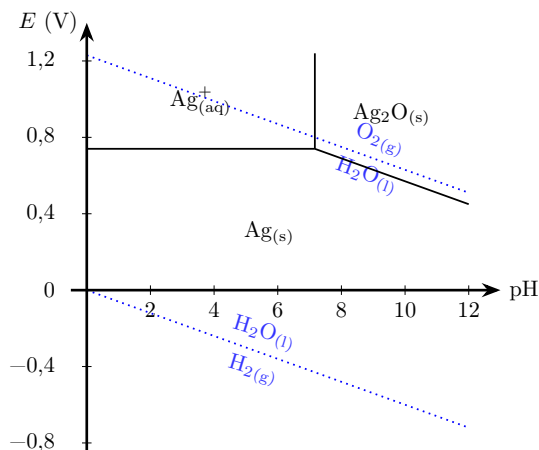


## Correction du TD

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

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces  $\text{Ag}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$  et  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ , et pour une concentration de tracé en ions argent égale à  $c_t = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On superpose au diagramme les droites relatives aux couples  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ , tracées pour  $p_t = 1 \text{ bar}$ . On donne  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) = 1,17 \text{ V}$ .



- 1) Établir l'équation de la frontière relative au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

Réponse



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

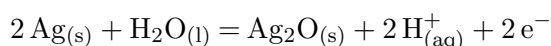
$$[\text{Ag}^+]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow$$

$$E_{\text{front}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \Rightarrow E_{\text{front}} = 0,74 \text{ V}$$



- 2) Déterminer la pente de la frontière relative au couple  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ .

Réponse



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

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

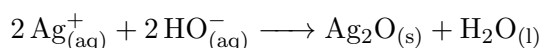
Donc la pente est de  $-0,06$  (et la frontière ne dépend pas de la convention de tracé).



- 3) Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

Réponse

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 est-il stable dans l'eau ? Dans l'air ?

### Réponse

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  $O_2/H_2O$  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](#).

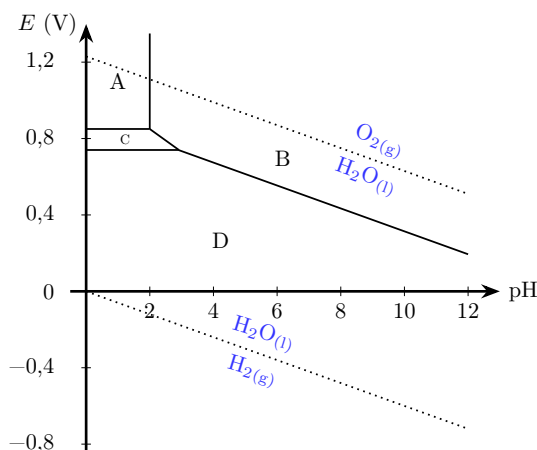


## II Diagramme $E - pH$ du mercure

L'allure du diagramme  $E - pH$  du mercure est donné ci-après. Les espèces prises en compte sont



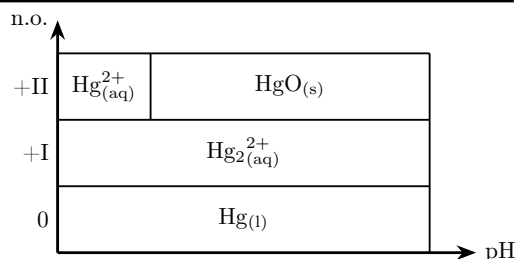
La concentration de chaque espèce dissoute comportant l'élément mercure aux frontières est prise égale à  $c_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



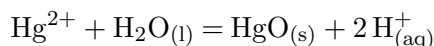
1) Attribuer un domaine à chaque espèce, en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

### Réponse

Espèce	$Hg_{(l)}$	$Hg_{(aq)}^{2+}$	$Hg_{2(aq)}^{2+}$	$HgO_{(s)}$
n.o.(Hg)	0	+II	+I	+II
Domaine	D	A	C	B
Type	Exist.	Prédom.	Prédom.	Exist.



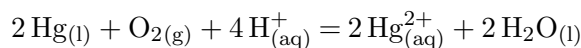
On prouve le caractère acide de  $Hg^{2+}$  par une équation :



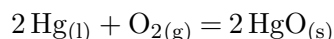
2) Le diagramme  $E - pH$  de l'eau a été tracé en pointillés. Le mercure métal est-il stable dans l'eau pure ? dans de l'eau « aérée » (c'est-à-dire avec de l'oxygène) ? Pour les situations instables, discutez de la nature des espèces créées en fonction des conditions du milieu, et écrire les équations associées.

### Réponse

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  $pH \gtrsim 2$ . Les équations correspondantes sont :



et



- 3) Retrouver la constante de l'équilibre  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{HgO}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

**Réponse**

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

à la frontière

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

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



- 4) Calculer la pente de la frontière B/C.

**Réponse**

Couple  $\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}$

$$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = 2\text{HgO}_{(\text{s})} + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^-$$

$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}]c^{\circ 3}}$$

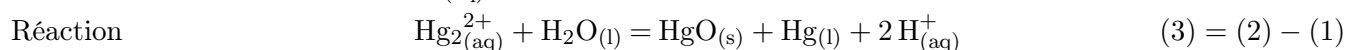
$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) - 0,012\text{pH}$$



- 5) Écrire l'équation bilan de la réaction ayant lieu lorsque l'on augmente le pH d'une solution aqueuse contenant l'espèce C. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

**Réponse**

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 :



Lorsque l'on veut tester la présence d'ions mercure en solution aqueuse, on peut opérer de la manière suivante : « Déposer une goutte de la solution aqueuse acidifiée à tester sur une lame de cuivre préalablement polie. Attendre quelques instants et laver la lame à l'eau. S'il se forme un amalgame blanc brillant sur la lame de cuivre, la solution contient des ions mercure ».

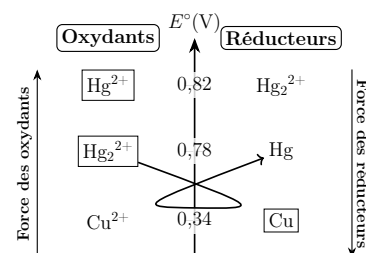
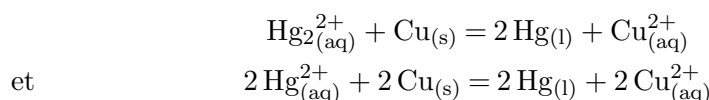
On indique qu'un amalgame est un alliage de mercure Hg et d'un autre métal M, noté MHg. On donne  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ .

- 6) Pourquoi la solution à tester doit-elle être acidifiée ? Pour quels ions du mercure ce protocole est-il valable ? Écrire les équations bilans des réactions possibles en milieu acide.

**Réponse**

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  $\text{HgO}$ .

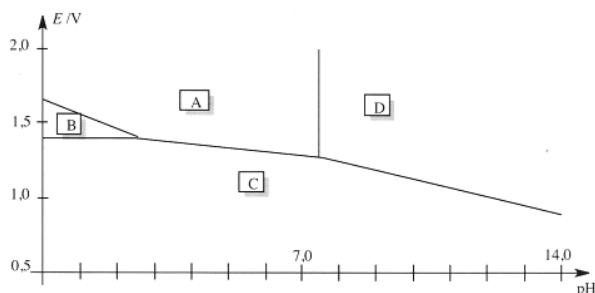
Grâce à une échelle en  $E^\circ$ , on voit que ce protocole est valable pour **les deux ions du mercure**. Les équations associées sont :



### III Eau de Javel

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers, en particulier l'eau de Javel et un acide. Essayons de comprendre pourquoi.

Le dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner de graves problèmes pulmonaires en cas d'inhalation. Une solution aqueuse de dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  peut libérer du dichlore gazeux  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ . L'eau de Javel est une solution aqueuse comportant du chlorure de sodium ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+; \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) et de l'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+; \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ ) en quantité équimolaire. Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément chlore est représenté ci-contre, pour les espèces chimiques  $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ ,  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ . La convention de tracé est fixée à  $c_t = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

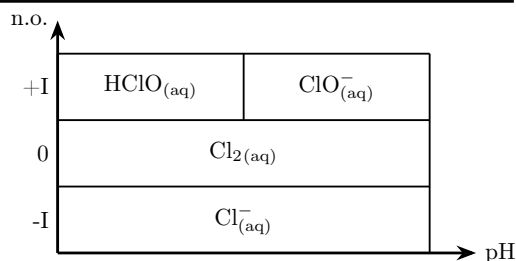


À 298 K et pH = 0,  $E^\circ(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 1,60 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) = 1,39 \text{ V}$ .

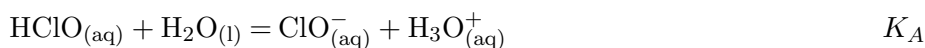
- 1) Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B, C et D.

#### Réponse

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) Retrouver graphiquement la valeur du  $\text{p}K_A$  du couple acido-basique  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$  et tracer le diagramme de prédominance de ce couple. Quelle est l'espèce prédominante en milieu acide ?

#### Réponse

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

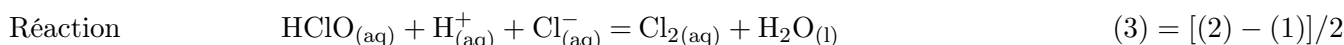
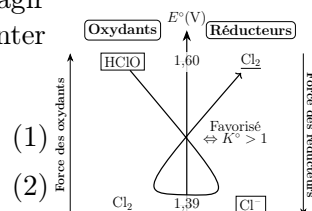
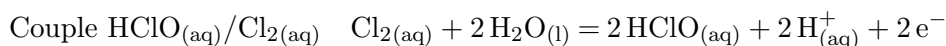
$$\boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_A} \Rightarrow \underline{\text{p}K_A = 7,25}$$



- 3) En utilisant le diagramme  $E - \text{pH}$ , prévoir l'évolution d'un mélange contenant les espèces A et C lors du passage en milieu très acide ( $\text{pH} < 2,5$ ). Écrire alors l'équation bilan de la réaction correspondante. Comment s'appelle une telle réaction ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.

#### Réponse

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.



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 :

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

$$\text{Couple } \text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^- E_2 = E^\circ_2(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{p^\circ [\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{Cl}_2}} \right)$$

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

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

■

- 4) Lorsque  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  se forme au sein de la solution, un équilibre s'établit alors avec  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ , ce qui entraîne un dégagement gazeux. Pourquoi ne faut-il donc jamais mélanger l'eau de Javel avec un acide ?

### Réponse

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 donne le diagramme  $E - \text{pH}$  du chrome auquel se superpose celui de l'eau. On étudie  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ ,  $\text{CrO}_{2(\text{aq})}^-$ ,  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$ ,  $\text{Cr}_{(\text{s})}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ . On donne  $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,91 \text{ V}$ .

- 1) Dans cette question, on ne prend en compte que les espèces  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_{2(\text{aq})}^-$ ,  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_{(\text{s})}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ . Indiquer pour chacun des domaines numérotés de 1 à 5 sur le diagramme à quelle espèce chimique il correspond, ainsi que la nature du domaine.

### Réponse

solu

- 2) Dédurre par lecture du diagramme la valeur de la concentration de tracé  $c_t$ , concentration de chaque espèce dissoute contenant l'élément chrome à la frontière.

### Réponse

solu

- 3) Dédurre du diagramme le  $\text{p}K_s$  de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  ainsi que la constante de la réaction de dissolution de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  en milieu basique.

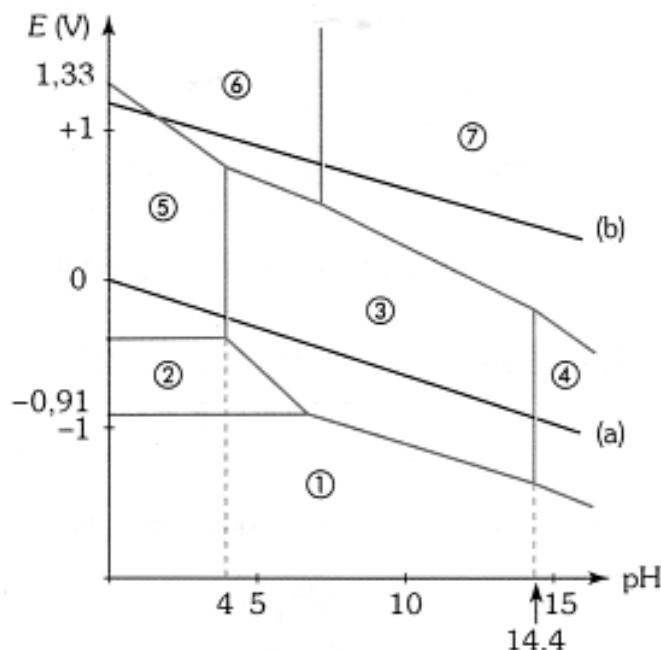
### Réponse

solu

- 4) On souhaite compléter le diagramme  $E - \text{pH}$  du chrome en prenant en compte, en plus des espèces précédentes, les ions chromates  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  et dichromates  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ . Indiquer à quelle espèce chimique correspond chacun des domaines numérotés 6 et 7.

Réponse

solu



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

- 5) Sur le diagramme précédent, on a également porté les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

- a – Quels sont les composés du chrome au degré d'oxydation +VI qui sont stables en solution aqueuse ? Pour ceux qui seraient instables, on donnera l'équation de la réaction à laquelle ils donnent lieu.

Réponse

solu

- b – Les ions  $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$  sont-ils stables en solution aqueuse ? Quelle(s) réaction(s) peuvent-ils donner avec l'eau ?

Réponse

solu

- 6) On étudie l'action du dichromate sur le fer II, en milieu de  $\text{pH} < 6$ . Dans ces conditions, les potentiels des couples sont :

◇  $\text{pH} < 1,33$  :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$  ;

◇  $1,33 < \text{pH} < 6,5$  :  $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}) = 1,01 - 0,18\text{pH}$  (en volts).

- c – Quels sont les produits obtenus par l'action du dichromate sur le fer II en milieu de  $\text{pH} < 6$  ?

Réponse

solu

- d – On opère en général à  $\text{pH}$  voisin de 0.

- i. Écrire l'équation de la réaction dans ce cas. Est-elle totale ?

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_  
 solu \_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

- ii. Commenter le choix du pH.

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_  
 solu \_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

- iii. L'utilisation du dichromate dans ces conditions est-elle en contradiction avec les résultats obtenus aux questions précédentes ?

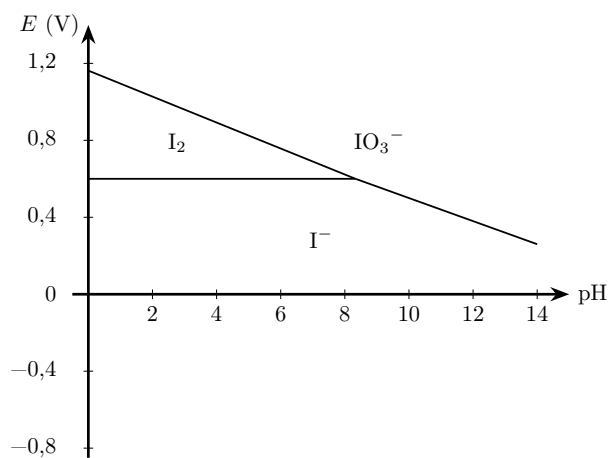
\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_  
 solu \_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

## V | Dosage du glucose

On donne l'allure du diagramme  $E - \text{pH}$  relatif aux substances iodées. On se limite aux espèces suivantes : le diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ , les ions iodate  $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$  et les ions iodure  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ . La concentration de chacune des espèces iodées est égale à  $c_t = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sur les frontières.

On indique que le  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  a une coloration brune en solution, les autres espèces iodées sont incolores.

On s'intéresse à un protocole permettant de déterminer la quantité de glucose dans une cannette de *Redbull*. On détaille ci-dessous le protocole expérimental du dosage :



- ① On introduit dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution de diiode de concentration  $c_1 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- ② On ajoute dans l'erlenmeyer 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ ;  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ ) à  $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solution se décolore.
- ③ On ajoute au mélange précédent un volume  $V_0 = 2,0 \text{ mL}$  de *Redbull*, de concentration en glucose  $c_0$  inconnue. On bouche l'erlenmeyer, on l'agite et on laisse agir 30 minutes dans l'obscurité.
- ④ Après cette attente, on ajoute dans l'erlenmeyer 10 mL d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ ;  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) à  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La coloration brune réapparaît.
- ⑤ Une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}_{(\text{aq})}^+$ ;  $\text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-}$ ) de concentration  $c_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est introduite dans une burette. On titre le contenu de l'erlenmeyer en présence d'empois d'amidon. On observe alors une décoloration complète de la solution pour un volume verse de thiosulfate de sodium noté  $V_{2,\text{eqv}}$ .

- 1) À la lumière du diagramme  $E - \text{pH}$  de l'iode, quelle réaction s'est produite lors de l'étape ② ? Écrire l'équation de cette réaction et nommer de type de réaction.

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_  
 solu \_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

- 2) Lors de l'étape ③, le glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{aq})}$  est oxydé en ions gluconates  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7_{(\text{aq})}^-$  par les ions iodates en milieu basique. Écrire la réaction bilan qui se produit pendant cette étape.

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_  
 solu \_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

- 3) À la lumière du diagramme  $E - \text{pH}$  de l'iode, quelle réaction s'est produite lors de l'étape ④? Écrire l'équation de cette réaction et nommer de type de réaction.

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_

solu

\_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

- 4) Écrire l'équation de la réaction de titrage correspondant à l'étape ⑤. On indique que  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ .

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_

solu

\_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

Après avoir répété ce protocole trois fois, l'expérimentatrice mesure un volume moyen  $V_{2,\text{eqv}} = 15,4 \text{ mL}$ .

- 5) Exprimer littéralement, en fonction de  $c_1$ ,  $V_1$ ,  $c_2$  et  $V_{2,\text{eqv}}$  la quantité d'ions iodates  $n_3$  ayant réagi avec le glucose (étape ③). En supposant cette réaction totale, et en considérant que le glucose est le réactif limitant de cette réaction, en déduire la quantité de glucose  $n_0$  ayant réagi. Calculer numériquement  $c_0$ .

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_

solu

\_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

- 6) Déduire de la question précédente la masse de glucose présente dans une canette de *Redbull* de volume  $V = 250 \text{ mL}$ . La masse molaire du glucose est de  $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

\_\_\_\_\_ **Réponse** \_\_\_\_\_

solu

\_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_