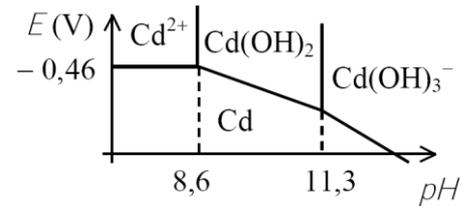


1

a) On écrit la demi-réaction rédox : $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$. On utilise la relation de Nernst pour le couple Cd^{2+}/Cd :
 $-0,46 = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cd}^{2+}])$. Et sur la frontière entre ces deux espèces (l'une solide et l'autre dissoute), quasiment tout le cadmium est sous forme Cd^{2+} , d'où $-0,46 = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0,06}{2} \log(10^{-2})$. Il vient $\boxed{E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}}$.



b) La frontière de pH entre Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est à $\text{pH} = 8,6$. Or, le produit de solubilité K_s est la constante de la réaction de mise en solution de l'hydroxyde : $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{HO}^-$. Or, sur la frontière entre le solide $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et le soluté Cd^{2+} , on est à la limite d'apparition du solide, donc il est présent, mais à peine, ce qui fait que quasiment tout le cadmium est sous forme Cd^{2+} . Il vient : $10^{-2} \times \left(\frac{K_e}{h}\right)^2 = K_s$, d'où $K_s = 10^{-2} \times (10^{-5,4})^2 = 10^{-12,8}$.
 Et $\text{p}K_s = 12,8$.

c) La constante de formation du complexe $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ est la constante β_3 de la réaction : $\text{Cd}^{2+} + 3\text{HO}^- = \text{Cd}(\text{OH})_3^-$. Notons K_d la constante de la réaction de dissociation de $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ en $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et HO^- :

$\text{Cd}(\text{OH})_3^- = \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{HO}^-$. On a donc $\frac{1}{\beta_3} = K_d \times K_s$, et K_d se calcule grâce à la frontière de pH entre $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$: $K_d = \frac{10^{-2,7}}{10^{-2}} = 10^{-0,7}$. On en déduit $\boxed{\beta_3 = 10^{13,5}}$.

d) Pour le premier morceau oblique, c'est-à-dire pour $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$, on a :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log(h^2) = E_2^0 - 0,06 \text{ pH}, \text{ d'où une pente de } -0,06 \text{ V/unité de pH.}$$

Pour le second morceau, $\text{Cd}(\text{OH})_3^- + 2e^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd} + 3\text{H}_2\text{O}$;

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(h^3 \times \frac{[\text{Cd}(\text{OH})_3^-]}{1}\right) = Cte - 0,09 \text{ pH}, \text{ d'où une pente de } -0,09 \text{ V/unité de pH.}$$

e) Pour savoir ce qu'il se passe en présence d'eau, il faut superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau à celui du cadmium. La droite marquant la frontière entre H_2O et H_2 est d'équation $E = -0,06\text{pH}$; elle passe un peu en-dessous de la frontière entre $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et Cd , et elle coupe la frontière entre Cd^{2+} et Cd à $\text{pH} = 7,7$. On en déduit que, dans l'eau pure (à $\text{pH} = 7$), le cadmium devrait s'oxyder en Cd^{2+} , mais avec une constante de réaction assez faible.

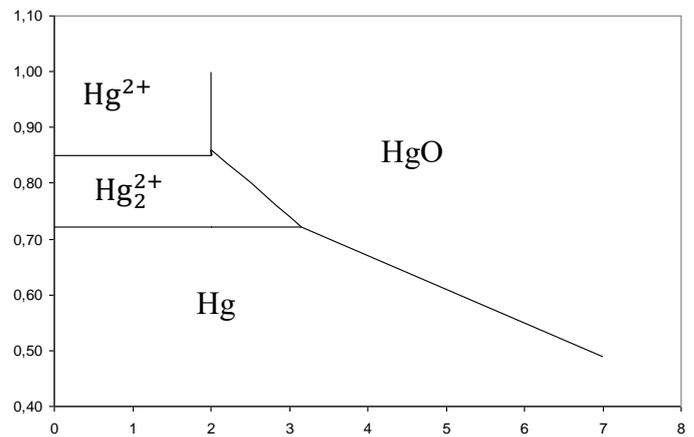
2 Diagramme potentiel pH du mercure

On donne le diagramme potentiel pH du mercure, pour une concentration de tracé égale à 10^{-2} mol/L .

Lorsqu'une frontière sépare deux solutés, on prend comme convention que, sur la frontière, il y a égalité des concentrations atomiques des deux solutés.

Les différentes formes envisagées sont Hg (liquide pur), HgO (solide pur), Hg_2^{2+} et Hg^{2+} .

1°) Sauf situation particulière, qui se produit quand des frontières obliques se croisent (dismutations), plus on monte à pH donné, plus le degré d'oxydation est élevé, et plus le pH augmente, à potentiel donné, plus l'espèce est basique. Ici, HgO , au nombre d'oxydation +II, peut être vu comme l'hydroxyde de mercure II $\text{Hg}(\text{OH})_2$ déshydraté, donc comme la base associée à l'acide Hg^{2+} . On a donc le diagramme ci-dessus.



2°) Pour le couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, $\text{Hg}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+}$. On a donc $E = E^0 + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{\sqrt{[\text{Hg}_2^{2+}]}}\right)$. Et, sur la

frontière, il y a égalité des concentrations atomiques : $[\text{Hg}^{2+}] = 2[\text{Hg}_2^{2+}]$.

De plus, on a $[\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}] = c_{tra} = 10^{-2}$.

Il vient $[\text{Hg}^{2+}] = 2[\text{Hg}_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$, puis $0,85 = E^0 + 0,06 \log\left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-3}}}\right)$ et enfin $\boxed{E^0 = 0,91 \text{ V}}$.

La demi-réaction pour la frontière qui sépare HgO et Hg est $\text{HgO} + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$. La relation de Nernst s'écrit alors : $E' = E'^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2}{1}\right)$, d'où une pente de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$.

3°) Le mercure est stable dans l'eau puisque son domaine de stabilité a un recouvrement non nul avec le domaine de stabilité de l'eau, compris entre les droites d'équation $-0,06\text{pH}$ et $1,23-0,06\text{pH}$.

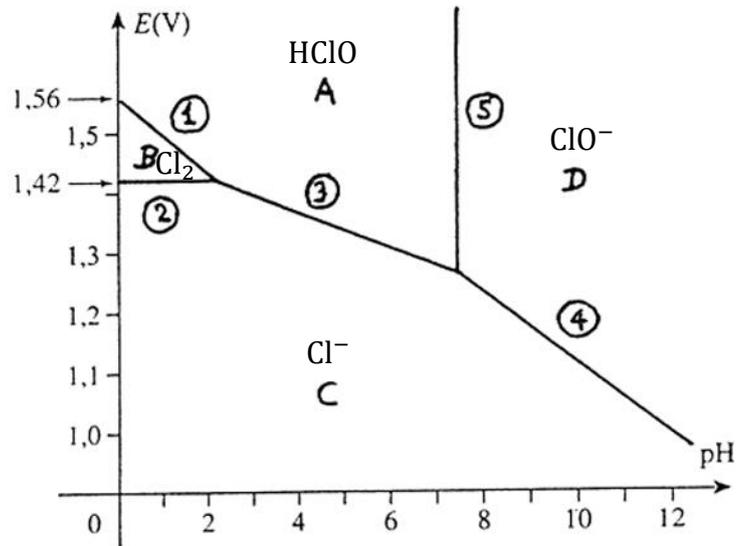
3

Le document ci-après représente le diagramme

$E=f(\text{pH})$ de l'élément chlore à 25°C. Il est tracé avec les conventions

suivantes :

- la concentration totale en atomes de chlore dans la phase aqueuse, c_{tra} , est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore ;
- en ne considérant que les 4 espèces chimiques suivantes : dichlore Cl_2 en solution, acide hypochloreux HClO , ion hypochlorite ClO^- , et ion chlorure Cl^- ;
- en prenant $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.



1°) Comme toujours, on tient compte du nombre

d'oxydation de l'élément chimique (ici le chlore) et du caractère acide ou base. Le nombre d'oxydation du chlore est : 0 dans Cl_2 ; -1 dans Cl^- ; $+1$ dans HClO et dans ClO^- . On place alors les espèces (cf figure).

2°) Pour le couple A/B, on a $\text{HClO} + e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ et $E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{h[\text{HClO}]}{\sqrt{[\text{Cl}_2]}} \right)$. Sur la frontière, on a $[\text{HClO}] = 2[\text{Cl}_2]$. Or, on a également $[\text{HClO}] + 2[\text{Cl}_2] = c_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Il vient $[\text{HClO}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cl}_2] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, puis $E_1 = E_1^0 - 0,06\text{pH} + 0,06 \log \left(\frac{0,05}{\sqrt{0,025}} \right)$. En utilisant cette relation à $\text{pH}=0$, on obtient $E_1^0 = 1,56 + 0,03 = 1,59 \text{ V}$.

Pour le couple B/C, on a $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ et $E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{[\text{Cl}_2]}}{[\text{Cl}^-]} \right)$. Sur la frontière, on a $[\text{Cl}^-] = 2[\text{Cl}_2]$. Or, on a également $[\text{Cl}^-] + 2[\text{Cl}_2] = c_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Il vient $[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cl}_2] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, puis $E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{0,025}}{0,05} \right)$. On obtient donc $E_2^0 = 1,42 - 0,03 = 1,39 \text{ V}$.

Pour le couple A/C, on peut dire directement que la demi-réaction (3) de ce troisième couple est la somme des deux autres (1) et (2). On a donc $-2\mathcal{F}E_3^0 = -\mathcal{F}E_1^0 - \mathcal{F}E_2^0$, puis $E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 1,49 \text{ V}$.

On peut retrouver cela autrement : la demi-réaction (3) est $\text{HClO} + 2e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ et la relation de Nernst associée est $E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} \right)$. Au point de rencontre entre les trois frontières, les trois potentiels sont

égaux, d'où $E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{h[\text{HClO}]}{\sqrt{[\text{Cl}_2]}} \right) = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{[\text{Cl}_2]}}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} \right)$. Pour faire apparaître $\frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} \right)$, il faut faire la demi-somme des 2 premières expressions, qui doit donc être égale à la

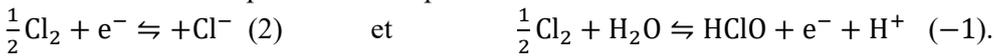
troisième : $\frac{1}{2} \left(E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{h[\text{HClO}]}{\sqrt{[\text{Cl}_2]}} \right) + E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{[\text{Cl}_2]}}{[\text{Cl}^-]} \right) \right) = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} \right)$. Et ceci se simplifie en $E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$.

3°) $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. La constante d'équilibre correspondante est la constante d'acidité K_A de HClO . La loi d'action des masses donne à l'équilibre $K_A = \frac{h[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$. Sur la frontière, il y a égalité des concentrations en HClO et ClO^- , d'où $K_A = h$ puis $\text{p}K_A = \text{pH} = 7,5$.

4°) Le segment 1 correspond au couple A/B, pour lequel on a déjà établi que la pente est de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$. Le segment 3 correspond au couple A/C, pour lequel on a déjà établi que la pente est de $-0,03 \text{ V/unité de pH}$. Le segment 4 correspond au couple D/C, pour lequel la demi-réaction est $\text{ClO}^- + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ et la relation de Nernst associée est $E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^2[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} \right)$, d'où une pente de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$. On peut vérifier que

cela est cohérent avec le graphe : les segments 1 et 2 se croisent à $\text{pH}=2,33$; et le segment 4 passe de 1,27 à 1,0 pour un pH qui passe de 7,5 à 12, ce qui donne bien la pente calculée.

5°) L'équation rédox $B=A+C$ peut s'écrire $\text{Cl}_2 + \text{HO}^- = \text{HClO} + \text{Cl}^-$, ou bien $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$. Cette seconde écriture est plus facile à exploiter car elle est combinaison linéaire de demi-réactions écrites plus haut :



On en déduit le $\Delta_r G^0$ de la réaction globale : $\Delta_r G^0 = -\mathcal{F}E_2^0 + \mathcal{F}E_1^0 = \mathcal{F}(E_1^0 - E_2^0)$, puis la constante

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\mathcal{F}(E_2^0 - E_1^0)}{RT}\right). \text{ Or, on a } 0,06 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10), \text{ d'où } \boxed{K = 10^{\frac{\mathcal{F}(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} = 4,1 \cdot 10^{-4}}. \text{ D'où } \text{p}K=3,4.$$

6°) L'eau de Javel est un mélange -supposé équimolaire- de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

- a) Pour $c_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on introduit dans chaque litre d'eau 0,05 mol de ClO^- et 0,05 mol de Cl^- . Ce dernier est une base infiniment faible, donc ne réagit pas avec l'eau. Seul l'ion hypochlorite réagit avec l'eau : $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HO}^-$.

En faisant un bilan de matière, on peut dire que $[\text{HClO}] = [\text{HO}^-] = \xi$, et que $[\text{ClO}^-] = \frac{c_{\text{tra}}}{2} - \xi$. Puisque l'ion hypochlorite est une base faible, on peut supposer que $\xi \ll \frac{c_{\text{tra}}}{2}$.

Par suite, en utilisant la constante K_A : $K_A = \frac{K_e \times c_{\text{tra}}}{\xi^2}$, puis $\xi = \sqrt{\frac{K_e \times c_{\text{tra}}}{2K_A}}$ et $h = \sqrt{\frac{2K_A K_e}{c_{\text{tra}}}} = 8.10^{-11}$. Il vient

$\boxed{\text{pH}=10,1}$. On vérifie au passage que $\xi = 1,2 \cdot 10^{-4} \ll c_{\text{tra}}$.

On se trouve sur le segment 4 et le potentiel rédox du système est $\boxed{E=1,12 \text{ V}}$.

- b) Il est fortement déconseillé d'acidifier la solution car on se déplacerait sur le segment 4 vers la gauche et en-dessous de $\text{pH}=2,3$, il y aurait médiamutation de ClO^- et Cl^- en Cl_2 , qui ne pourrait plus rester dissous et provoquerait un dégagement de dichlore gazeux.
- c) Les ions fer (II) et l'ion ClO^- n'ont pas de domaine commun. Donc si on ajoute de l'eau de Javel à du fer (II), il y a apparition de Cl^- et de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, précipité brun.

Équation-bilan de la réaction : $\boxed{2\text{Fe}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+ + \text{Cl}^-}$.