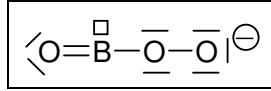


Corrigé problème 5

UTILISATION DU BORE DANS UN AGENT DE BLANCHIMENT

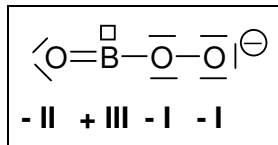
On note : $e^0 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à $T = 298 \text{ K}$.

1) Le bore reste lacunaire dans l'ion perborate (élément de la colonne 13) et l'oxygène porte la charge formelle négative :

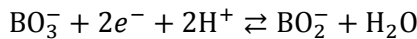


Remarque : quand l'énoncé parle de « squelette linéaire », il faut comprendre que les atomes sont enchaînés. La géométrie réelle de cet ion est bien linéaire autour du bore (AX_2E_0) mais **coudée** autour de l'oxygène (AX_2E_2).

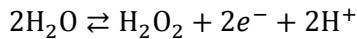
2) On attribue les doublets des liaisons O – B à l'oxygène, plus électronégatif que le bore. Les deux électrons de la liaison O – O sont répartis équitablement.



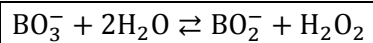
3) L'énoncé signale que les ions BO_3^- sont réduits en BO_2^- . Dans ces deux ions, le bore est au nombre d'oxydation +III. Il s'agit d'un couple de l'oxygène, car tous les atomes O sont –II dans BO_2^- .



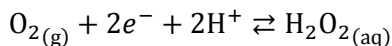
La réaction étant une hydrolyse, l'autre réactif est H_2O , et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est libéré. Il s'agit donc du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ qui est aussi un couple –I/–II de l'oxygène :



La somme de ces deux demi-équations donne l'équation demandée :



4) La demi-équation électronique est :



On rappelle que, quel que soit le pH du milieu, il faut équilibrer cette demi-équation électronique avec H^+ , pour pouvoir utiliser le potentiel standard E^0 (donné conventionnellement « à pH=0 ») dans la formule de Nernst.

D'où la formule de Nernst en fonction des activités des espèces :

$$E = E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}}^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

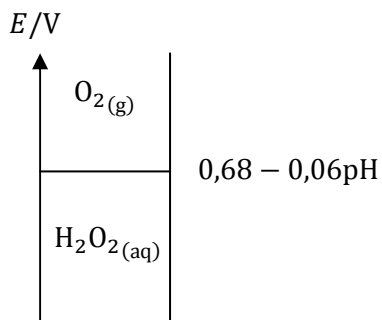
À la frontière de prédominance, on prend $a_{\text{O}_2} \approx \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} = 1$ et $a_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1$, ce qui signifie que le gaz dioxygène commence à se dégager sous 1 bar à partir d'une solution de concentration de H_2O_2 voisine de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On trouve alors :

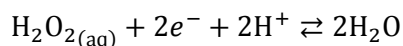
$$E_{fr} = E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}}^0 + \frac{e^0}{2} \log a_{\text{H}^+}^2$$

$$\boxed{E_{fr} = E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}}^0 - e^0 \cdot \text{pH}}$$

Diagramme de prédominance :



5) La demi-équation électronique est :



D'où la formule de Nernst en fonction des activités des espèces :

$$E = E_{\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{1^2}$$

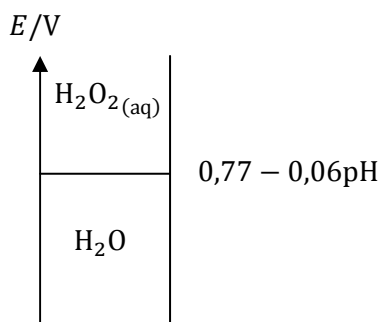
À la frontière de prédominance, on prend $a_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1$, ce qui correspond à une concentration de tracé de H_2O_2 voisine de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On trouve alors :

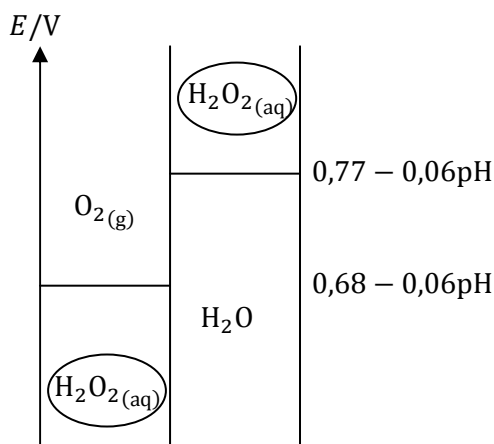
$$E_{fr} = E_{\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{e^0}{2} \log a_{\text{H}^+}^2$$

$$E_{fr} = E_{\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}}^0 - e^0 \cdot \text{pH}$$

Diagramme de prédominance :



6) En superposant les deux diagrammes précédents, qui avaient été établis en supposant chaque couple seul, on s'aperçoit qu'à tout pH, $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ est dans des domaines disjoints selon le couple :



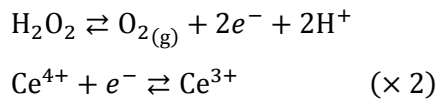
H_2O_2 est donc une espèce instable, qui doit se dismuter, selon : $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

En l'absence de catalyseur, la dismutation du peroxyde d'hydrogène est très lente, c'est pourquoi on peut conserver des solutions d'eau oxygénée.

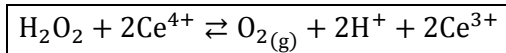
Dosage du perborate dans une lessive

7) Lors de la préparation de la solution, le perborate est converti en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 selon la réaction écrite à la question 3. On doit alors doser H_2O_2 rapidement, car, comme on l'a dit à la question précédente, il a tendance à se dismuter lentement.

La réaction de titrage consiste en une oxydation de H_2O_2 par l'ion Ce^{4+} . Les demi-équations électroniques sont :



D'où la réaction de titrage :



8) On imagine un système où tous les constituants de l'équation chimique sont présents et à l'équilibre. Dans ce cas, il y a unicité du potentiel de solution, la formule de Nernst donne la même valeur pour les deux couples présents :

$$E = E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2}^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + e^0 \log \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}\frac{e^0}{2} \log \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}} - e^0 \log \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}} &= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2}^0 \\ \frac{e^0}{2} \log \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Ce}^{3+}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}_2} a_{\text{Ce}^{4+}}^2} &= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2}^0\end{aligned}$$

On reconnaît sous le logarithme la constante d'équilibre K^0 de la réaction, on a donc :

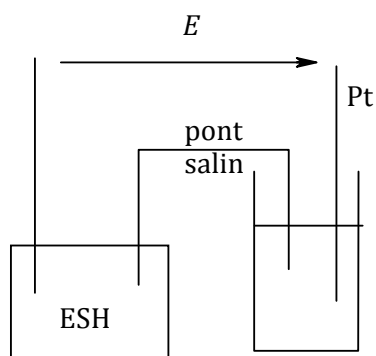
$$\begin{aligned}\frac{e^0}{2} \log K^0 &= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2}^0 \\ K^0 &= 10^{\frac{2}{e^0} (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2}^0)} = 10^{34,3}\end{aligned}$$

$K^0 \gg 1$: on en déduit que

la réaction de titrage est quasi-totale.

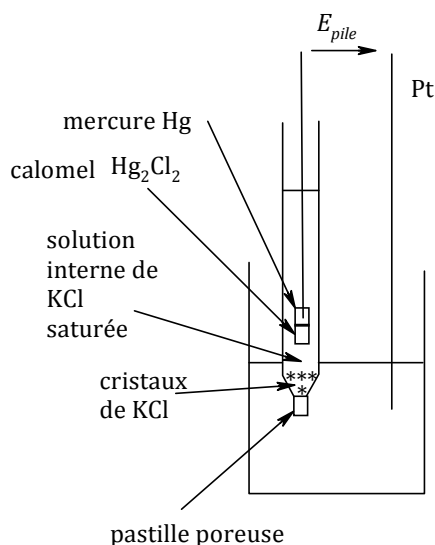
9) Pour suivre ce titrage par potentiométrie, on plonge dans le bécber du titrage **un fil de platine** pour constituer une électrode inattaquable, indicatrice du potentiel de la solution, et on introduit également dans le bécber une **électrode de référence**. On mesure la f.é.m. de la pile ainsi constituée au moyen d'un voltmètre.

Si on choisit l'électrode standard à hydrogène (ESH) comme référence, on mesure directement le potentiel de Nernst E :



Mais comme l'ESH n'existe pas, il faut en fait utiliser une électrode de référence, c'est-à-dire dont le potentiel est parfaitement constant et connu par rapport à l'ESH.

On utilise couramment **l'électrode de référence au calomel** (électrode au calomel saturée en KCl, notée ECS), que l'on plonge dans le bécher de mesure.



On mesure alors $E_{pile} = E - E_{ECS}$, et on en déduit $E = E_{pile} + E_{ECS}$.

10) La courbe est globalement croissante car on ajoute un oxydant à la burette : le potentiel de solution ne peut donc que croître. Mais cette croissance se fait en trois phases distinctes :

- avant l'équivalence, tant qu'il reste H_2O_2 , les ions Ce^{4+} versés sont quasi-totalement consommés et transformés progressivement en Ce^{3+} ; les concentrations varient mais sans changer d'ordre de grandeur, d'où la stabilité du potentiel ;
- à l'équivalence, H_2O_2 est brusquement épuisé : les ions Ce^{4+} que l'on verse commencent donc brusquement à s'accumuler, leur concentration change d'ordre de grandeur (de puissance de 10), d'où le saut de potentiel ;
- après l'équivalence, les ions Ce^{4+} s'accumulent mais ne changent plus d'ordre de grandeur et se mêlent aux ions Ce^{3+} créés avant l'équivalence. Le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} impose donc un potentiel quasi constant.

11) La courbe dérivée permet de déterminer précisément la position du saut de potentiel, donc d'estimer le volume équivalent à :

$$V_E = 40,0 \text{ mL}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction de titrage ($H_2O_2 + 2Ce^{4+} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 2H^+ + 2Ce^{3+}$), on en déduit que la quantité de H_2O_2 dosé était :

$$n_{H_2O_2} = \frac{CV_E}{2}$$

Or d'après la réaction d'hydrolyse écrite à la question 3 ($BO_3^- + 2H_2O \rightleftharpoons BO_2^- + H_2O_2$), on sait qu'une mole de perborate a été convertie en une mole de H_2O_2 . La quantité de perborate dans la lessive était

donc aussi de :

$$n_0 = \frac{CV_E}{2}$$

On en déduit la masse de perborate de sodium tétrahydraté $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en multipliant par la masse molaire ($M = 23,0 + 10,8 + 7 \times 16,0 + 8 \times 1,0 = 153,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$m_0 = n_0 M = \frac{CV_E M}{2} = 0,308 \text{ g}$$

Comme on avait prélevé 2,00 g de lessive, le pourcentage de perborate est de :

15,4%