

## Correction du TD

I Diagramme  $E - \text{pH}$  de l'argent

$$1) \quad \text{Ag(s)} = \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + e^-$$

$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow \boxed{E_{\text{front}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06} \Rightarrow \underline{E_{\text{front}} = 0,74 \text{ V}}$$

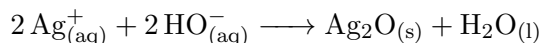
$$2) \quad 2 \text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{Ag}_2\text{O(s)} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2 e^-$$

$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{c^{\circ 2}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E_{\text{front}} = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) - 0,06 \text{pH}}$$

Donc la pente est de  $-0,06$  (et la frontière ne dépend pas de la convention de tracé).

- 3) Supposons le potentiel rédox constant au cours de l'opération. On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de  $\text{Ag}^+$ . Lorsqu'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . On va donc observer l'apparition d'un **dépôt solide de  $\text{Ag}_2\text{O}$**  dans le fond du bécher. L'équation de la réaction s'écrit

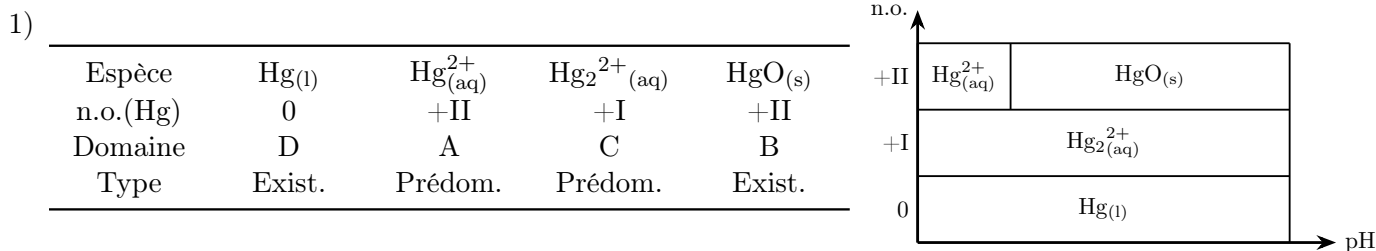


- 4) L'argent et l'eau ont un domaine de stabilité conjoint, donc **l'argent est stable dans l'eau**. En revanche, la droite relative au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est toujours au-dessus du domaine de stabilité de  $\text{Ag}$  : l'argent **n'est pas stable dans l'air**. C'est pourquoi il s'oxyde à l'air libre.

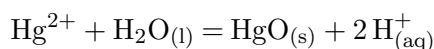


## Comment nettoyer l'argent

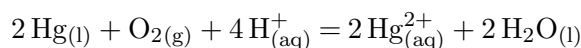
Avec ces connaissances, on peut trouver un moyen de rétablir le brillant de l'argent. Voir [ce lien](#).

II Diagramme  $E - \text{pH}$  du mercure

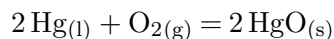
On prouve le caractère acide de  $\text{Hg}^{2+}$  par une équation :



- 2) Dans l'eau sans oxygène, le mercure métal est stable. En revanche, en présence de dioxygène il est instable, et pourra former  $\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  pour un faible pH, ou le solide  $\text{HgO}$  pour  $\text{pH} \gtrsim 2$ . Les équations correspondantes sont :



et



3)

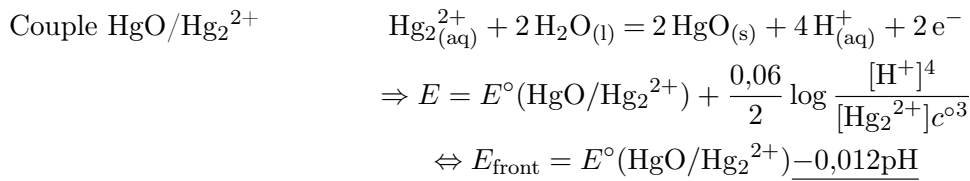
$$K = \frac{c^{\circ 3}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2}$$

à la frontière

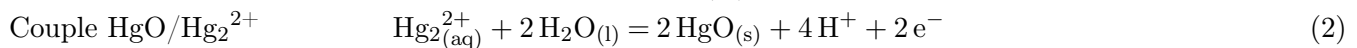
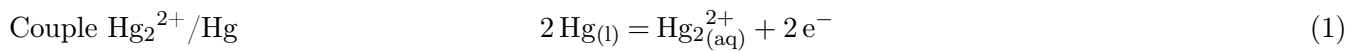
$$\Rightarrow \text{p}K = \underbrace{\log c_0}_{=0} - 2 \underbrace{\text{pOH}_{\text{front}}}_{\text{p}K_e - \text{pH}_{\text{front}}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K = 10^{2(\text{pH}_{\text{front}} - \text{p}K_e)}} \Rightarrow \underline{K = 10^{-24}}$$

4)

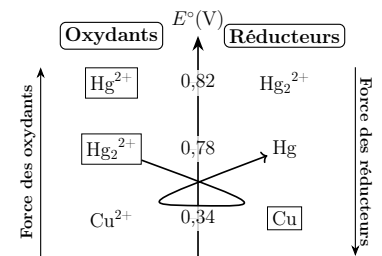
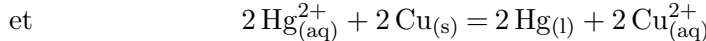
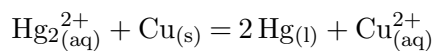


5) Au-delà de  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  n'est plus stable et il **se dismute** en  $\text{HgO}(\text{s})$  et  $\text{Hg}(\text{l})$ . On écrit les équations associées :



6) On a déterminé que les ions mercure n'existaient en solution que pour de faibles pH : on acidifie la solution pour éviter la précipitation en  $\text{HgO}$ .

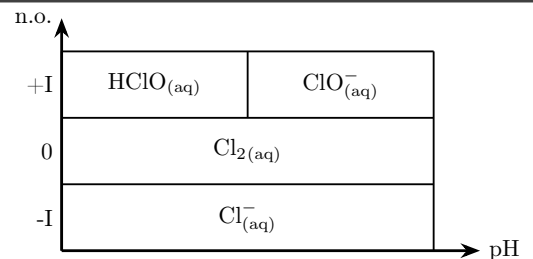
Grâce à une échelle en  $E^\circ$ , on voit que ce protocole est valable pour **les deux ions du mercure**. Les équations associées sont :



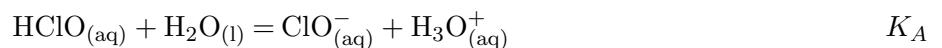
### III Eau de Javel

1)

Espèce	$\text{HClO}(\text{aq})$	$\text{ClO}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
n.o.(Cl)	+I	+I	0	-I
Domaine	A	D	B	C



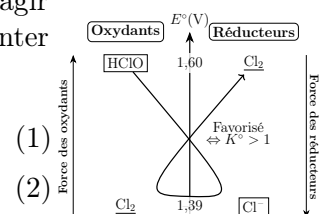
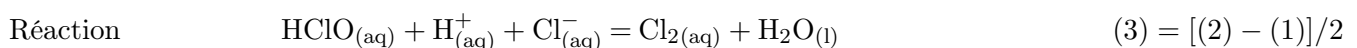
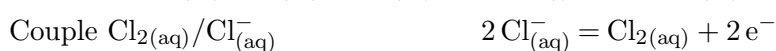
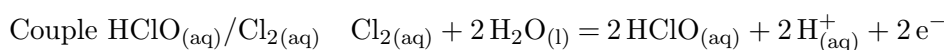
On prouve le caractère acide de  $\text{HClO}$  par une équation :



2) Pour des espèces acido-basiques dissoutes, par la relation de HENDERSON on a

$$\boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_A} \Rightarrow \underline{\text{p}K_A = 7,25}$$

3) À faible pH, le  $\text{HClO}$  et les ions  $\text{Cl}^-$  auront des domaines disjoints : ils vont réagir ensemble pour **former du  $\text{Cl}_2$** . C'est une **médiamutation**, qu'on peut représenter par le diagramme en  $E^\circ$  ci-contre.



$$\text{Couple } \text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{aq})} \quad E_1 = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{p_{\text{Cl}_2} c^{\circ 4}}{p^\circ [\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2} \right)$$

$$\text{Couple } \text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^- \quad E_2 = E_2^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{p^\circ [\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{Cl}_2}} \right)$$

$$E_1 = E_2 \Leftrightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{2} \log \left( \underbrace{\frac{p_{\text{Cl}_2}^2 c^{\circ 6}}{p^{\circ 2} [\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}}_{K^2} \right)$$

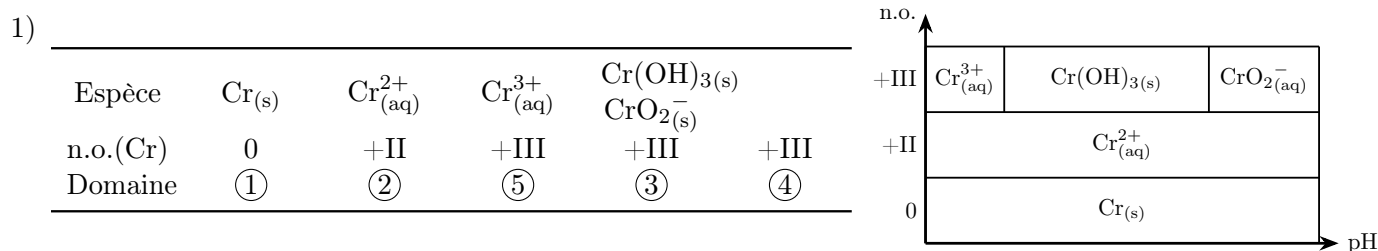
$$\Leftrightarrow \boxed{K = 10^{\frac{1}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)}} \Rightarrow \underline{K^\circ = 10^{3,50}}$$

Elle est donc totale. On fait attention au nombre totale d'électrons échangés, ici avec le choix de nombres stœchiométriques on a bien 1 seul électron échangé.

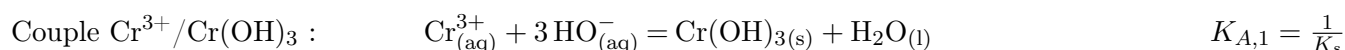
- 4) On voit que  $\text{ClO}^-$  en milieu acide donne  $\text{HClO}$ , et on vient de démontrer qu'en milieu très acide  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}^-$  formaient du  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ , donnant lui-même du dichlore gazeux très toxique !

## IV Autour du chrome

### IV/A Diagramme $E - \text{pH}$ du chrome



On prouve le comportement acido-basique des éléments de n.o.(Cr) = +III par les équations :



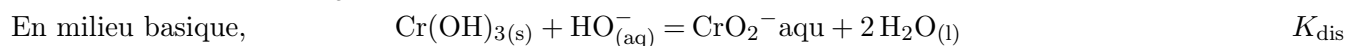
- 2) Grâce au couple  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$ , on a

$$E_{\text{front}} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log c_t \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_{\text{front}} = -0,91 \text{ V} \\ E^\circ = -0,91 \text{ V} \end{cases}$$

A.N. :  $c_t = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3)

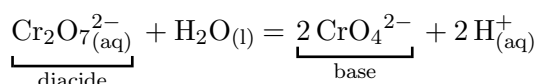
$$K_s = \frac{c_t [\text{HO}^-]_{\text{front}}^3}{c^{\circ 4}} \Leftrightarrow \text{p}K_s = 0 + 3\text{pOH}_{\text{front}} = 3(\text{p}K_e - \text{pH}_{\text{front}}) \Rightarrow \underline{\text{p}K_s = 30}$$



$$\Leftrightarrow K_{\text{dis}} = \frac{c_t}{[\text{HO}^-]_{\text{front}}} \Leftrightarrow \text{p}K_{\text{dis}} = -\text{pOH}_{\text{front}} = \text{pH}_{\text{front}} - \text{p}K_e$$

$$\Leftrightarrow \underline{\text{p}K_{\text{dis}} = 10,4}$$

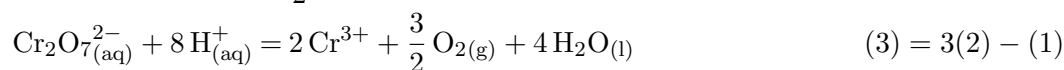
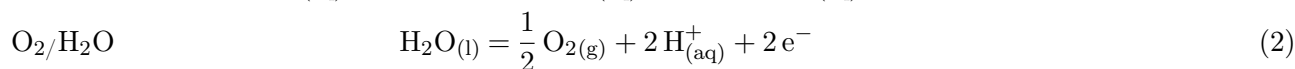
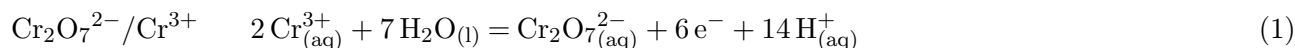
- 4) On pourrait calculer le n.o.(Cr) dans ces composés, mais forcément ils sont soit ⑥ soit ⑦ (sinon c'est +VI). Or ces deux domaines sont séparés par une frontière verticale, ce sont donc les espèces d'un couple acide-base. On l'équilibre pour trouver :



Ainsi, ⑥ est  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et ⑦ est  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

## IV/B Étude de réactions du chrome et de ses composés

- 5) a – Les ions  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  ont un domaine joint avec l'eau : ils sont **stables** dans l'eau désaérée. Les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  le sont également à condition que le pH ne soit pas trop faible. Sinon on a une réaction avec l'eau telle que :



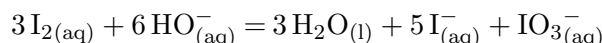
En réalité, les surtensions cinétiques (cf. année prochaine) rendent cette réaction infiniment lente : on utilise couramment des solutions de dichromate en milieu acide sulfurique en laboratoire.

- b – Les ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont stables dans l'eau du point de vue redox par domaine joint ; par contre ils précipitent dans l'eau pure sous la forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .

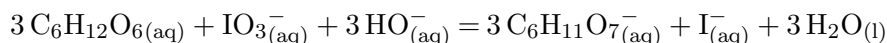
5)

## V Dosage du glucose

- 1) En milieu basique, le diiode est instable et se dismute en ions iodure et en ions iodate. Le bilan est écrit en combinant les deux demi-équations relatives aux couples  $\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-$ , et en tenant compte de la basicité du milieu (i.e. on fait disparaître les ions  $\text{H}^+$  présents dans le bilan en les combinant avec des ions hydroxyde sous forme de molécules d'eau). Le résultat obtenu est une réaction de **dismutation** :

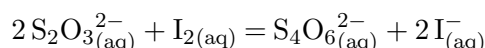


- 2) Le bilan est écrit en combinant les demi-équations relatives aux couples  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  et  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$  en milieu basique :



- 3) Le passage en milieu acide permet aux ions iodate en excès de réagir avec les ions iodure présents de façon à former du diiode (réaction de médiamutation, inverse la réaction écrite à la question 1).

- 4) Le diiode formé est ensuite titré par les ions thiosulfate. Le bilan s'écrit :



- 5) La quantité de diiode titré à l'étape ⑤ est égale à :

$$n(\text{I}_2) = \frac{c_2 V_2}{2}$$

Ce diiode provenait des ions iodate qui n'avaient pas réagi avec le glucose. La quantité d'ions iodate qui n'avaient pas réagi est ainsi donnée par  $\frac{c_2 V_2}{6}$ . La quantité  $n_3$  d'ions iodate ayant réagi avec le glucose s'écrit :

$$n_3 = \frac{c_1 V_1}{3} - \frac{c_2 V_2}{6}$$

D'où la quantité de glucose dosé est égale à

$$n_0 = c_0 V_0 = 3n_3 \Leftrightarrow \boxed{n_0 = c_1 V_1 - \frac{c_2 V_2}{2}} \Rightarrow \underline{c_0 = 0,115 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

- 6)  $\boxed{m = c_0 V M} \Rightarrow \underline{m = 5,18 \text{ g}}$

L'OMS recommande 25 g de sucre par jour.