

Exercice 4

- 1) A: HClO B: Cl_2 C: Cl^- D: ClO^-
 2) B/C: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$ $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$
 or $2[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]^2$ $\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1}{4}$
 $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{1}{4} = E^\circ - 0,03 \log 4$
 $\Rightarrow E^\circ = 1,39 \text{ V}$
 A/B: $E = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} + 0,03 \log 4 = 1,56 \text{ V}$
 $\Rightarrow E^\circ = 1,59 \text{ V}$

3. Frontière A/D : d'après la relation d'Henderson, $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$. A la frontière entre les domaines A et D :

$$[\text{HClO}]_{\text{frontière}} = [\text{ClO}^-]_{\text{frontière}} \text{ donc } \text{pH}_{\text{frontière}} = \text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$$

4. Frontière A/C : couple redox HClO/Cl^- ($\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$). On a

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}]_{\text{frontière}} [\text{H}^+]_{\text{frontière}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{frontière}}} \text{ et } [\text{HClO}]_{\text{frontière}} = [\text{Cl}^-]_{\text{frontière}}$$

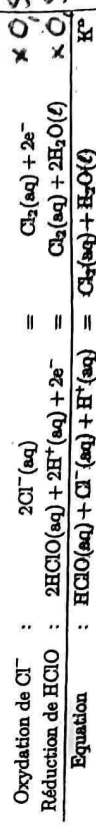
donc

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) - 0,03 \text{ pH}$$

La pente est donc de $-0,03 \text{ V} \cdot \text{unité de pH}^{-1}$.

5. En milieu acide, ClO^- capte un proton pour donner HClO . L'eau de Javel est alors un mélange équimolaire d'ions chlorure Cl^- (aq) et d'acide hypochloreux HClO (aq). Or, à pH inférieur à 2,2, les domaines de prédominance de HClO (A) et Cl^- (C) sont disjointes : HClO (aq) et Cl^- (aq) réagissent quantitativement l'un avec l'autre pour donner Cl_2 (aq).

On observe donc une réaction de médianisation d'équation :



D'après la relation de Guldberg et Waage, on a

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

Au 'coin' du domaine B, on a :

- $[\text{HClO}]_{\text{frontière}} = 2[\text{Cl}_2]_{\text{frontière}} = C_{\text{HClO}}/2$ car ce point appartient à la frontière A/B ;
- $[\text{Cl}^-]_{\text{frontière}} = 2[\text{Cl}_2]_{\text{frontière}} = C_{\text{HClO}}/2$ car ce point appartient à la frontière B/C.
- $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La relation de Guldberg et Waage donne donc :

$$K^\circ = \frac{C_{\text{HClO}}}{\left(\frac{C_{\text{HClO}}}{2}\right) \left(\frac{C_{\text{HClO}}}{2}\right) 10^{-\text{pH}}} = 10^{4,2}$$

6. On lit sur l'étiquette que le détartrant est une solution acide (en effet une diminution du pH augmente la solubilité du calcaire dans l'eau : utiliser une solution acide permet donc d'éliminer les dépôts calcaires). Si l'eau de Javel est mélangée au détartrant, on observe la réaction de médianisation de la question 5. La solution contient alors du dichlore aqueux, ce qui provoque observer un dégagement de dichlore gazeux, gaz toxique et irritant pour entraîner des problèmes pulmonaires graves.

Exercice 3

	NO (mg)	A: HNO_3	B: HNO_2	C: NO_2	D: NO_2^+
IV					
III					
0					



2) Capte $\text{NO}_2^{3+}/\text{NO}$ (D/F) $E = E^\circ_{\text{NO}_2^{3+}/\text{NO}} + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{NO}_2^{3+}]}{[\text{NO}]}$
 à la frontière $-0,24 \text{ V} = E^\circ_{\text{NO}_2^{3+}/\text{NO}} + 0,02 \log 4$
 $\Rightarrow C_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3) $\text{HNO}_2^-/\text{NO}_2^{2-}$: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NO}_2^{2-}]}{[\text{HNO}_2^-]}$
 à la frontière: $\text{pH} = \text{p}K_a = 6$

4) $E = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$
 $E = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}$ $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 0,06 \text{ pH}$

5) NO_2 est la seule espèce instable dans l'eau (domaine de stabilité disjoint de celui de l'eau).
 NO_2 , NO_2^{3+} et $\text{NO}_2(\text{g})$ sont instables en présence de O_2

6) $\text{pH} < 2,5$: $2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2$
 $2,5 < \text{pH} < 9$: $\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$
 $\text{pH} > 9$: $\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{NO}_2^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}_2$

7) dismutation : $\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
 $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
 $3\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{HNO}_2^{2-} + \text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 mais NO est instable : $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_2 = \text{NO}_2^{2-} + 3\text{H}_2$
 $3\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{HNO}_2^{2-} + 3\text{H}_2$