

# PCSI option PSI 2022/2023

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

### I) Les batteries lithium-ion

#### A : L'élément lithium

1) Dans la notation  ${}^7_3\text{Li}$ , le nombre  $Z = 3$  est le **numéro atomique**, donc le nombre de protons dans le noyau, et  $A = 7$  est le **nombre de masse**, donc le nombre total de nucléons (protons et neutrons). Par conséquent :

Un noyau  ${}^7_3\text{Li}$  contient  $Z = 3$  protons et  $N = A - Z = 4$  neutrons.

La valeur du nombre de masse  $A = 7$  permet d'estimer la masse molaire de cet isotope :

$$M({}^7_3\text{Li}) = (7,0 \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'énoncé signale que  ${}^7_3\text{Li}$  est l'isotope « le plus abondant » du lithium. Si c'était l'unique isotope, alors on pourrait affirmer :  $M(\text{Li}) = M({}^7_3\text{Li}) = (7,0 \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sinon, il faudrait calculer la masse molaire moyenne des différents isotopes, pondérée par leur abondance naturelle. L'énoncé ne fournit pas les données pour cela.

*Remarque :* en réalité,  ${}^7_3\text{Li}$  a une abondance de 92,4%, le reste étant l'isotope  ${}^6_3\text{Li}$ . La masse molaire du lithium vaut :  $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2) Le lithium a pour configuration électronique  $1s^2 2s^1$ . Il est donc situé dans la 1<sup>ère</sup> colonne du tableau périodique :

Le lithium est un métal alcalin.

3) Dans le modèle du cristal parfait, la masse volumique peut être calculée au niveau de la maille par :

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$$

Pour cela, on détermine :

- la population dans la maille CC :  $p = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  atomes de lithium par maille

- la relation entre le rayon de l'atome et le paramètre de maille  $a$  (arête du cube) ; comme il y a tangence entre atomes le long de la grande diagonale du cube on a :  $2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

D'où :

$$\rho = \frac{2M}{N_a a^3} = \frac{3\sqrt{3}M}{32N_a R^3} = 0,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

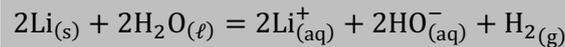
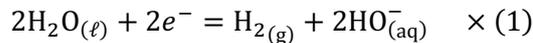
La masse volumique du lithium est de  $\rho = 0,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

4) Le lithium étant tout à gauche dans la classification, il est très peu électronégatif, ce qu'on peut lier au fait qu'il soit un bon réducteur : il cède facilement son **unique électron de valence** (électron de

l'orbitale atomique 2s) pour devenir l'ion  $\text{Li}^+$ .

L'ion courant du lithium est l'ion  $\text{Li}^+$ .

5) Tout d'abord, on constate que le lithium est bien moins dense que l'eau (sa densité est  $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = 0,54 < 1$ ). On en déduit qu'un morceau de lithium **flotte sur l'eau**. Au contact de l'eau, comme c'est un réducteur fort, il **réduit l'eau en dihydrogène**. On écrit l'équation de cette réaction :

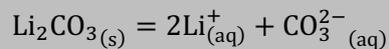


*Attention !* Il ne faut pas équilibrer avec  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  car il se retrouverait en tant que réactif. Or le lithium est introduit dans l'eau pure et non pas acide. On peut constater que la solution devient basique après cette réaction, ce qui montre bien que l'ion  $\text{HO}^-$  est un produit.

La réaction ci-dessus est rapide et exothermique. Comme le lithium flotte sur l'eau, elle se produit à la surface de contact entre le métal et l'eau, ce qui crée un échauffement localisé qui peut provoquer **l'inflammation du dihydrogène dans l'air**.

### B : Obtention du lithium

6) Le carbonate de lithium est un solide ionique contenant les ions  $\text{Li}^+$  et carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . L'équation de dissolution dans l'eau, de constante d'équilibre  $K_s$ , est donc :



L'énoncé fournit la solubilité en masse à 20°C. On en déduit la solubilité en quantité de matière :

$$s = \frac{s_m}{M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} = 0,177 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour déterminer la valeur de  $K_s$ , on applique la loi de Guldberg et Waage à une situation d'équilibre, c'est-à-dire à une solution **saturée** de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dans l'eau pure.

Pour connaître la concentration des ions à l'équilibre, on fait un bilan de matière de la réaction de dissolution et on trouve :  $[\text{Li}^+]_{\text{eq}} = 2s$  et  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = s$ .

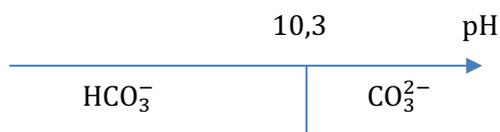
Par conséquent :

$$K_s = Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{Li}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{(c^\circ)^3} = \frac{s(2s)^2}{(c^\circ)^3} = 4 \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^3 = 0,022$$

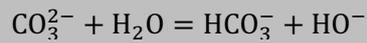
Le produit de solubilité à 20°C de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vaut :  $K_s = 0,022$ .

**Attention !** Il faut convertir la solubilité en masse en **solubilité en quantité de matière**. D'une part car le bilan de matière de la dissolution n'aurait aucun sens en masse, d'autre part car l'activité d'un soluté s'exprime avec la concentration en quantité de matière et pas en masse...

7) Diagramme de prédominance :



Après la dissolution, l'ion carbonate peut réagir avec l'eau selon :



La réaction ci-dessus peut s'obtenir en soustrayant la réaction de constante  $K_a$  ( $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ ) à l'autoprotolyse de l'eau de constante  $K_e$  ( $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$ ), donc :

$$K^\circ = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-3,7}$$

Cette réaction a un avancement volumique  $x$  a priori très faible car  $K^\circ \ll 1$ . Si on la néglige, c'est qu'on considère que la concentration des ions carbonate issus de l'équilibre de dissolution reste quasiment égale à  $[\text{CO}_3^{2-}] = s = 0,177 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour **vérifier l'hypothèse**, on calcule  $x$  par la loi de Guldberg et Waage. Le bilan de matière donne  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-] = x$ , donc :

$$K^\circ = \frac{x^2}{s c^\circ}$$

... et on trouve :  $x = \sqrt{s K^\circ c^\circ} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On a bien :  $x \ll s$ . L'hypothèse est validée. On avait donc bien raison de négliger la basicité de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  dans la dissolution du carbonate de lithium.

La concentration des ions  $\text{HO}^-$  étant connue, celle des ions  $\text{H}^+$  également car  $[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^\circ)^2$ . On trouve donc directement le pH :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]} c^\circ\right) = -\log\left(\frac{K_e}{x} c^\circ\right) = 11,8$$

Une solution saturée de carbonate de lithium a un pH égal à 11,8.

Cette valeur est bien cohérente avec le diagramme de prédominance et le fait que la transformation de  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{HCO}_3^-$  soit négligeable. On a bien :  $[\text{HCO}_3^-] \ll [\text{CO}_3^{2-}]$ .

**8)** On constate que la solubilité  $s$  baisse quand la température augmente. C'est donc aussi le cas pour la constante d'équilibre  $K_s = 4 \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^3$ . Une réaction dont la constante d'équilibre diminue quand la température augmente est exothermique.

La dissolution du carbonate de lithium dans l'eau est exothermique.

**9)** On calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution dans la situation initiale et on le compare à  $K_s = 0,022$  :

$$Q_0 = \frac{C_0 (C_0)^2}{(c^\circ)^3} = 1$$

Donc  $Q_0 > K_s$  : la réaction de dissolution doit donc se produire dans le sens indirect, c'est-à-dire qu'**un précipité va se former**.

L'énoncé demande si cette précipitation sera quantitative... On va donc faire l'hypothèse qu'elle l'est, puis valider ou infirmer l'hypothèse.

Pour cela, on fait le bilan de matière de la réaction de précipitation :

	Li <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
apporté	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	absent
<b>bilan SI QUANTITATIVE</b>	ε (traces) (réactif limitant)	$\frac{C_0}{2}$	présent

(bilan en concentration, le volume  $V$  étant constant)

On sait qu'aucune rupture d'équilibre n'est possible car le réactif limitant est un soluté. On peut donc appliquer la loi de Guldberg et Waage à la réaction de dissolution dans l'état final :

$$K_s = \frac{\left(\frac{C_0}{2}\right) \epsilon^2}{(c^o)^3}$$

On en déduit la valeur de la concentration résiduelle supposée de Li<sup>+</sup> :

$$\epsilon = \sqrt{\frac{K_s}{\frac{C_0}{2}} (c^o)^3} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion : **on n'a pas**  $\epsilon \ll C_0$ . La concentration résiduelle de Li<sup>+</sup> représenterait plus de 20% de la concentration initiale. **L'hypothèse est donc invalidée.**

La formation du précipité n'est pas quantitative.

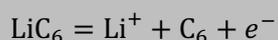
*Remarque :* La détermination de l'état final nécessiterait de résoudre une équation plus complexe (du troisième degré...), ce qui n'était pas demandé. On pourrait le faire par une méthode numérique.

### C : Accumulateur lithium-ion

**10)** Le graphite est un cristal **macrocovalent**. Il est constitué de feuillets plans séparés par des **liaisons de Van der Waals**. Ainsi, ces feuillets sont assez éloignés les uns des autres pour permettre à des ions de petite taille comme les ions Li<sup>+</sup> de circuler entre eux.

La conductivité électronique du graphite est dû à la nature de la liaison covalente dans les feuillets hexagonaux, qui conduit à la présence d'un **nuage d'électrons pi délocalisés** sur tout le feuillet.

**11)** La formule LiC<sub>6</sub> représente le lithium neutre ( $n. o. (\text{Li}) = 0$ ) inséré dans le graphite. Lorsque le lithium cède un électron, les ions Li<sup>+</sup> se désinsèrent et peuvent alors circuler entre les feuillets et quitter l'électrode. La demi-équation électronique est donc :



**12)** D'après la formule brute LiC<sub>6</sub>, il y a un atome Li pour 6 atomes C.

Or dans  $m = 1 \text{ g}$  de carbone, il y a  $N_C = \frac{m}{M_C} \times N_a$  atomes de carbone. D'où le nombre d'atomes de lithium :

$$N_{\text{Li}} = \frac{m N_a}{6 M_C} = 8,4 \cdot 10^{21} \text{ atomes Li par gramme de graphite.}$$

On peut donc insérer  $8,4 \cdot 10^{24}$  atomes Li dans 1 **kg** de graphite. Lorsque l'électrode se déchargera, chaque atome Li libérera un électron. On multiplie donc ce nombre d'atomes par la charge d'un électron  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  et on conclut :

La pile peut délivrer une charge de  $Q = 1,34 \cdot 10^6 \text{ C}$  par kg de graphite.

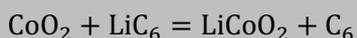
La capacité des piles est couramment exprimée en A·h plutôt qu'en coulombs. Pour convertir, on rappelle que  $1 \text{ A} = 1 \text{ C}\cdot\text{s}^{-1}$  et on en déduit :  $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ C}$ . Ainsi :

La pile peut délivrer une charge de  $Q = 373 \text{ A}\cdot\text{h}$  par kg de graphite.

13) Le nombre d'oxydation du cobalt vaut +IV dans  $\text{CoO}_2$  et +III dans  $\text{LiCoO}_2$ . Ces deux espèces forment donc un couple Oxydant/Réducteur de l'élément cobalt, de demi-équation :



14) Comme indiqué dans le schéma de fonctionnement en décharge, les électrons sont libérés dans le circuit extérieur à la borne de gauche, où se produit la demi-équation de la question 11) dans le sens direct et sont captés à la borne de droite, où se produit la demi-équation de la question 13) dans le sens indirect. La réaction de fonctionnement de la pile est donc, dans le sens direct :



15) La pile doit délivrer  $I = 10 \text{ A}$  pendant  $t = 1 \text{ h}$ , c'est-à-dire qu'elle doit débiter la charge totale :

$$q = I \times t = 21 \cdot 10^3 \text{ C}$$

On a vu à la question 13) qu'1 kg de graphite chargé de lithium pouvait débiter  $1,34 \cdot 10^6 \text{ C}$ . Pour délivrer  $q = 21 \cdot 10^3 \text{ C}$ , il faut donc une masse :

$$m_0 = \frac{21 \cdot 10^3}{1,34 \cdot 10^6} = 15,7 \text{ g de graphite.}$$

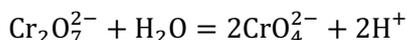
## II) Traitement d'effluents

### A : Déchromation

1) Dans toutes les espèces mentionnées,  $n. o. (\text{O}) = -\text{II}$  et  $n. o. (\text{H}) = +\text{I}$ . Sachant que la somme des nombres d'oxydation des éléments est égal à la charge de chaque espèce, on en déduit le  $n. o.$  du chrome :

$n. o. (\text{Cr})$	espèces
+VI	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; $\text{CrO}_4^{2-}$
+III	$\text{Cr}^{3+}$ ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$
+II	$\text{Cr}^{2+}$
0	Cr

2) On peut faire apparaître un échange de  $\text{H}^+$  par l'équation :



Cette équation montre que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  est un couple acido-basique dont  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est l'acide (donneur de protons) et  $\text{CrO}_4^{2-}$  est la base (accepteur de protons).

3) On place les espèces par  $n. o.$  croissant des potentiels les plus bas aux plus élevés. Pour les  $n. o.$  identiques, les espèces sont séparées d'une frontière verticale :

Pour le  $n. o.$  +VI, l'acide  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  prédomine aux bas pH et la base  $\text{CrO}_4^{2-}$  aux pH élevés.

Pour le  $n. o.$  +III, on écrit :  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$  pour montrer que  $\text{Cr}^{3+}$  est l'acide et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  la base dans le couple  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  et on raisonne de même.

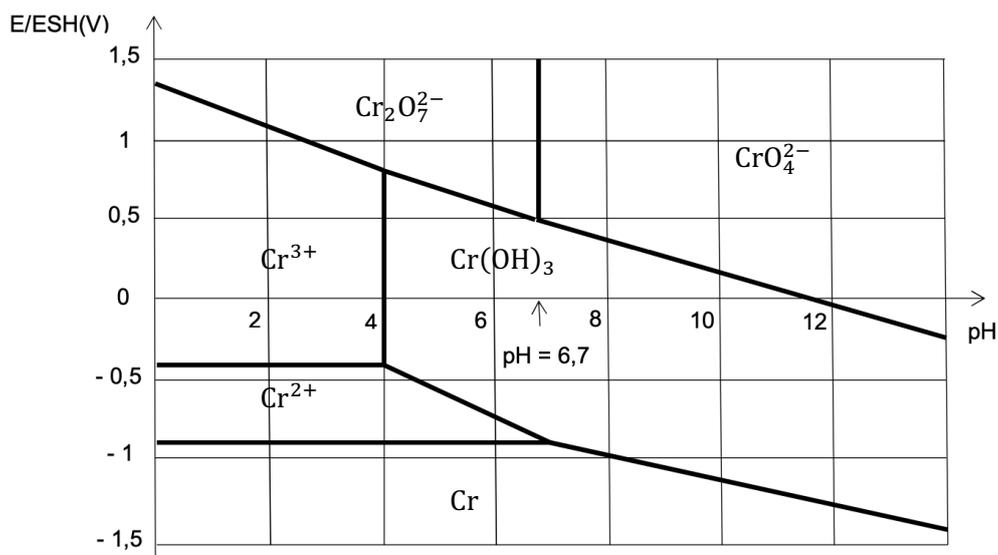


Figure 1 - Diagramme E-pH du chrome

4) À partir d'une solution limpide d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ , en augmentant progressivement le pH par ajout d'une base, on rencontre la frontière d'existence du précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  à  $\text{pH} = 4,0$ .

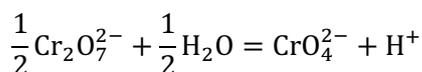
Le pH de début de précipitation de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  est :  $\text{pH} = 4,0$ .

Lorsque ce précipité apparaît,  $[\text{Cr}^{3+}] = C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , puisqu'on est à la frontière d'existence et  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La relation de Guldberg et Waage devient applicable, donc :

$$K_s = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{fr} [\text{HO}^-]_{fr}^3}{(c^o)^3} = \frac{C_{tra} K_e^3 (c^o)^2}{[\text{H}^+]_{fr}^3} = 10^{-31}$$

Le produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  vaut :  $K_s = 10^{-31}$ .

5) On écrit la réaction ayant pour constante d'équilibre  $K_a$ . C'est la réaction écrite à la question 2, mais en divisant les nombres stœchiométriques par 2 afin d'avoir  $\nu_{\text{H}^+} = +1$  comme la définition de  $K_a$ , rappelée dans l'énoncé, l'exige :



D'après la loi de Guldberg et Waage, lorsque l'équilibre est réalisé, on a :

$$K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{\sqrt{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}](c^o)^2}}$$

Afin de déterminer la valeur de  $K_a$ , on se place à la frontière de prédominance entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , pour laquelle on lit :  $\text{pH}_{fr} = 6,7$ . Cette frontière est définie par la **convention « égalité en atomes »**, c'est-à-dire qu'en tout point de cette frontière, on peut écrire :  $[\text{CrO}_4^{2-}]_{fr} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{fr}$ .

Par ailleurs, en tout point de cette frontière, la solution est limpide et les solutés  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{2+}$  sont en concentration négligeable. On peut donc écrire :  $[\text{CrO}_4^{2-}]_{fr} + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{fr} \approx C_{tra} = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

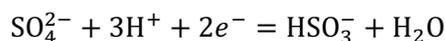
Finalement, on en déduit qu'à la frontière :  $2[\text{CrO}_4^{2-}]_{fr} = C_{tra}$ . Les concentrations des solutés valent donc :  $[\text{CrO}_4^{2-}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{2}$  et  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{4}$ . On injecte ces relations dans l'expression de  $K_a$  et on en tire :

$$K_a = 10^{-\text{pH}_{fr}} \sqrt{\frac{C_{tra}}{c^o}}$$

Application numérique :

La constante d'acidité du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  vaut :  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-8}$

6) On écrit la demi-équation électronique du couple :



**N.B.** Il est indispensable d'équilibrer cette demi-équation avec  $\text{H}^+$  et non pas  $\text{HO}^-$ , afin de pouvoir utiliser, dans la loi de Nernst, la valeur du potentiel standard  $E^\circ$  (« à  $\text{pH}=0$  ») fournie dans l'énoncé.

On en déduit le potentiel d'équilibre par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^3}{[\text{HSO}_3^-](c^\circ)^3} \right)$$

À la frontière de prédominance,  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_3^-]$  donc :

$$E_{fr} = E^\circ - \frac{3}{2} e^\circ \cdot \text{pH}$$

On trace le segment correspondant sur le diagramme potentiel pH :

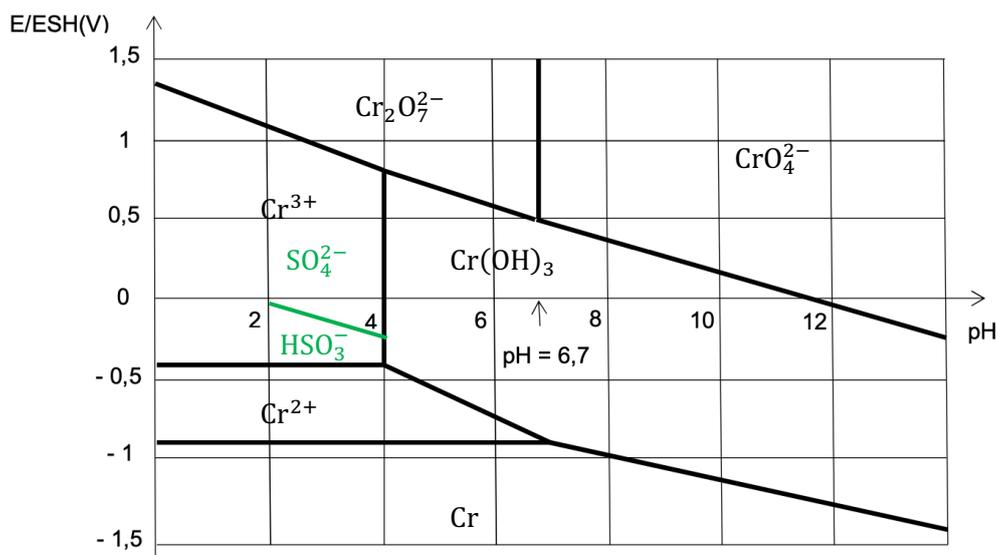
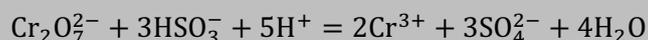
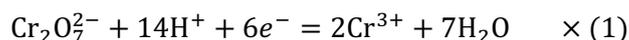


Figure 1 - Diagramme E-pH du chrome

7) On constate que **les domaines de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{HSO}_3^-$  sont disjoints** à  $\text{pH} = 3,0$ . Les deux espèces réagissent donc ensemble :  $\text{HSO}_3^-$  est oxydé en  $\text{SO}_4^{2-}$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est réduit en  $\text{Cr}^{3+}$  (car  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}$  ne sont pas compatibles avec  $\text{SO}_4^{2-}$ ).



8) En faisant l'hypothèse que la réaction précédente est quantitative, un bilan de matière donne :

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HSO}_3^-$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$
apporté	0,050	0,250	0	0
bilan <b>SI QUANTITATIVE</b>	traces (réactif limitant)	0,100	0,100	0,150

(concentrations en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Remarques :

- les concentrations apportées en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{HSO}_3^-$  sont respectivement  $\frac{c_0}{2}$  et  $\frac{c_1}{2}$  car on a mélangé des volumes égaux des deux solutions mère ;
- les ions  $\text{H}^+$  ne sont pas pris en compte dans le bilan car leur concentration est maintenue constante et égale à  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  par le tampon.

Il faut calculer la concentration résiduelle  $\epsilon$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et vérifier qu'elle est négligeable pour valider l'hypothèse.

Pour cela, on utilise l'unicité du potentiel à l'équilibre.

Avec  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$ , on calcule :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^3}{[\text{HSO}_3^-](c^\circ)^3} \right) = -0,09 \text{ V}$$

Avec  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  on exprime :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^\circ}{6} \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2(c^\circ)^{13}} \right) = -0,09 \text{ V}$$

Le potentiel standard  $E^{\circ'}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  n'est pas fourni, mais on sait qu'on peut en lire une valeur approchée (ce qui est suffisant pour cette question), à l'ordonnée à l'origine de la frontière de prédominance de ce couple, soit  $E^{\circ'} \approx 1,3\text{V}$

On peut donc maintenant calculer :

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2(c^\circ)^{13}} = 10^{(-0,09-1,3) \times \frac{6}{0,06}} = 10^{-139}$$

Finalement :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,01 \times \frac{10^{-139}}{10^{-3 \times 14}} = 1,0 \cdot 10^{-99} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette valeur est bien absolument infime devant toutes les autres concentrations ! **L'hypothèse d'une réaction quantitative est validée.** Cette méthode de destruction de chrome VI est extrêmement efficace, à supposer qu'elle soit suffisamment rapide.

## B : Décyanuration

9) D'après la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-](c^\circ)^2}{[\text{Cl}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

À la frontière de prédominance entre les espèces  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , on a :  $[\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-]$ , d'où l'équation de cette frontière :

$$E_{fr} = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{K_e^2(c^\circ)^2} \right) = (E^\circ + e^\circ \cdot \text{p}K_e) - 0,06 \text{ pH}$$

Ainsi, en prolongeant cette frontière jusqu'à  $\text{pH} = 0$  pour lire son ordonnée à l'origine, on trouve :

$$1,64 \text{ V} = E^\circ + e^\circ \cdot \text{p}K_e$$

Donc :  $E^\circ = 1,64 - 14e^\circ = 0,80 \text{ V}$

On trouve :  $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ .

10) D'après la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{CNO}^-](c^\circ)^2}{[\text{CN}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

Or, à l'équilibre de (R), la loi de Guldberg et Waage permet d'écrire :

$$K^\circ = \frac{[\text{CNO}^-][\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-][\text{ClO}^-]}$$

Donc :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^\circ}{2} \log \left( K^\circ \frac{[\text{ClO}^-](c^\circ)^2}{[\text{Cl}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

Comme il y a **unicité du potentiel à l'équilibre**, on peut égaler cette relation à celle de la question précédente :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-](c^\circ)^2}{[\text{Cl}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

On en déduit :

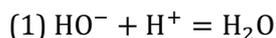
$$E^\circ = E^{\circ'} + \frac{e^\circ}{2} \log K^\circ$$

Par conséquent :

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{e^\circ}{2} \log K^\circ = -0,68 \text{ V}$$

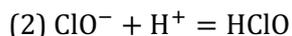
11) L'eau de Javel est un mélange basique équimolaire de  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

En ajoutant de l'acide, on consomme tout d'abord les ions  $\text{HO}^-$  selon :



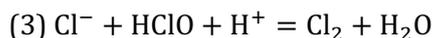
Cela a pour effet de faire baisser le pH. On se déplace donc vers la gauche sur la frontière  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ .

Lorsqu'on s'approche de  $\text{pH} = 7,5$ , on voit que  $\text{ClO}^-$  va cesser de prédominer au profit de  $\text{HClO}$ , ce qui signifie que l'acide qu'on apporte réalise la réaction acido-basique :



Quand quasiment tout  $\text{ClO}^-$  est transformé en  $\text{HClO}$ , on se déplace maintenant sur la frontière  $\text{HClO}/\text{Cl}^-$  et le pH continue à diminuer.

Lorsque le pH est suffisamment faible, on voit que les domaines de prédominance de  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}^-$  deviennent disjoints, puisqu'apparaît entre eux le domaine de stabilité de  $\text{Cl}_2$ . Il va donc se produire une réaction de **médiamutation** quantitative :



Cette réaction doit absolument être évitée car elle produit du dichlore, qui est un gaz très peu soluble dans l'eau et **hautement toxique** !