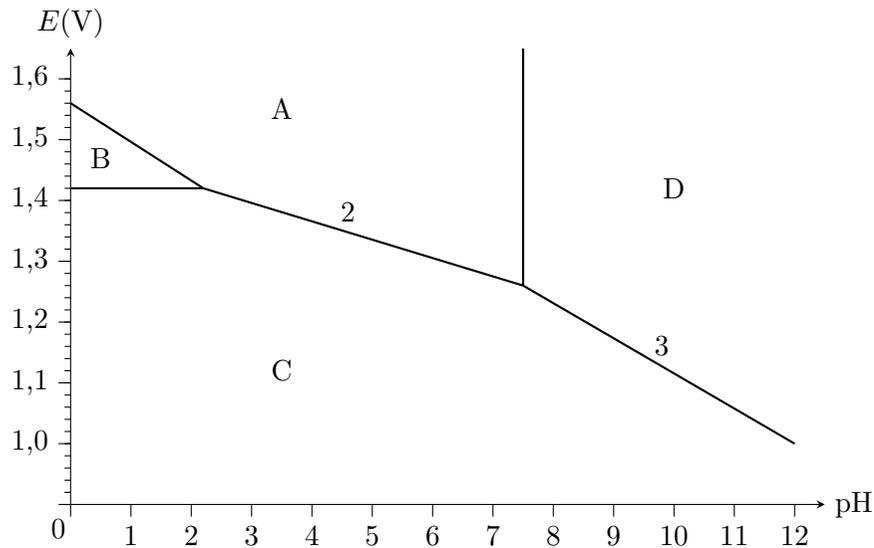


## 5 Diagramme E - pH du chlore

Le document ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- La concentration totale en atomes de chlore dans la phase aqueuse est  $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore ;
- en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes, toutes dissoutes :  $\text{Cl}_2$ , acide hypochloreux  $\text{HClO}$ , ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et ion chlorure  $\text{Cl}^-$  ;



1. Identifier chacun des domaines repérés de A à D ; préciser le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacun d'entre eux.

On commence par dresser un schéma en portant en ordonnée les nombres d'oxydation et en classant les espèces selon leur caractère acide ou basique : les espèces les plus acides sont à gauche et celles qui sont le plus basique sont à droite.

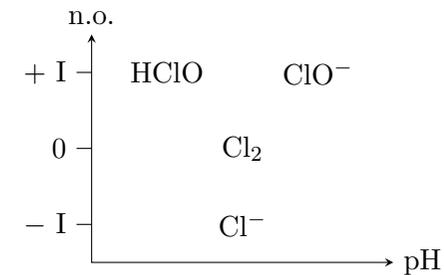
Cette organisation spatiale reflète exactement celle du diagramme E - pH et permet d'identifier les différentes espèces :

- n.o. = - I :  $\text{Cl}^-$  ;
- n.o. = 0 :  $\text{Cl}_2$  ;
- n.o. = +I :  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$

Les deux espèces où l'élément Cl possède le n.o. = + I sont un couple acide base  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  puisque :



On en déduit le schéma préliminaire :



qui conduit à l'identification :



2. Déterminer à l'aide du diagramme le potentiel standard  $E_1^0$  du couple A / B.

Il s'agit du couple  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  dont la demi-équation électronique et le potentiel de Nernst sont donnés par les équations :



et

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}_2] (C^0)^3} \right)$$

Sur la frontière séparant les domaines de prédominance des deux espèces, on écrit l'égalité des *concentrations en atomes de chlore* :

$$[\text{HClO}] = 2 [\text{Cl}_2]$$

ainsi que la conservation de l'élément chlore, en négligeant les autres espèces (on est loin du domaine de prédominances des autres espèces, donc on peut les négliger) :

$$[\text{HClO}] + 2 [\text{Cl}_2] = C_{\text{tra}}$$

La résolution de ces deux équations conduit à :

$$[\text{HClO}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \text{ et } [\text{Cl}_2] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

donc :

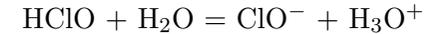
$$E_{\text{front}} = E_1^0 - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log \left( \frac{C_{\text{tra}}}{C^0} \right)$$

On lit à  $\text{pH} = 0$  :  $E_{\text{front}} = 1,56 \text{ V}$  et on en déduit que :

$$E_1^0 = E_{\text{front}} + 0,03 = 1,59 \text{ V}$$

3. *Écrire l'équation - bilan de la réaction  $A \rightarrow D$  et déterminer la constante d'équilibre correspondante (on équilibrera l'équation avec des  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).*

Il s'agit d'une réaction acido-basique (couple acide base  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$ ) dont l'équation-bilan s'écrit :



La constante d'équilibre de cette équation est (on reconnaît la constante d'acidité du couple  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$  et on la notera donc  $K_a$ ) :

La frontière séparant les domaines de prédominance de  $\text{HClO}$  et de  $\text{ClO}^-$  est une droite verticale dont la valeur du  $\text{pH}$  se détermine graphiquement :  $\text{pH}_{\text{front}} = 7,5$ .

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}] C^0}$$

Sur cette frontière est vérifiée l'égalité :

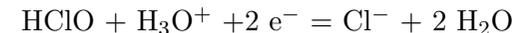
$$[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}$$

En reportant dans la loi d'action des masses ci-dessus, on obtient :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{front}}}{C^0} = 10^{-\text{pH}_{\text{front}}} = 3,16 \cdot 10^{-8}$$

4. *Quelle est la pente du segment 2? Vérifier la concordance sur le diagramme.*

La frontière 2 correspond au couple rédox  $\text{HClO} / \text{Cl}^-$ . L'équation de la frontière s'obtient en écrivant la demi-équation électronique et le potentiel de Nernst associé :



et

$$E = E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left( \frac{[\text{HClO}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}^-] C^0} \right)$$

Sur la frontière :  $[ \text{HClO} ] = [ \text{Cl}^- ] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}$  et donc :

$$E_{\text{front}} = E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) - 0,03 \text{ pH}$$

Il s'agit donc d'une droite de pente  $- 0,03 \text{ V/pH}$ , ce qu'on peut vérifier graphiquement en analysant la pente de la frontière. On lit :

$$E = 1,42 \text{ V pour pH} = 2,2 \text{ et } E = 1,26 \text{ V pour pH} = 7,5$$

ce qui donne une pente de :

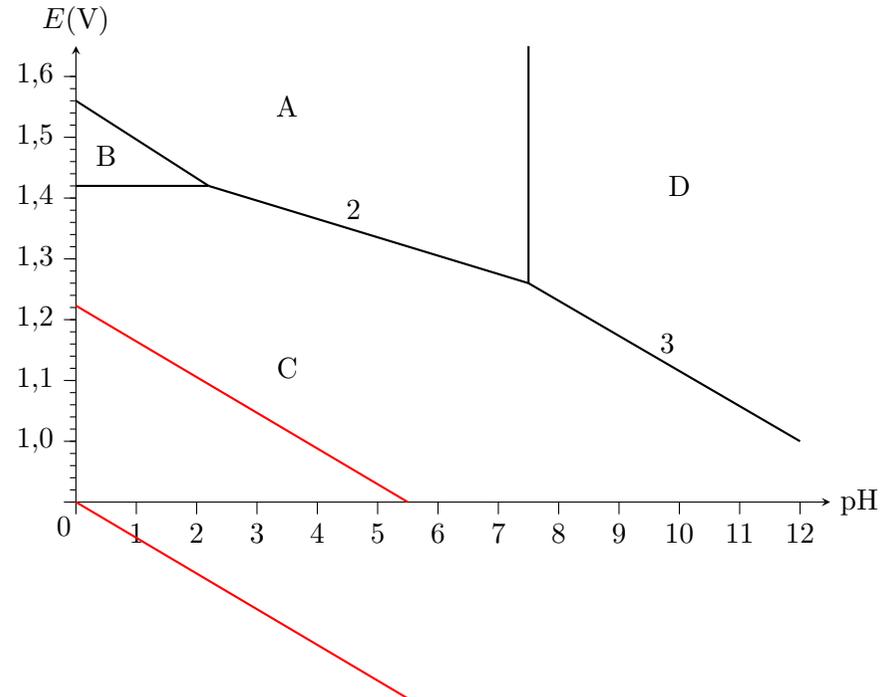
$$\frac{1,26 - 1,42}{7,5 - 2,2} = - 0,03$$

5. Tracer sur ce diagramme les deux droites délimitant le domaine de stabilité de l'eau. Le chlore  $\text{Cl}_2$  est-il stable dans une solution aqueuse ? Quelle est la seule espèce contenant l'élément  $\text{Cl}$  qui peut exister de manière stable en solution aqueuse ?

Rappelons que les deux droites de l'eau sont :

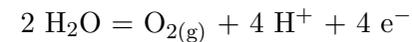
- couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  :  $E = - 0,06 \text{ pH}$  ;
- couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$  :  $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

La zone de stabilité de l'eau correspond au domaine situé entre ces deux droites. En les traçant sur le diagramme potentiel pH du chlore (figure ci-dessous), on constate que :

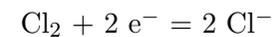


- La seule espèce dont le domaine recouvre celui de l'eau est  $\text{Cl}^-$  qui est donc la seule espèce stable.
- Le chlore  $\text{Cl}_2$  est instable en solution aqueuse car son domaine de prédominance est situé en dehors de la zone de stabilité de l'eau.

Sous l'action des réducteurs naturellement présents dans la solution ( $\text{H}_2\text{O}$ ), il va être réduit en  $\text{Cl}^-$  :



et



$$\text{ce qui donne : } 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Cl}_2 \longrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ Cl}^-$$