

Correction du TD

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

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

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

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

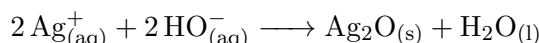
$$2) \quad 2 \text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{Ag}_2\text{O(s)} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2 \text{e}^-$$

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

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

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 Ag^+ . Lorsqu'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de Ag_2O . On va donc observer l'apparition d'un **dépôt solide de Ag_2O** dans le fond du bécher. L'équation de la réaction s'écrit

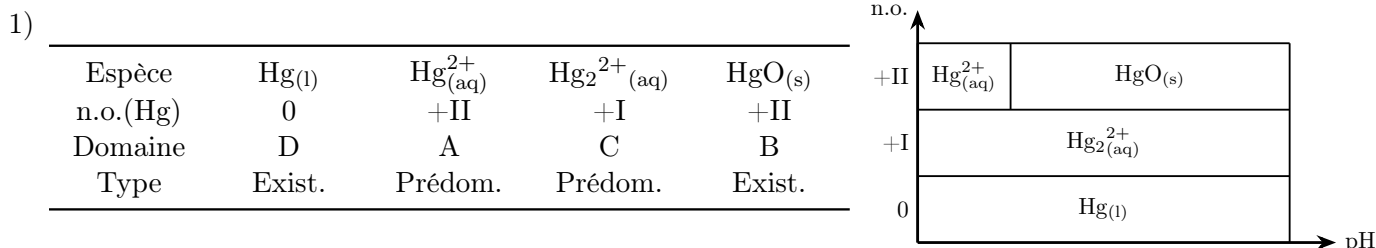


- 4) L'argent et l'eau ont un domaine de stabilité conjoint, donc **l'argent est stable dans l'eau**. En revanche, la droite relative au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est toujours au-dessus du domaine de stabilité de Ag : l'argent **n'est pas stable dans l'air**. C'est pourquoi il s'oxyde à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

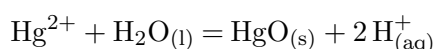


Comment nettoyer l'argent

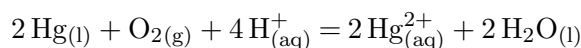
Avec ces connaissances, on peut trouver un moyen de rétablir le brillant de l'argent. Voir [ce lien](#).

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

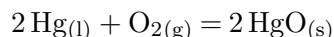
On prouve le caractère acide de Hg^{2+} par une équation :



- 2) Dans l'eau sans oxygène, le mercure métal est stable. En revanche, en présence de dioxygène il est instable, et pourra former Hg_2^{2+} et Hg^{2+} pour un faible pH, ou le solide HgO pour $\text{pH} \gtrsim 2$. Les équations correspondantes sont :



et



3)

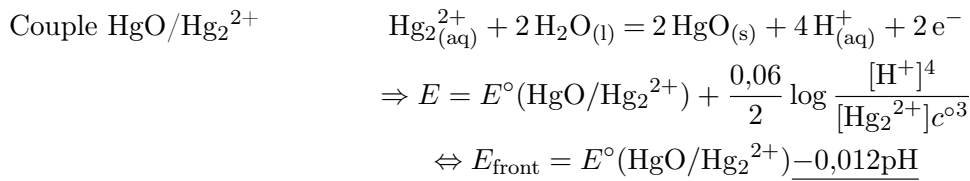
$$K = \frac{c^{\circ 3}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2}$$

à la frontière

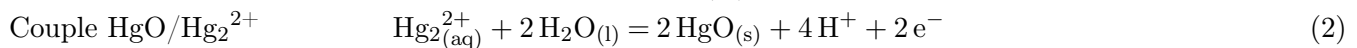
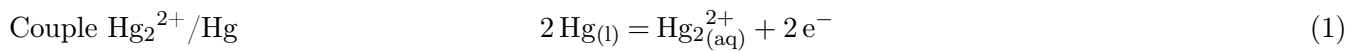
$$\Rightarrow \text{p}K = \underbrace{\log c_0}_{=0} - 2 \underbrace{\text{pOH}_{\text{front}}}_{\text{p}K_e - \text{pH}_{\text{front}}}$$

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

4)

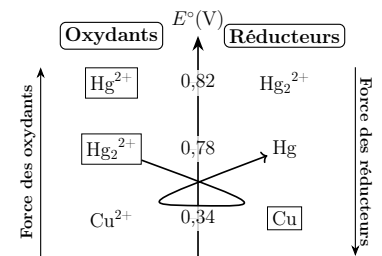
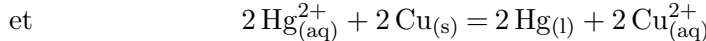
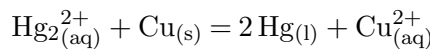


5) Au-delà de $\text{pH} = 3$, Hg_2^{2+} n'est plus stable et il **se dismute** en $\text{HgO}(\text{s})$ et $\text{Hg}(\text{l})$. On écrit les équations associées :



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 HgO .

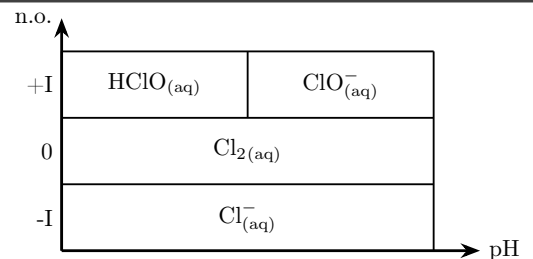
Grâce à une échelle en E° , on voit que ce protocole est valable pour **les deux ions du mercure**. Les équations associées sont :



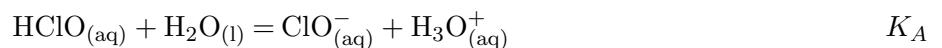
III Eau de Javel

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



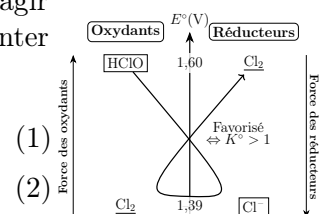
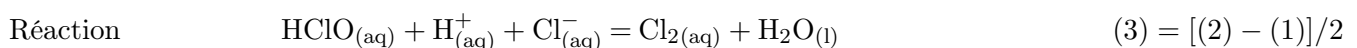
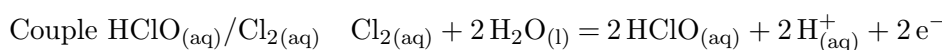
On prouve le caractère acide de HClO par une équation :



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 HClO et les ions Cl^- auront des domaines disjoints : ils vont réagir ensemble pour **former du Cl_2** . C'est une **médiamutation**, qu'on peut représenter par le diagramme en E° ci-contre.



Constante

$$K^\circ = 10^{\frac{1}{0,06} |\Delta E^\circ|} \Rightarrow K^\circ = 10^{3,50}$$

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.



Calcul de constantes

On peut démontrer cette expression :

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

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

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

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

■

- 4) On voit que ClO^- en milieu acide donne HClO , et on vient de démontrer qu'en milieu très acide HClO et 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

- 1) solu
- 2) solu
- 3) solu
- 4) solu

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

- 5) a – solu
- b – solu
- 6)

V Dosage du glucose

- 1) solu
- 2) solu
- 3) solu
- 4) solu
- 5) solu
- 6) solu