant le diagramme potentiel de l'eau ont pour équations
 $1,23 - 0,06 \text{ pH (Volts)}$ et $-0,06 \text{ pH (Volts)}$
 Elles sont parallèles à la frontière $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$

Les domaines de H_2S et de H_2O ont une partie commune : H_2S peut être considéré stable dans l'eau

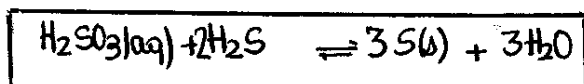
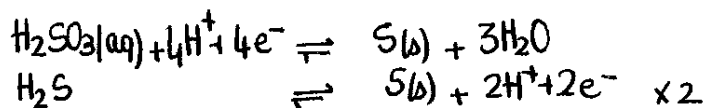
5. On a $\boxed{\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3}$ (acide sulfureux)

On dénombre $2 \times 1 + 6 + 3 \times 6 = 26$ électrons de valence pour l'acide sulfureux, soit 13 doublets à répartir de façon à respecter les règles de stabilité.

H_2SO_3 étant un diacide, on envisage 2 liaisons $\text{H}-\text{O}$ et on privilégie la minimisation des charges en utilisant l'hypervalence du soufre.



6. Les espèces mises en présence en solution H_2S et H_2SO_3 se trouvent dans des domaines disjoints : elles donnent lieu à une réaction redox qui conduit au soufre

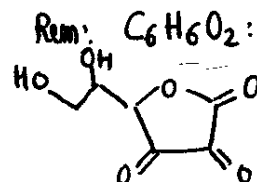
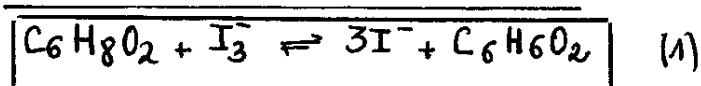
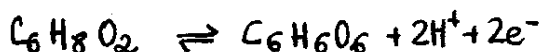
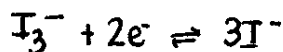


le brouille observé s'identifie au soufre.

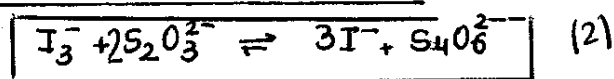
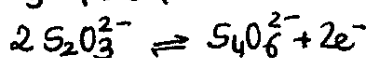
Cette réaction est l'inverse d'une réaction de dismutation : il s'agit d'une médiamutation

III. Titrage des ions soufrés

7. L'équation bilan de la réaction redox se déduit des demi-équations électroniques :



8. De même $\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$



9. On note m_0 la quantité de matière initiale de I_3^- dans la solution dosée ; il s'agit de l'excès qui n'a pas réagi avec la vitamine C et m'_0 la quantité de I^- issue de la réaction (1).
On note V le volume de thiosulfate versé et V_e le volume équivalent.
Le bilan de matière en fonction du volume V versé est donné dans le tableau suivant :

	I_3^-	I^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
$V=0$	m_0	m'_0	-	-
$V < V_e$	$m_0 - \frac{C_S V}{2}$	$\frac{3}{2} C_S V + m'_0$	-	$\frac{C_S V}{2}$
$V = V_e$	-	$\frac{3}{2} C_S V_e = 3m_0 + m'_0$	-	$\frac{C_S V_e}{2} = m_0$
$V > V_e$	-	$3m_0 + m'_0$	$C_S (V - V_e)$	m_0

La relation à l'équivalence s'écrit $\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{0 \rightarrow V_e}}{2} = \frac{n(\text{I}_3^-)}{1} \Leftrightarrow C_S V_e = 2m_0$.

La relation entre le dosage et les courbes intensité-potentiel fournies se déduit des espèces présentes dans la solution et qui sont indiquées dans le tableau.

Exemple : avant l'équivalence, sont présents I_3^- (oxydant), I^- (réducteur) et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (oxydant).

La courbe intensité-potentiel doit alors présenter

- dans la branche anodique, 1 seule vague associée à $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2e^-$
- dans la branche cathodique 2 vagues associées à $\begin{cases} \text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^- \\ \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \end{cases}$

On en déduit qu'il s'agit de la courbe D.

Pour la courbe C, la solution doit contenir les espèces I^- , $S_2O_3^{2-}$ et $S_4O_6^{2-}$: solution après l'équivalence.

Pour la courbe B ; les espèces présentes en solution sont I^- et $S_4O_6^{2-}$; il s'agit de l'équivalence.

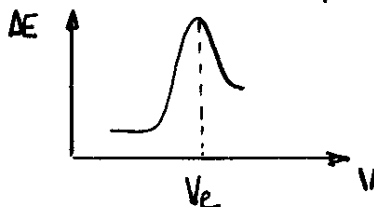
Par élimination, la courbe A est associée à la solution avant le titrage.

Conclusion :

A : avant le titrage	B : équivalence
D : avant l'équivalence	C : après l'équivalence

10. Il apparaît que ΔE reste pratiquement constante avant l'équivalence, présente une forte croissance à l'équivalence et rediminue après l'équivalence.

Allure de la courbe



V_E : volume pour lequel ΔE est maximal

12. On a d'une part $C_0 V_E = 2 n_0$ et d'autre part : $n_0 = C_I V_I - n_C$ où n_C désigne la quantité de matière de vitamine C

$$n_C = C_I V_I - \frac{C_0 V_E}{2}$$

A.N: $n_C = 0,64 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$.

soit une concentration en vitamine C égale à $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

La quantité de vitamine C déterminée est celle contenue dans 100g de kiwi, soit une masse de $0,64 \cdot 10^{-3} \times M_{\text{vitamine C}} = 71,7 \text{ mg}$.

$$M_{\text{vitamine C}} = 6 \times 12 + 8 \times 1 + 2 \times 16 = 112 \text{ g mol}^{-1}$$

La valeur est inférieure à la valeur moyenne.

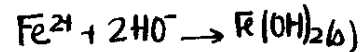
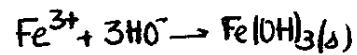
1. Dans un diagramme potentiel pH :

- une frontière non verticale sépare 2 espèces de degrés d'oxydation différents et le do augmente quand le potentiel augmente
- une frontière verticale sépare 2 espèces de même degré d'oxydation et leur caractère basique augmente avec le pH

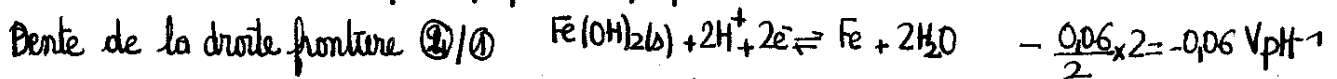
Le degré d'oxydation du fer se calcule par application de la règle $\sum do =$ charge de l'espèce et en affectant à l'oxygène un do -II et à l'hydrogène +I.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant

do(Fe)	Domaines / espèces	
+III	⑤ Fe^{3+}	④ $Fe(OH)_3$
+II	③ Fe^{2+}	② $Fe(OH)_2$
0	① Fe	



2. Pour répondre à la question, il faut superposer le diagramme E-pH relatif à l'eau constituée des 2 droites 1,23-0,06pH et -0,06pH

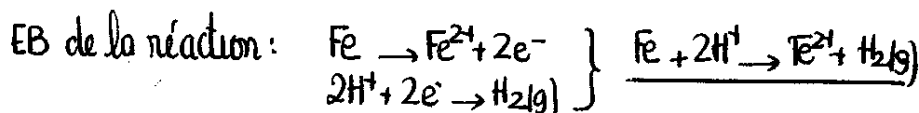


Les droites associées à l'eau doivent être parallèles à cette droite frontière.

D'après le diagramme à pH=5, les domaines du fer et de l'eau sont disjoints ; le fer est donc bien oxydé. Plus précisément il est oxydé en Fe^{2+} .

D'autre part, les domaines de l'eau et de Fe^{2+} se recoupent : l'eau ne peut pas oxyder Fe^{2+} .

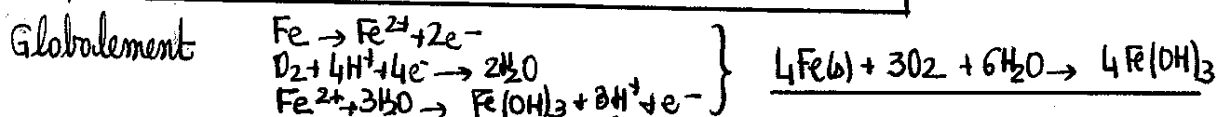
Ainsi à pH=5, le fer est oxydé en Fe^{2+} , espèce soluble : il est corrodé



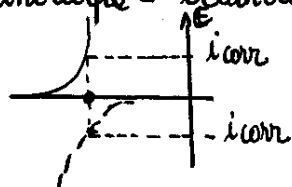
3. En présence de dioxygène dissous, oxydant plus fort que O_2 , on peut d'abord envisager l'oxydation du fer en Fe^{2+} .

Cependant, les domaines de Fe^{2+} et de O_2 sont disjoints : les ions ferreux sont à leur tour oxydés et ils le sont sous forme de $Fe(OH)_3$, solide.

à pH=5 et en présence de O_2 dissous le fer est passivé



4. A l'équilibre, les couples présents doivent avoir le même potentiel et on doit observer $i_{\text{anodique}} = -i_{\text{cathodique}}$



5. L'oxydation du fer est modélisée par $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

Par conséquent $\frac{dm(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dq(e)}{dt}$ $q(e)$: quantité d'électrons qui traverse le circuit pendant dt

Soit $\frac{dm(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{i dt}{F}$ ou $\boxed{N_{\text{ox}} = \frac{1}{2} \frac{i_{\text{corr}}}{F}}$

6. Soit dm la masse de fer oxydée, elle peut s'exprimer :

- d'une part selon $dm = \rho_{\text{Fe}} \times S \times de$
- d'autre part selon $dm = M_{\text{Fe}} \frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{dt}$

Par identification : $\rho_{\text{Fe}} S de = M_{\text{Fe}} \frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{dt}$

Et compte tenu des indications $N_{\text{usure}} = \frac{de}{dt} = \frac{M_{\text{Fe}}}{S \rho_{\text{Fe}}} N_{\text{ox}}$
pour avoir l'unité $\mu\text{m an}^{-1}$

Soit $\boxed{N_{\text{usure}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{2 F S \rho_{\text{Fe}}} i_{\text{corr}}}$

7. Montage à 3 électrodes

- L'épaisseur de la couche est reliée à i_{max} , pour une durée Δt , on a $m(\text{oxyde formé})$ proportionnel à $\frac{i_{\text{max}} \Delta t}{F}$.

- i_{plateau} permet de mesurer à quelle intensité l'échange d'électron peut se faire à la surface du métal recouvert de la couche d'oxyde.

Pour i_{plateau} faible, on peut considérer que l'électrode métallique est faiblement conductrice et donc elle ne peut plus subir d'oxydation.

En conclusion i_{plateau} renvoie à l'efficacité de la protection.

8. Compte tenu de ce qui précède, l'alliage Fer-chrome est beaucoup plus protégé que le fer vis à vis de la corrosion (i_{plateau} faible)
De plus pour l'alliage fer-chrome, l'électrode devient très vite isolante une fois i_{max} atteinte.