

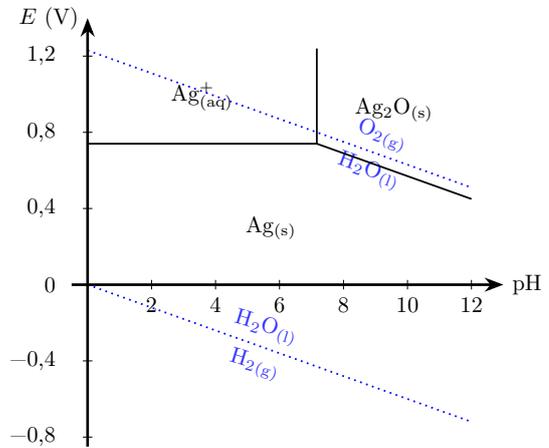
## Correction du TD d'application



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

On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces  $\text{Ag}_{(s)}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$  et  $\text{Ag}_{(aq)}^+$ , 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  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_2_{(g)}$  et  $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , 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**



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

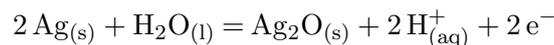
$$[\text{Ag}^+]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow$$

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



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

**Réponse**



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

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

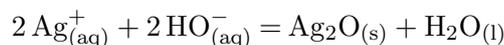
Donc la pente est de  $-0,06$  (et la frontière ne dépend pas de la convention de tracé).



- 3) 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.



**Remarque TM7.1 : Comment nettoyer l'argent**

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

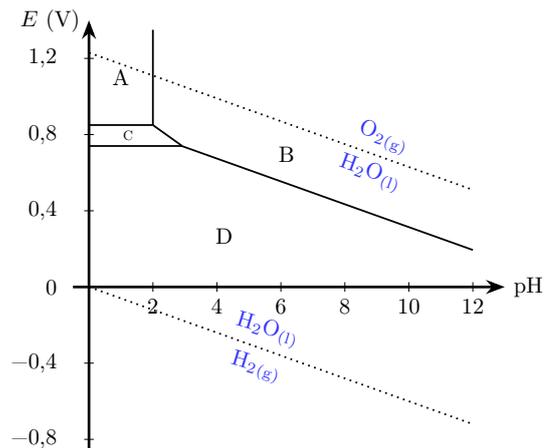


## II Diagramme $E - pH$ du mercure

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



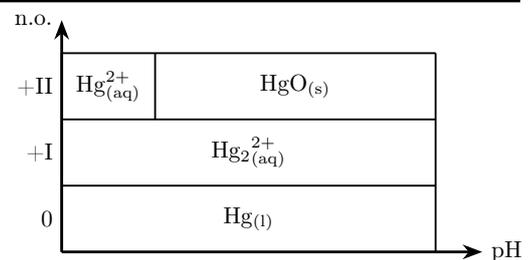
La concentration de chaque espèce dissoute comportant l'élément mercure aux frontières est prise égale à  $c_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



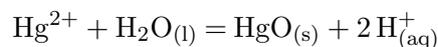
1) Attribuer un domaine à chaque espèce, en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

**Réponse**

Espèce	$Hg_{(l)}$	$Hg_{(aq)}^{2+}$	$Hg_2^{2+}_{(aq)}$	$HgO_{(s)}$
n.o.(Hg)	0	+II	+I	+II
Domaine	D	A	C	B
Type	Exist.	Prédom.	Prédom.	Exist.



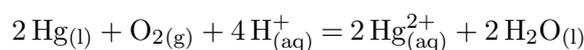
On prouve le caractère acide de  $Hg^{2+}$  par une équation :



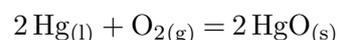
2) Le diagramme  $E - pH$  de l'eau a été tracé en pointillés. Le mercure métal est-il stable dans l'eau pure ? dans de l'eau « aérée » (c'est-à-dire avec de l'oxygène) ? Pour les situations instables, discutez de la nature des espèces créées en fonction des conditions du milieu, et écrire les équations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

---

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

à la frontière

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{c^{\circ 3}}{c_0} \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_e} \right)^2$$

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



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

---

**Réponse**

---

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

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

$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) - 0,12\text{pH}$$



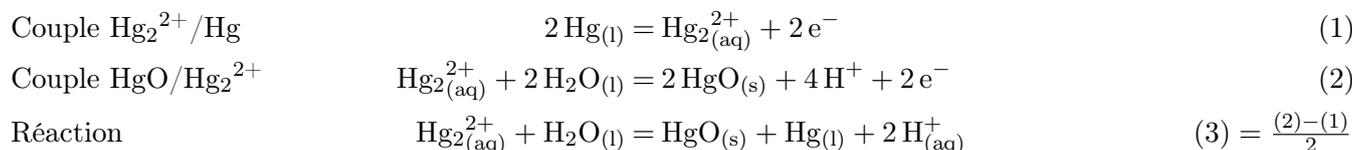
- 5) Écrire l'équation bilan de la réaction ayant lieu lorsque l'on augmente le pH d'une solution aqueuse contenant l'espèce C. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

---

**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.

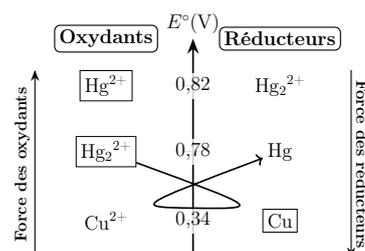
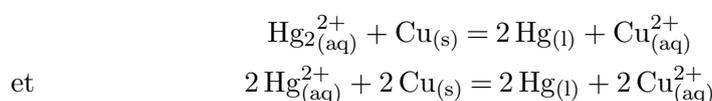
---

**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 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 :

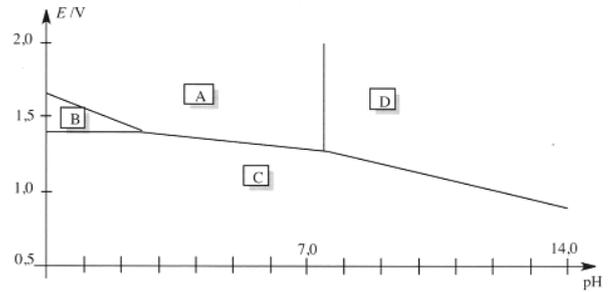




### III Eau de Javel

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

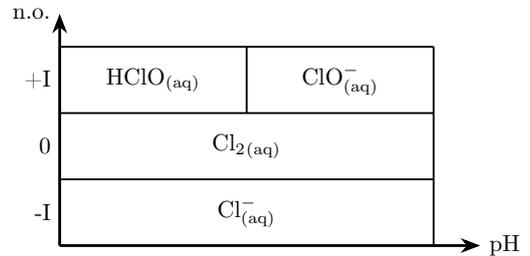


À 298 K et  $\text{pH} = 0$ ,  $E^\circ(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 1,60 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,39 \text{ V}$ .

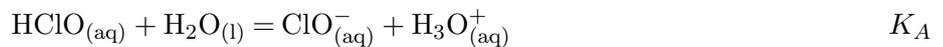
- 1) Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B, C et D.

#### 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  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .

#### Réponse

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

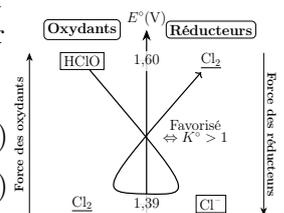
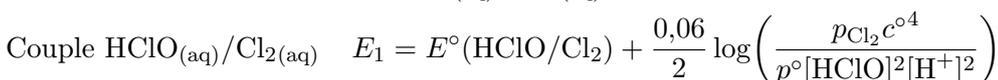
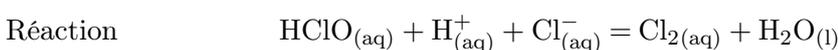
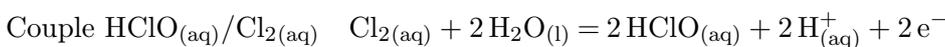
$$\boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_A} \Rightarrow \text{p}K_A = 7,25$$



- 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  $\text{pH}$ , 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.



$$\begin{aligned} \text{Couple } \text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})} \quad E_2 &= E_2^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{p^\circ [\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{Cl}_2}} \right) \\ E_1 = E_2 \Leftrightarrow \quad E_1^\circ - E_2^\circ &= \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{p_{\text{Cl}_2}^2 c^{\circ 6}}{p^{\circ 2} [\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2} \right) \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{K^2} \\ \Leftrightarrow \quad K &= 10^{\frac{1}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} \Rightarrow \underline{K^\circ = 10^{3,50}} \end{aligned}$$

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) 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 !

