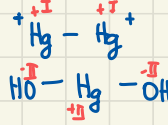


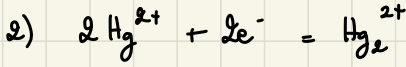
PARTIE 1 - LE MERCURE ET SES IONS EN SOL AQUEUSE

1)

espèce	no(Hg)
Hg(l)	0
Hg ²⁺	+II
Hg ₂ ²⁺	+I
Hg(OH) ₂	+II

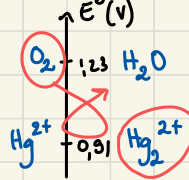
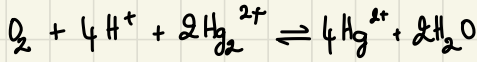


⚠ Ne pas écrire no(Hg₂²⁺) par exemple.
 on donne le no d'un élément
 pas d'une molécule ou autre.



3) On observe l'oxydation de Hg₂²⁺ en solution acide par O₂(g) car

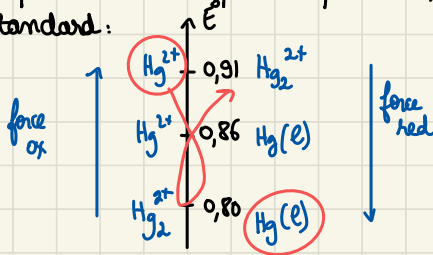
$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}$$



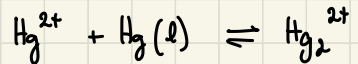
réaction favorable.

Nécessaire d'avoir pH petit car il faut de ions H⁺ disponibles.

4) Pour savoir quelle réaction peut se produire, regardons les couples disponibles et leur potentiel standard:



le meilleur oxydant réagit avec le meilleur réducteur:



c'est une réaction de médiamutation.

$$K^\circ > 1$$

5) Pour calculer la constante d'équilibre, on écrit les 2 relations de Nernst relatives aux deux couples et on égalise les potentiels à l'équilibre:

$$\begin{aligned}
 & 2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+} & E_1 = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} & K^\circ = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \\
 & 2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}(l) & E_2 = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}]
 \end{aligned}$$

$$E_1 = E_2 \quad (\Leftrightarrow) \quad E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} - E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,06 \log K^{\circ}$$

$$K^{\circ} = 10^{\frac{E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}}{0,06}}$$

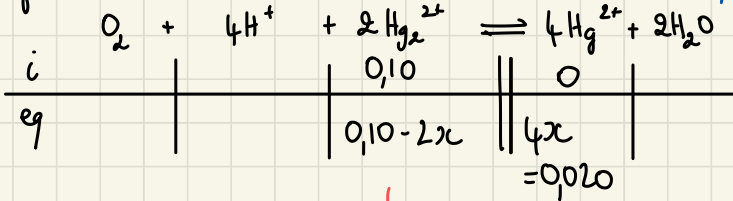
$$\text{AN : } K^{\circ} = 68,1$$

! Attention en utilisant $K^{\circ} = 10^{\frac{n_2 E_2^{\circ} - n_1 E_1^{\circ}}{0,06}}$:

$n_1, n_2 = n_b$ e⁻ échangés dans la réaction.

"Rapportée à 1 mole de Hg_2^{2+} " : $\neq [\text{Hg}_2^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$!
il faut juste prendre 1 pour coeff stœchiométrique devant Hg_2^{2+} .

6) On fait le tableau d'avancement en concentration :

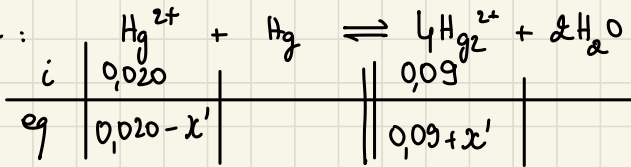


$\rightarrow 4x = 0,020 \Leftrightarrow x = \frac{0,020}{4} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\rightarrow 0,10 - 2x = 0,10 - 2 \times 0,005$

$[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7) De même :



Comme elle est quasi totale, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,020 - x' = \varepsilon$
 $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,09 + x' = 0,11 - \varepsilon$

$$\text{Or } K^{\circ} = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = \frac{0,11 - \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{0,11}{\varepsilon} - 1$$

$$\Leftrightarrow (K^{\circ} + 1)\varepsilon = 0,11 \text{ et } \varepsilon = \frac{0,11}{K^{\circ} + 1}$$

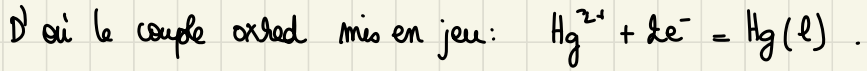
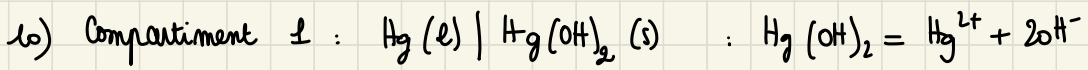
$$\text{AN : } \boxed{\varepsilon = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = [\text{Hg}_2^{2+}]$$

Si la réaction est totale, il se forme $0,09 + 0,020 = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

8) Erreur d'énoncé : on cherche le pourcentage de Hg_2^{2+} éliminé et non celui de Hg_2^{2+} :

$$\frac{0,020 - 0,006}{0,020} = 0,92 \text{ soit } \underline{92\%}$$

9) Jonction électrolytique



Potentiel : $E_1 = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}^{2+}]$ déjà de points si écrit.

On : $K_{S_1} = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 $(\Rightarrow) [\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_{S_1}}{[\text{OH}^-]^2}$

et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ d'où $[\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_{S_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2}$ et $E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{S_1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2} \right)$

et $E_1 = E^\circ_1 - 0,03 \text{ p}K_{S_1} + 0,06 \text{ p}K_e - 0,06 \text{ pH}$

AN : $E_1 = 0,93 - 0,06 \text{ pH}$

De même, $E_2 = E^\circ_2 - 0,03 \text{ p}K_{S_2} + 0,06 \text{ p}K_e - 0,06 \text{ pH}$

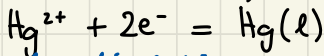
AN : $E_2 = -0,43 - 0,06 \text{ pH}$

11) Quelque soit le pH, $E_1 > E_2$, donc le pôle \oplus : 1 - Mercure
 pôle \ominus : 2 - Zinc

$e = E_1 - E_2 = 0,93 - (-0,43)$

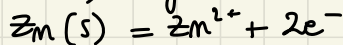
$e = 1,4 \text{ V}$ ok si vous comparez uniquement les E° .

12) Au pôle \oplus on a la cathode, et donc la réduction :

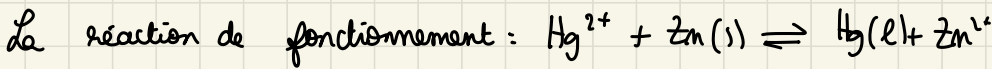


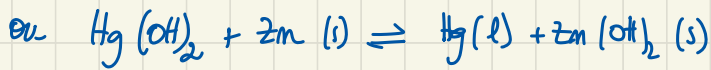
combiné avec la dissolution : $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2e^- = \text{Hg}(\ell) + 2\text{OH}^-$
 pas obligatoire à écrire

Au pôle \ominus , anode, oxydation :



avec la dissolution $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2e^-$





Les plus grosses erreurs dans cette partie sont de croire que le couple $\text{Hg}(l)/\text{Hg}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}$ seraient des couples oxyd.

13) On veut conférer à cette pile une autonomie de 10 A.h à 298 K.
Cela correspond à une circulation de charge de
 $Q = 2 \times 3600 \text{ C} = 7200 \text{ C}$

$$\text{ou } Q = n_{e^-} \cdot F \quad (\Rightarrow) \quad n_{e^-} = \frac{Q}{F}$$

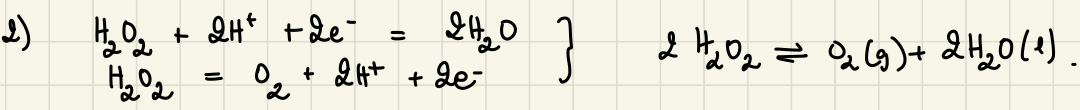
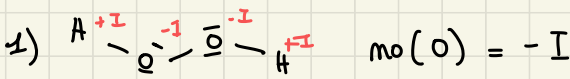
Pour 1 mole de Hg^{2+} (et donc de $\text{Hg}(\text{OH})_2$) consommée, 2 moles d' e^- sont échangées, donc il faut au minimum

$$n_{\text{Hg}(\text{OH})_2} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{Q}{2F}$$

ou $m = nM$, d'où $m_{\text{Hg}(\text{OH})_2} = \frac{QM}{2F}$

AN . $m_{\text{Hg}(\text{OH})_2} = 8,8 \text{ g}$

PARTIE 2 - ETUDE DU COMPLEXE DE CHROME CrO₄



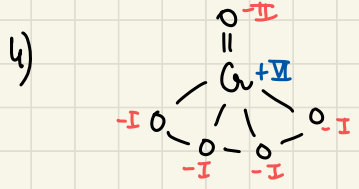
3) Même raisonnement que partie 1 question 5.

$$K^o = 10^{\frac{2(E^o_{H_2O_2/H_2O} - E^o_{O_2/H_2O_2})}{0,06}}$$

AN $K^o = 10^{36}$

cette réaction est très favorable thermodynamiquement, elle devrait être quasi-totale.

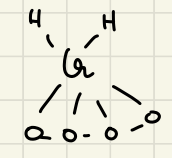
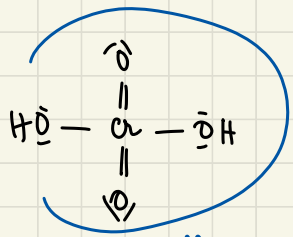
Remarque: l'eau oxygénée se conserve pourtant bien; cela veut probablement dire que sa vitesse doit être faible (blocage cinétique).



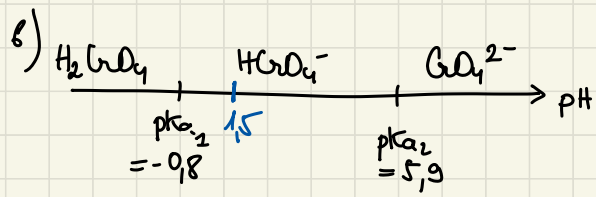
"laisse 6 liaisons"
→ $no(Cr) = \overline{VI}$.

Ne pas calculer en supposant $no(O) = -II$
Pas vrai ici.

5) 2 propositions possibles:



celle-ci est la réelle car les bases conjuguées formées sont stables.



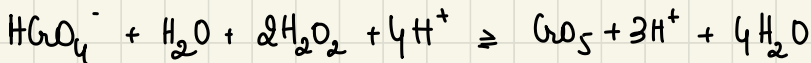
à pH = 1,5, c'est $HCrO_4^-$ qui prédomine.

7) On veut former CrO_5 à partir HCrO_4^- . Selon l'énoncé, il y a un couple oxid : $\text{CrO}_5/\text{HCrO}_4^-$:

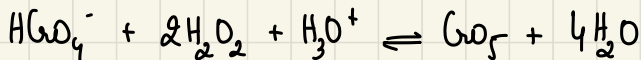


on a aussi le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $(\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}) \times 2$

En les combinant :



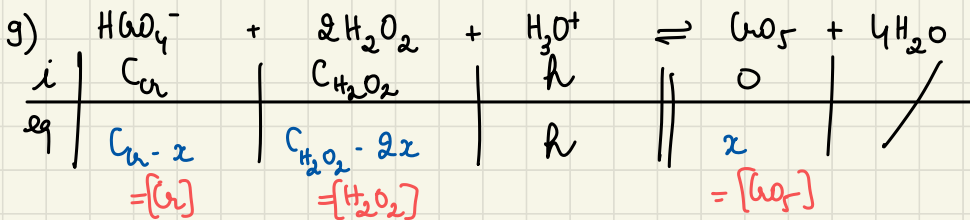
ou $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ d'où



$$\text{et } K^0 = \frac{(\text{H}_2\text{O})^4 (\text{CrO}_5)}{(\text{HCrO}_4^-) (\text{H}_2\text{O}_2)^2 (\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{[\text{CrO}_5]}{[\text{HCrO}_4^-] [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Ne peut pas être une A/B car H_2O_2 pas impliqué dans couple AB.

8) $A = \epsilon_{\text{CrO}_5} l [\text{CrO}_5]$ loi additive
longueur cuve en cm
coef d'absorption molaire de CrO_5



Le taux de conversion est $\tau = \frac{x}{C_{\text{Cr}}} = \frac{[\text{CrO}_5]}{C_{\text{Cr}}}$

si $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ augmente, on forme plus de produit (déplacement d'équilibre) (si HCrO_4^- en quantité suffisante)

si $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \rightarrow$, $x \rightarrow$ et $\tau \rightarrow$.

10) Selon la question 8, $A = \varepsilon_{\text{CO}_2} l [\text{CO}_2]$ or $[\text{CO}_2] = \tau C_a$

$$= \varepsilon_{\text{CO}_2} l \tau C_a$$

et selon l'énoncé, $A = \varepsilon^* l C_a$ d'où $\boxed{\varepsilon^* = \varepsilon_{\text{CO}_2} \tau}$

Quand $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ augmente, τ augmente jusqu'à atteindre au max 1 : tout le chrome est converti, la réaction est quasi-totale.

d'où $\lim_{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \rightarrow \infty} (\varepsilon^*) = \varepsilon_{\text{CO}_2}$ notée ε à partir de maintenant.

$$\boxed{\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\text{CO}_2} = \varepsilon}$$

En combinant les deux équations, $\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} \tau = \varepsilon_{\infty} \frac{x}{C_a} = \varepsilon_{\infty} \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{Cr}]}$

or selon tableau d'avancement

$$C_{\text{Cr}} - x = [\text{Cr}] \quad C_a = [\text{Cr}] + x = [\text{Cr}] + [\text{CO}_2]$$

On peut maintenant calculer $\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon^*}$ et retrouver l'expression demandée.

11) Selon le tableau d'avancement : $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2x$

$$= C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2\tau C_a$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty}} C_a \quad \text{car } \tau = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty}}$$

12) Nombreuses possibilités pour cette question.

$$K^0 = \frac{[\text{CO}_2]}{\underbrace{[\text{HCO}_3^-]}_{[\text{Cr}]} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 R}$$

en log : $\log K^0 = \log \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{Cr}]} - 2 \log [\text{H}_2\text{O}_2] - \log R$

$$\Leftrightarrow \log K^0 = \log \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon^*} - 2 \log [\text{H}_2\text{O}_2] + \text{pH}$$

$$\Rightarrow \boxed{\log \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon^*} = \log k^{\circ} + 2 \log [\text{H}_2\text{O}_2] - \text{pH}}$$

Donc l'équation de la courbe: $y = 2x + \log k^{\circ} - \text{pH}$.

* Si le pH diminue (H_3O^+ augmente), y augmente: courbe plus au-dessus courbe pointillée.

* Pente qui vaut ~ 2 confirme $\underline{2} \log [\text{H}_2\text{O}_2] = \log [\text{H}_2\text{O}_2]^2$

2 tenant de la stoechiométrie de la réaction.

$$* \log k^{\circ} = 5,74 - \log 0,02 \Rightarrow \boxed{k^{\circ} = 10^{7,4}}$$

$$\log k^{\circ} = 5,76 - \log 0,01 \Rightarrow \boxed{k^{\circ} = 10^{7,6}}$$