

## Corrigé exercice 23

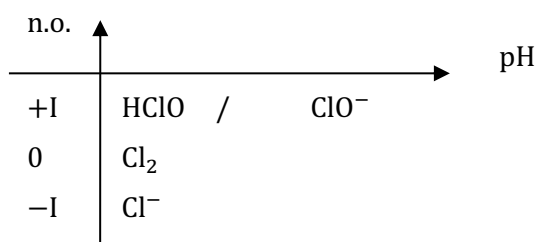
### LECTURE DU DIAGRAMME $E = f(\text{pH})$ DE L'ÉLÉMENT CHLORE

**N.B.** Toutes les espèces dans cet exercice sont des espèces dissoutes, on omettra l'indice (aq). Toutes les frontières sont donc des frontières de **prédominance**.

En tout point, on peut appliquer :  $2[\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-] = C_{tra}$ .

Attention à ne pas confondre le dichlore gazeux  $\text{Cl}_{2(g)}$  avec le dichlore dissous  $\text{Cl}_{2(aq)}$  ; dans cet exercice, on ne parle que du dichlore dissous, sauf à la question 7.

1) On détermine le nombre d'oxydation du chlore dans les quatre espèces apparaissant dans le diagramme et on détermine que le couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  est un couple acido-basique de Brønsted :



Le domaine C, aux potentiels les plus bas, est donc attribué au réducteur  $\text{Cl}^-$ .

Les domaines A et D, aux potentiels les plus élevés et séparés d'une frontière verticale, sont attribués respectivement à  $\text{HClO}$  et à sa base conjuguée  $\text{ClO}^-$ .

$\text{Cl}_2$ , de n.o. intermédiaire, est situé dans un domaine de potentiel entre A et C : c'est le domaine B.

A : HClO  
B : Cl<sub>2</sub>  
C : Cl<sup>-</sup>  
D : ClO<sup>-</sup>

2) On utilise l'ordonnée à l'origine des frontières 1 et 2, les valeurs étant clairement indiquées sur le diagramme fourni.

Frontière A/B à pH = 0 :

Couple  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  :  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Potentiel d'équilibre :  $E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2] (c^\circ)^3}$

À pH=0, on prend  $[\text{H}^+] \approx 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

À la frontière  $[\text{HClO}]_{fr} = 2[\text{Cl}_2]_{fr}$  (convention « égalité en atomes ») et  $[\text{HClO}]_{fr} + 2[\text{Cl}_2]_{fr} = C_{tra}$

(autres espèces négligeables), donc  $[\text{HClO}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{2}$  et  $[\text{Cl}_2]_{fr} = \frac{C_{tra}}{4}$ .

Donc  $E_{fr}(\text{pH} = 0) = 1,56 \text{ V} = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ}$

$$E^\circ_1 = (1,56 \text{ V}) - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} = 1,59 \text{ V}$$

Frontière B/C à pH = 0 :

Couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  :  $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$

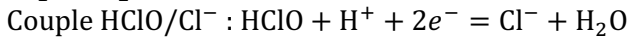
Potentiel d'équilibre :  $E = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2] c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2}$

À la frontière  $2[\text{Cl}_2]_{fr} = [\text{Cl}^-]_{fr}$  (convention « égalité en atomes ») et  $2[\text{Cl}_2]_{fr} + [\text{Cl}^-]_{fr} = C_{tra}$  (autres espèces négligeables), donc  $[\text{Cl}^-]_{fr} = \frac{C_{tra}}{2}$  et  $[\text{Cl}_2]_{fr} = \frac{C_{tra}}{4}$ .

Donc  $E_{fr} = 1,42 \text{ V} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{c^\circ}{C_{tra}} = E^\circ_2 - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ}$  (valable à tout pH, frontière horizontale)

$$E^\circ_2 = (1,42 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} = 1,39 \text{ V}$$

Pour déterminer  $E^\circ_3$ , on pourrait utiliser l'ordonnée à l'origine de la frontière 3, mais comme cette frontière ne figure pas sur le diagramme, sa lecture serait imprécise. Il est plus judicieux de combiner  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ .



Potentiel d'équilibre :  $E = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]c^\circ}$

Par unicité du potentiel, on peut alors égaler les trois expressions du potentiel dont on dispose :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2](c^\circ)^3} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]c^\circ}$$

En additionnant les deux premières, on retrouve le terme sous le logarithme de la troisième, ce qui donne :

$$\begin{aligned} 2E &= E^\circ_1 + E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]^2(c^\circ)^2} = E^\circ_1 + E^\circ_2 + e^\circ \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]c^\circ} \\ &= 2E^\circ_3 + e^\circ \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]c^\circ} \end{aligned}$$

On a donc établi :  $E^\circ_1 + E^\circ_2 = 2E^\circ_3$ , d'où :

$$E^\circ_3 = \frac{E^\circ_1 + E^\circ_2}{2} = 1,49 \text{ V}$$

3) Il s'agit d'un couple acido-basique de Brønsted, caractérisé par sa constante d'acidité  $K_a$  :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]c^\circ}$$

À la frontière de prédominance entre A et D (frontière verticale 5), on a  $[\text{HClO}]_{fr} = [\text{ClO}^-]_{fr}$  donc

$K_a = \frac{[\text{H}^+]_{fr}}{c^\circ}$ . On lit donc :

$$\text{p}K_a = \text{pH}_{fr5} = 7,5$$

4) Pour la frontière 1, on reprend l'équation correspondant à HClO/Cl<sub>2</sub> établie à la question 2, la concentration de H<sup>+</sup> n'étant maintenant plus fixée :

$$E_{fr1} = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^2 = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} - e^\circ \text{pH}$$

La pente de la frontière 1 est de -0,06 V/unité de pH

Pour la frontière 3, on reprend l'équation correspondant à HClO/Cl<sup>-</sup> établie à la question 2, la concentration de H<sup>+</sup> n'étant maintenant plus fixée :

$$E_{fr3} = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} = E^\circ_3 - \frac{e^\circ}{2} \text{pH}$$

La pente de la frontière 3 est de -0,03 V/unité de pH

Pour la frontière 4, le couple est ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>, de demi-équation  $\text{ClO}^- + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ , la loi de Nernst donne  $E = E^\circ_4 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-](c^\circ)^2}$ . À la frontière,  $[\text{ClO}^-]_{fr} = [\text{Cl}^-]_{fr}$ , donc :

$$E_{fr4} = E^\circ_4 + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^2 = E^\circ_4 - e^\circ \text{pH}$$

La pente de la frontière 4 est de -0,06 V/unité de pH

5)  $B = A + C$  est la réaction de **dismutation** du dichlore en milieu acide. On l'obtient en soustrayant les demi-équations de Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> et de HClO/Cl<sub>2</sub> et en divisant par 2 pour simplification :



D'après le diagramme, cette réaction est peu avancée pour  $\text{pH} < 2,0$ , car  $\text{Cl}_2$  a un domaine de stabilité. En revanche, aux  $\text{pH}$  plus élevés,  $\text{Cl}_2$  se dismute quasi-totalement en solution aqueuse.

La constante d'équilibre a pour expression :

$$K^\circ = \frac{[\text{HClO}][\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{[\text{Cl}_2](c^\circ)^2}$$

On la calcule en écrivant l'unicité du potentiel pour les deux couples mis en jeu pour l'établir :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2](c^\circ)^3} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2}$$

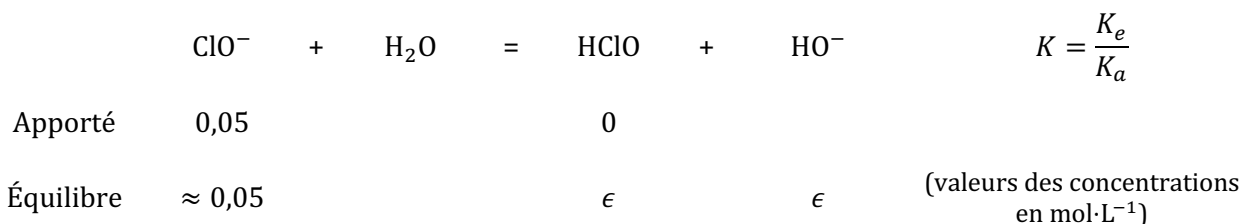
$$\frac{e^\circ}{2} \log(K^\circ)^2 = E^\circ_2 - E^\circ_1$$

$$K^\circ = 10^{\frac{E^\circ_2 - E^\circ_1}{e^\circ}} = 10^{-3,3} = 4,6 \cdot 10^{-4}$$

Cette valeur  $K^\circ \ll 1$  traduit la stabilité de  $\text{Cl}_2$  au  $\text{pH}$  standard ( $\text{pH} = 0$ ).

6) L'eau de javel contient des concentrations apportées égales de  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , telles que leur somme est égale à  $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Donc  $C_{\text{ClO}^-} = C_{\text{Cl}^-} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Or  $\text{ClO}^-$  est une base faible. Quand on l'introduit dans l'eau, elle réagit de manière peu avancée selon :



On trouve à l'équilibre :

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{\epsilon^2}{0,05}$$

Donc la concentration d'équilibre de  $\text{HO}^-$  vaut :

$$[\text{HO}^-] = \epsilon \cdot c^\circ = c^\circ \cdot \sqrt{\frac{0,05K_e}{K_a}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien très faible devant 0,05, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une réaction peu avancée.

On en déduit  $[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^\circ)^2 = 8,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} = 10,1$ .

L'eau de javel a un  $\text{pH}$  de 10,1.

On se trouve sur la frontière de prédominance 4, à  $\text{pH} = 10,1$  ; on lit sur le diagramme un potentiel d'équilibre  $E = 1,11 \text{ V}$ .

Ce résultat peut se retrouver par le calcul, mais comme on n'a pas calculé  $E^\circ_4$ , on peut par exemple utiliser  $E = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]c^\circ} = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{\epsilon[\text{H}^+]}{c_{\text{Cl}^-}} = 1,11 \text{ V}$ .

L'eau de javel a un potentiel de 1,11 V.

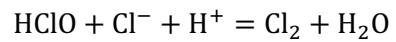
L'eau de javel possède donc un potentiel élevé ; c'est une solution **très oxydante** car elle contient l'ion **hypochlorite**  $\text{ClO}^-$  en concentration élevée.

Elle ne contient que des traces de dichlore, qui n'est pas stable dans ces conditions.

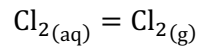
7) Lors d'un excès d'acide fort, il se produirait la réaction quasi-totale  $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HClO}$ , puis le

pH diminuerait fortement, jusqu'à des valeurs de 1, voire 0...

Dans ces conditions, HClO et Cl<sup>-</sup> sont dans des domaines disjoints et ils réagiraient selon une médiarmutation quasi-totale produisant du dichlore (inverse de la réaction de la question 5) :



Cela produirait donc des concentrations élevées de dichlore. Or cette molécule étant peu soluble dans l'eau et le dichlore étant gazeux dans les conditions normales, une grande quantité de gaz serait libérée dans l'atmosphère selon :



Le dichlore est un gaz **très toxique et suffocant**, il faut donc absolument éviter ce dégagement et ne jamais acidifier de l'eau de javel !

8) On reporte le point (pH = 10,1 ; E = 1,11 V) sur le diagramme potentiel-pH du fer (voir document). On se trouve dans le domaine de stabilité de l'hydroxyde ferrique Fe(OH)<sub>3</sub>.

On s'attend donc à l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup> selon :

