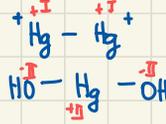


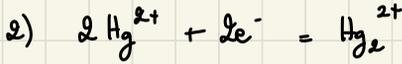
# PARTIE 1 - LE MERCURE ET SES IONS EN SOL AQUEUSE

1)

espèce	no(Hg)
Hg(l)	0
Hg <sup>2+</sup>	+II
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+I
Hg(OH) <sub>2</sub>	+II

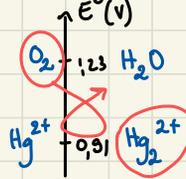
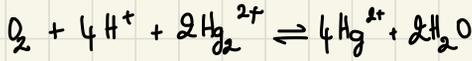


⚠ Ne pas écrire no(Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>) par exemple.  
 on donne le no d'un élément  
 pas d'une molécule ou autre.



3) On observe l'oxydation de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> en solution acide par O<sub>2</sub>(g) car

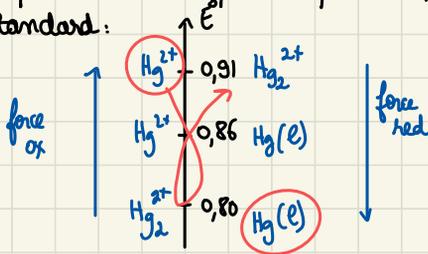
$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}$$



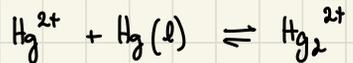
réaction favorable.

Nécessaire d'avoir pH petit car il faut de ions H<sup>+</sup> 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:

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

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

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

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

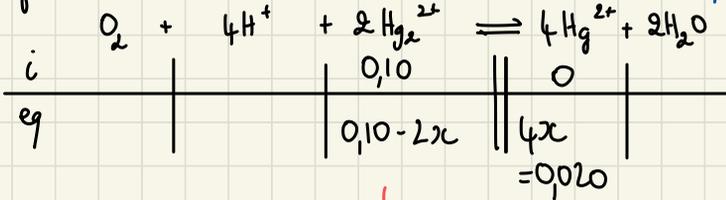
$$\text{AN : } K^{\circ} = 68,1$$

! 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<sup>-</sup> échangés dans la réaction.

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

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

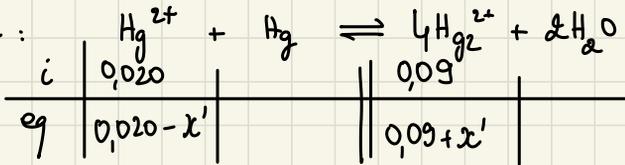


$\rightarrow 4x = 0,020 \Leftrightarrow x = \frac{0,020}{4} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

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

7) De même :



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

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

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

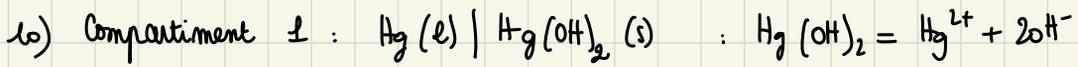
$$\text{AN : } \boxed{\varepsilon = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = [\text{Hg}_2^{2+}]$$

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  $\text{Hg}_2^{2+}$  éliminé et non celui de  $\text{Hg}_2^{2+}$  :

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

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 :  $K_{s1} = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$   
 $(\Rightarrow) [\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_{s1}}{[\text{OH}^-]^2}$

et  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  d'où  $[\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_{s1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2}$  et  $E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{K_{s1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2} \right)$

et  $E_1 = E^\circ_1 - 0,03 \text{ p}K_{s1} + 0,06 \text{ p}K_e - 0,06 \text{ pH}$

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

De même,  $E_2 = E^\circ_2 - 0,03 \text{ p}K_{s2} + 0,06 \text{ p}K_e - 0,06 \text{ pH}$

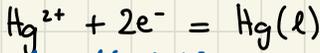
AN :  $E_2 = -0,43 - 0,06 \text{ pH}$

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

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

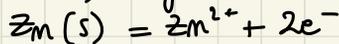
$e = 1,4 \text{ V}$  ok si vous comparez uniquement les  $E^\circ$ .

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



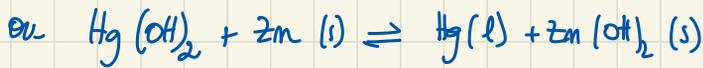
combiné avec la dissolution :  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2e^- = \text{Hg}(\ell) + 2\text{OH}^-$   
 pas obligatoire à écrire

Au pôle  $\ominus$ , anode, oxydation :



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

La réaction de fonctionnement :  $\text{Hg}^{2+} + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\ell) + \text{Zn}^{2+}$



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 298K.  
Cela correspond à une circulation de charge de  
 $Q = 2 \times 3600 \text{ C} = 7200 \text{ C}$

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

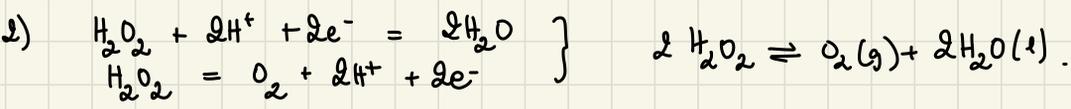
Pour 1 mole de  $\text{Hg}^{2+}$  (et donc de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ) consommée, 2 moles d' $e^-$  sont échangées, donc il faut au minimum

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

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 CrO<sub>4</sub>



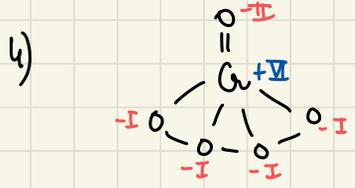
3) Même raisonnement que partie 1 question 5.

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

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

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

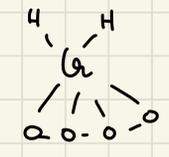
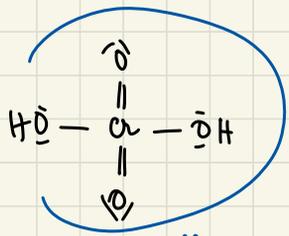
Remarque: l'eau oxygénée se conserve pourtant bien; cela veut probablement dire que sa vitesse doit être faible (blocage cinétique).



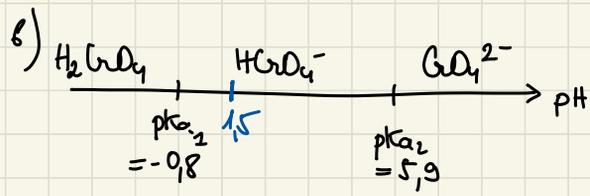
"laisse 6 liaisons"  
→  $no(Cr) = \text{FVI}$

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.



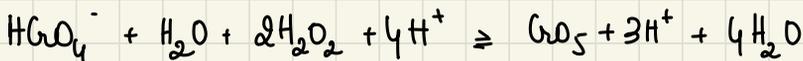
à pH = 1,5, c'est HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> qui prédomine.

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

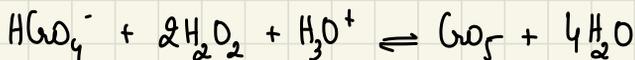


on a aussi le couple  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $(\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}) \times 2$

En les combinant :



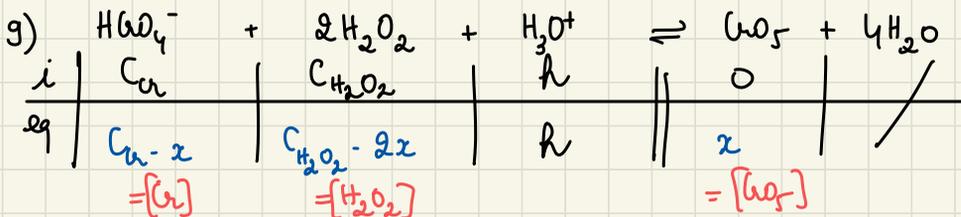
ou  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$  d'où



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

Ne peut pas être une A/B car  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{CrO}_5$*



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  $\text{HCrO}_4^-$  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,  $\tau$  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  $\varepsilon$  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 ( $\text{H}_3\text{O}^+$  augmente),  $y$  augmente: courbe pleine au-dessus courbe pointillée.

\* Pente qui vaut  $\sim 2$  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.

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

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