

## Solutions aqueuses

TD Diagramme E-pHExercice 1

On donne le diagramme E-pH relatif aux espèces suivantes :  $\text{Mn}(s)$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_2(s)$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ . Il est tracé pour une somme des concentrations des espèces dissoutes égales à C (mol/L).

- 1) Attribuer chaque domaine A, B, C, D, E, F à l'une des espèces mentionnées ci-dessus. Justifier la réponse.
- 2) Déterminer la valeur de C utilisée pour le tracé.
- 3) Déterminer le produit de solubilité de  $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ .
- 4) Déterminer le potentiel rédox du couple  $\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2$ . \* standard
- 5) Déterminer la pente de la frontière entre les domaines E et C.

Exercice 2

jeudi

On donne le diagramme E-pH relatif aux espèces suivantes :  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}(s)$ ,  $\text{PbO}(s)$ ,  $\text{PbO}_2(s)$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4(s)$ . Il est tracé pour une concentration en plomb égale à 1 mol/L.

- 1) Attribuer les domaines de prédominance ou d'existence aux espèces mentionnées ci-dessus.
- 2) Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ .
- 3) Tracer sur le même graphe le diagramme E-pH de l'eau (en considérant la pression des espèces gazeuses égale à 1 bar).
- 4) Que peut-on dire de la stabilité du plomb en milieu aqueux ? Ecrire la ou les réaction(s) susceptible(s) de se produire.

On donne les potentiels standard à pH = 0 et à 25°C:

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}.$$

Exercice 3

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers ; c'est particulièrement vrai pour l'eau de Javel et n'importe quelle solution acide. Nous allons essayer de comprendre pourquoi. Le dichlore gazeux est un gaz très toxique pouvant être libéré à partir d'une solution aqueuse de  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ . L'eau de Javel est une solution aqueuse d'ions  $\text{Na}^+$  et d'ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{ClO}^-$  en quantité équimolaire.

On va commencer par construire le diagramme E-pH du chlore en se limitant aux espèces  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Convention de tracé : concentration en espèces dissoutes :  $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ .

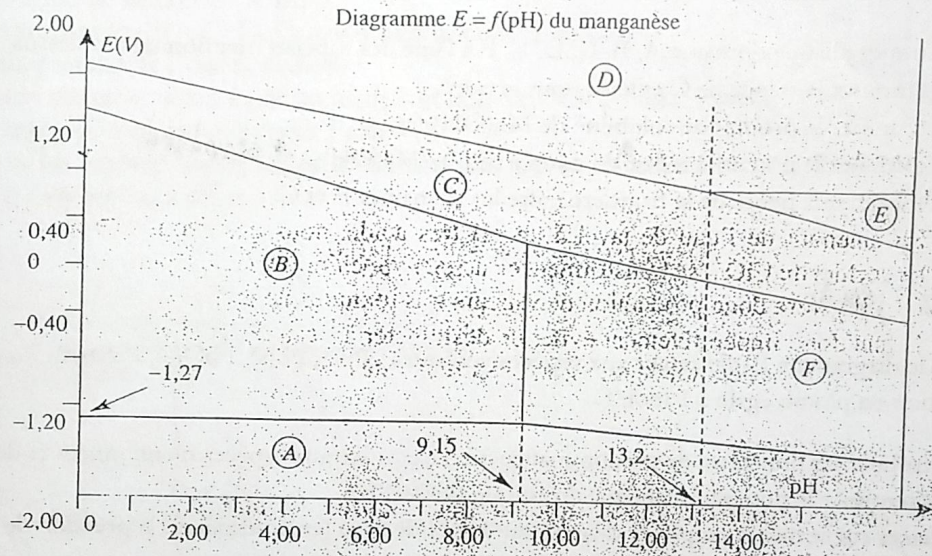
Données :  $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = E^\circ_1 = 1,58 \text{ V}$ .  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ_2 = 1,40 \text{ V}$ .

$$\text{p}K_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5.$$

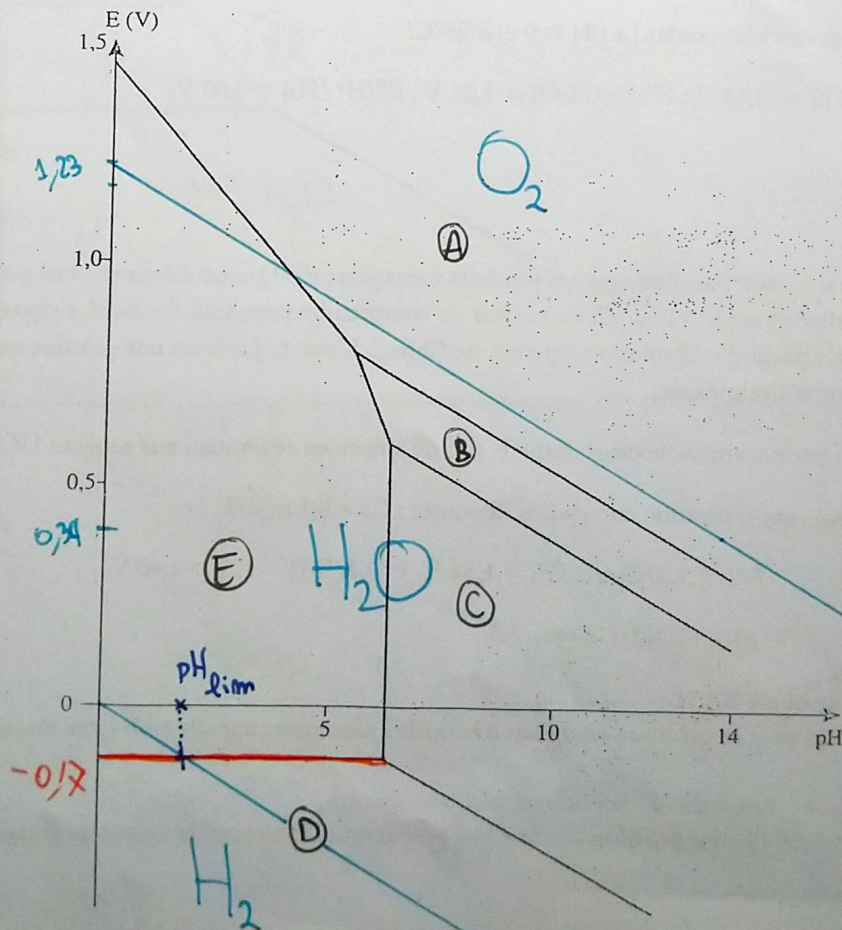
- 1) Tracer le diagramme E-pH.
- 2) Quelle réaction peut se produire en milieu très acide ? Comment appelle-t-on cette réaction ? Calculer sa constante d'équilibre.
- 3) Conclure sur les consignes de sécurité.
- 4) L'eau de Javel est-elle une solution stable ? Les potentiels des couples de l'eau sont données dans l'exercice 2.

On donne :

$(RT/F) \cdot \ln(x) = 0,060 \text{ Log}(x)$ en volt	
Produit ionique de l'eau	$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Potentiels redox standard :	
$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$	$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$
$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ V}$	

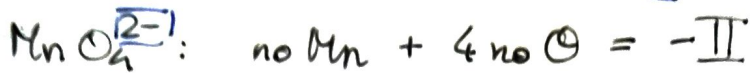


[Pb]



EXCEPTION

1/1

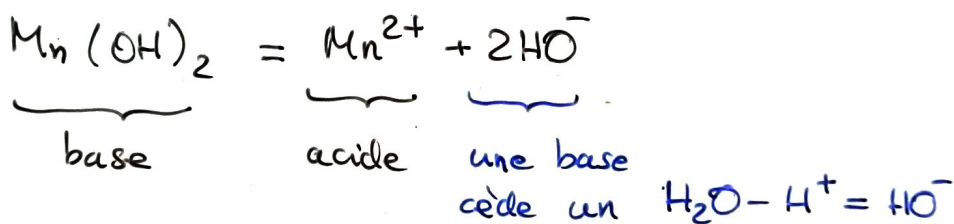


$$\Leftrightarrow \text{no Mn} = -\text{II} - 4(-\text{II}) = -\text{II} + \text{VIII} = +\text{VI}$$

Diag. de situation:

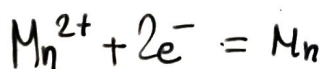
VII	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	(D)
VI	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(E)
IV	MnO <sub>2</sub>	(C)
II	Mn <sup>2+</sup>	(B)   Mn(OH) <sub>2</sub> (F)
0	Mn	(A)

meth On fait une équation acido-basique entre les deux espèces sur le même no.



1/2

On donne la valeur de la frontière  $\frac{B}{A}$ .  
On va donc l'utiliser avec le couple (Mn<sup>2+</sup>/Mn)

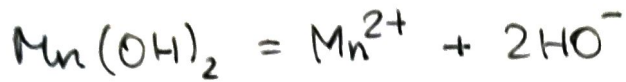


$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{1} = -1,18 + \frac{0,06}{2} \log C = -1,27$$

$$\Leftrightarrow C = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1/3

Équilibre de précipitation:



À l'équilibre:

$$K_S = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2$$

$$= C \left( \frac{K_e}{[\text{H}^+]_{\text{eq}}} \right)^2$$

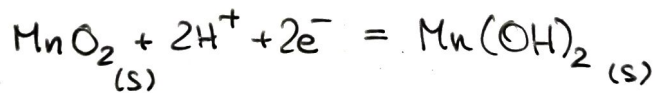
$$= C \left( \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^2$$

$$= 10^{-12,7}$$

ie  $\text{p}K_S = 12,7$

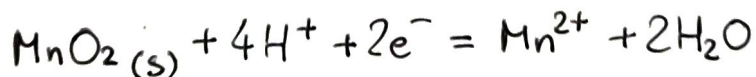
1/4

$\text{MnO}_2 / \text{Mn}(\text{OH})_2$  :



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

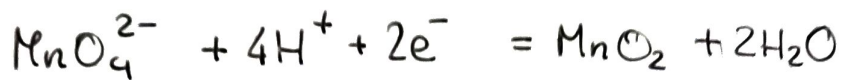
$\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$  :



$$E = 1,23 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{C} = 1,26 - 0,03 \log C - 0,12 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow E_2^0 = 0,77 \text{ V}$$

1/5 Demi-éq puis Nernst entre (E) et (C)  
=  $\text{MnO}_4^{2-}$  et  $\text{MnO}_2$

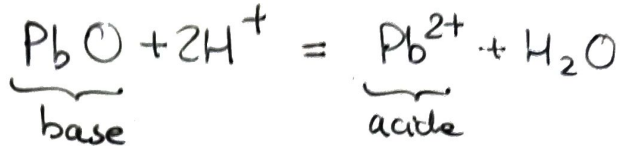
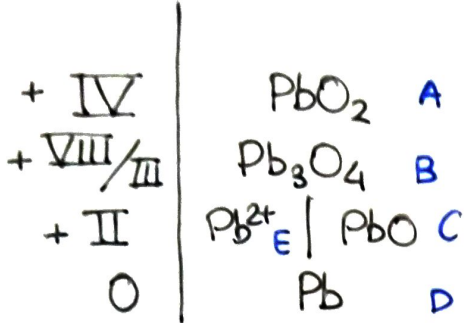


$$E = E^{0''} + \frac{0,06}{2} \log ([\text{H}^+]^4 \cdot c)$$

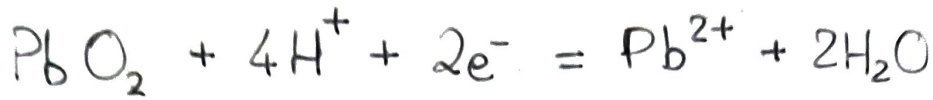
$$= E^{0''} + 0,03 \log C - 0,12 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \text{pente} = -0,12 \text{ V} \cdot \text{upH}^{-1}$$

2/1



2/2



$$E = E_?^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$= E_?^{\circ} - 0,03 \log C_{\text{tra}} - 0,12 \text{pH}$$

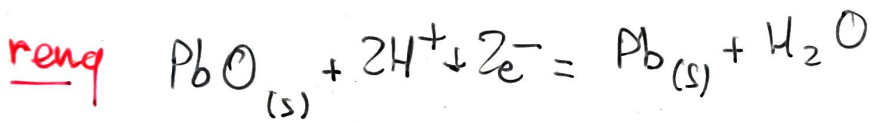
En pH=0:  $E = 1,5 \text{ V} = E_?^{\circ} - 0 - 0$

2/3

par ♥

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{pH}$$

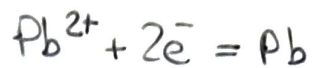
$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 - 0,06 \text{pH}$$



$$E = E^{\circ''} + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2 = E^{\circ''} - 0,06 \text{pH}$$

Au-delà de  $\text{pH}_{\text{lim}}$ , Pb et l'eau ont un domaine commun donc il est stable.

En-dessous, le Pb et l'eau sont dist, il réagit avec l'eau et est oxydé.



$$E = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{1}$$

$$= E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0,03 \log C_{\text{tra}}$$

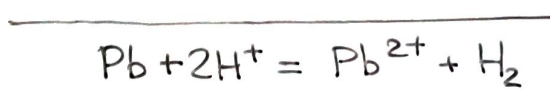
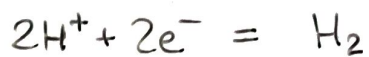
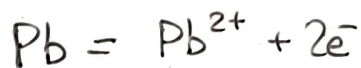
$$= -0,17 \text{ V}$$

Intérsection en  $\text{pH}_{\text{lim}}$

$$-0,06 \text{ pH} = -0,18$$

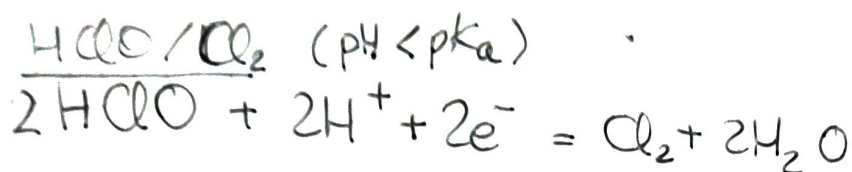
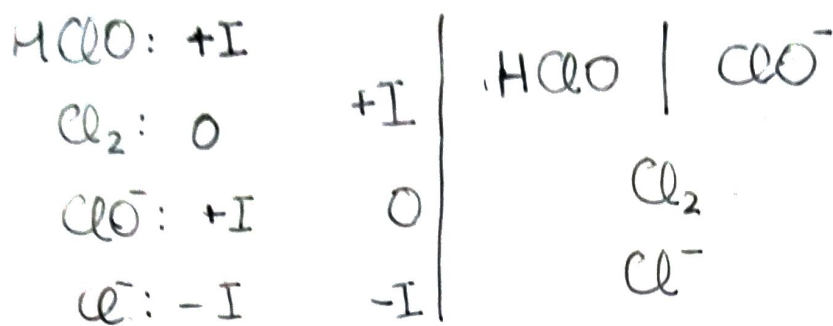
$$\text{ie } \text{pH} \approx 2$$

Si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{lim}}$ :

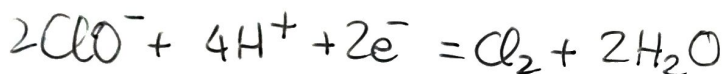
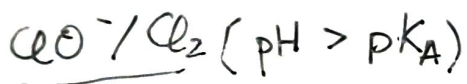




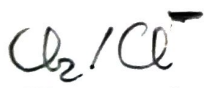
3/4



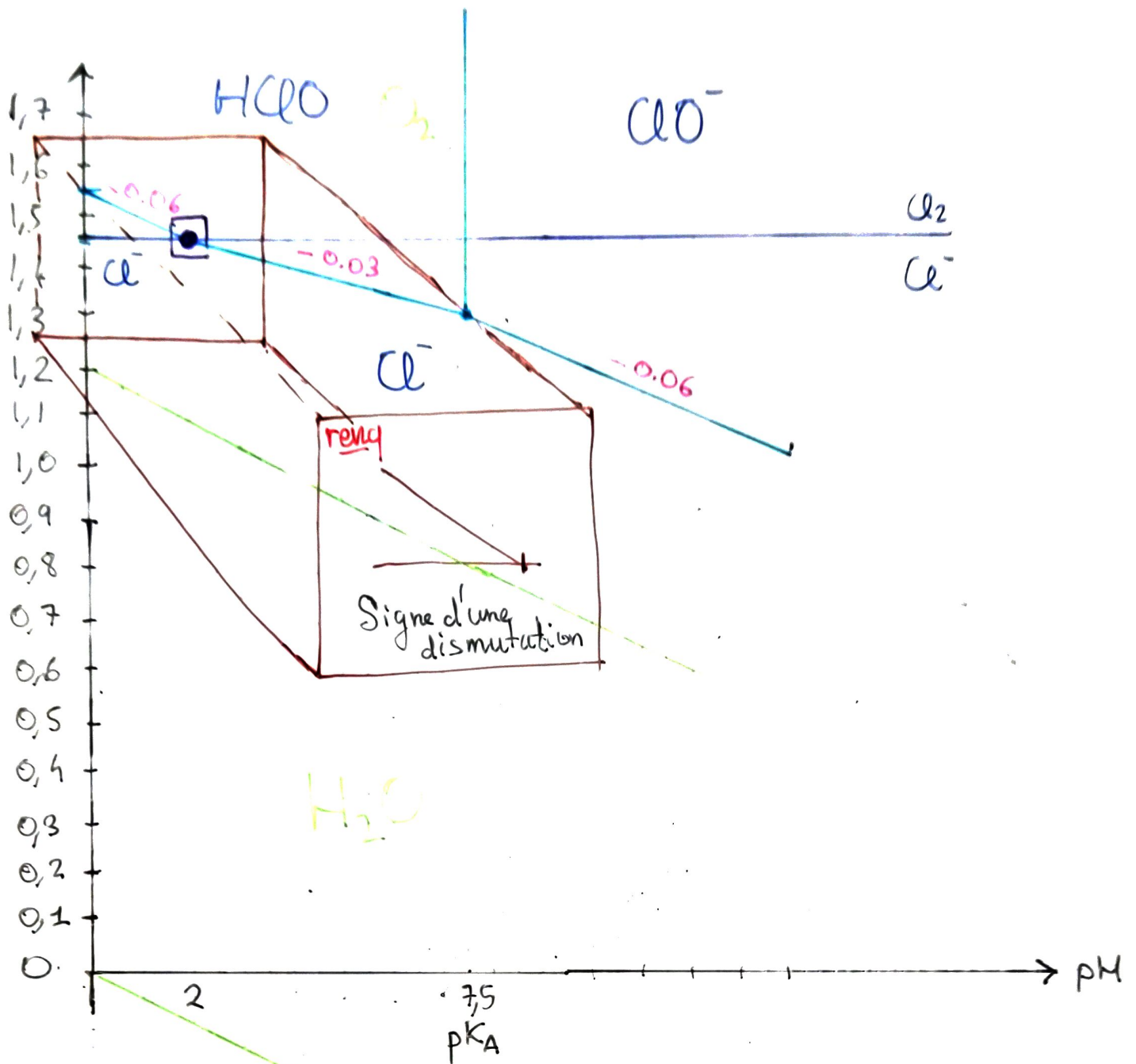
$$\begin{aligned} E &= E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_0^2 [\text{H}^+]^2}{C_0} \\ &= E_1^{\circ} + 0,03 \log C_0 - 0,06 \text{ pH} \\ &= 1,55 - 0,06 \text{ pH} \end{aligned}$$



$$E = E_2^{\circ} + 0,03 \log C_0 - 0,12 \text{ pH}$$

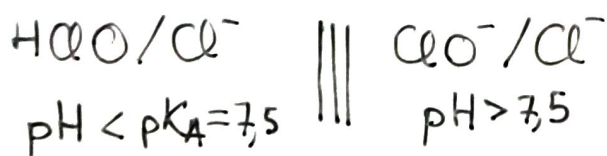


$$\begin{aligned} E &= E_2^{\circ} + 0,03 \log \frac{C_0}{C_0^2} \\ &= 1,43 \text{ V} \end{aligned}$$



$\text{Cl}_2$  se retrouve avec deux  
 domaines disjoints, il va se dismuter

pour  $\text{pH} > 2$  on doit considérer





$$E = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$$

$$= E_3^0 + 0,03 \log \frac{0,1 [\text{H}^+]}{0,1}$$

$$= E_3^0 - 0,03 \text{ pH}$$

Par continuité de E en pH=2

$$E_3^0 - 0,03 \cdot 2 = 1,43$$

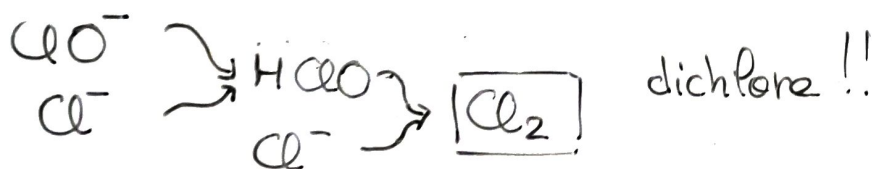
$$\text{ie } E_3^0 = 1,49$$



$$E = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{c_0 [\text{H}^+]^2}{c_0}$$

$$= E_4^0 - 0,06 \text{ pH}$$

**3/3**



**3/4**

Non, car  $\text{ClO}^- \cap \text{H}_2\text{O} = \emptyset$

### Exercice 4 jeudi

On souhaite titrer les ions fer (II) contenus dans un produit phytosanitaire permettant de lutter contre la prolifération de la mousse (gazon, toitures, etc.) par une solution de dichromate de potassium ( $2 K^+$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ) en milieu acide.

1. Lors de ce titrage, les couples  $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$  et  $Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)$  sont mis en jeu.

a. Ecrire l'équation de la réaction de titrage.

b. Etablir à partir des potentiels des deux couples, l'expression littérale de la constante d'équilibre de cette réaction. Calculer la valeur de  $K^0$  à 298 K. Conclure.

$$E^0(Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)) = 0,77 \text{ V}; E^0(Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)) = 1,33 \text{ V}.$$

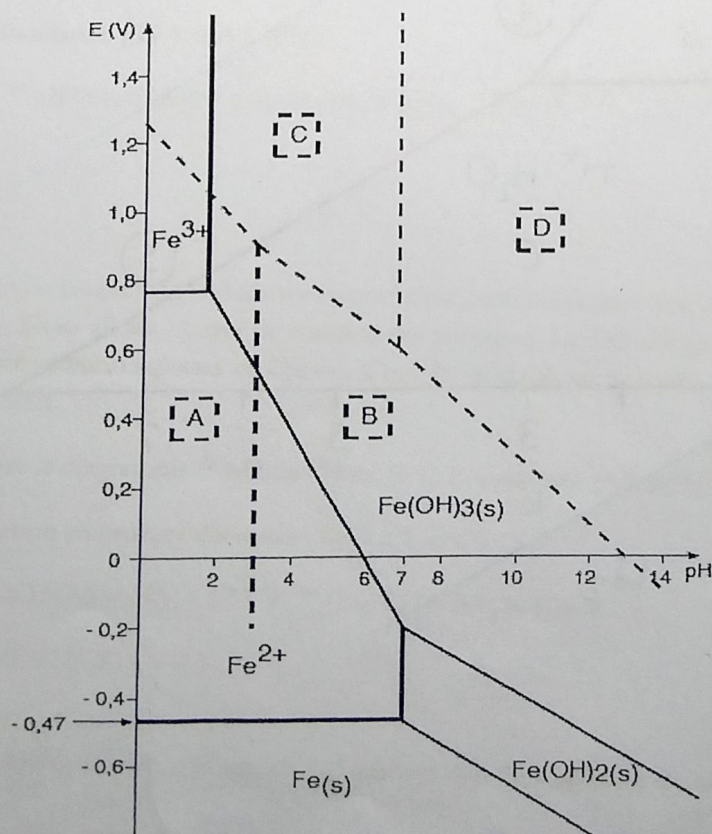
2. On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du fer (traits pleins) auquel on a superposé une partie de celui du chrome (traits pointillés) limité aux espèces  $Cr^{3+}(aq)$ ,  $Cr_2O_3(s)$ ,  $Cr_2O_7^{2-}(aq)$  et  $CrO_4^{2-}(aq)$  (diagrammes établis en considérant que la concentration totale en espèces dissoutes est égale à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et pour une température de 298 K).

a. Pour le diagramme potentiel-pH du chrome, indiquer, en justifiant, les espèces auxquelles correspondent les domaines A, B, C et D.

b. À partir du diagramme potentiel-pH du fer, retrouver la valeur du potentiel standard du couple  $Fe^{2+}/Fe(s)$ .

c. Retrouver, de même, la valeur du produit de solubilité de l'espèce  $Fe(OH)_2(s)$ .

d. Grâce aux diagrammes potentiel-pH, justifier que la réaction de dosage soit thermodynamiquement possible.



4/1/a

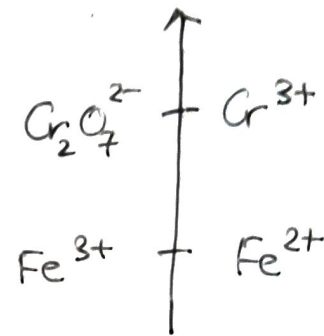


4/1/b

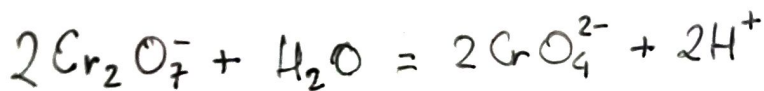
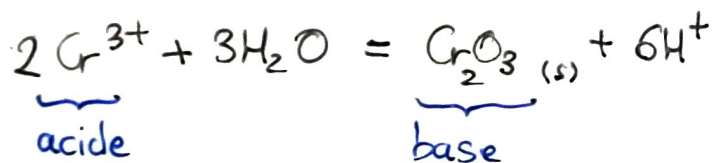
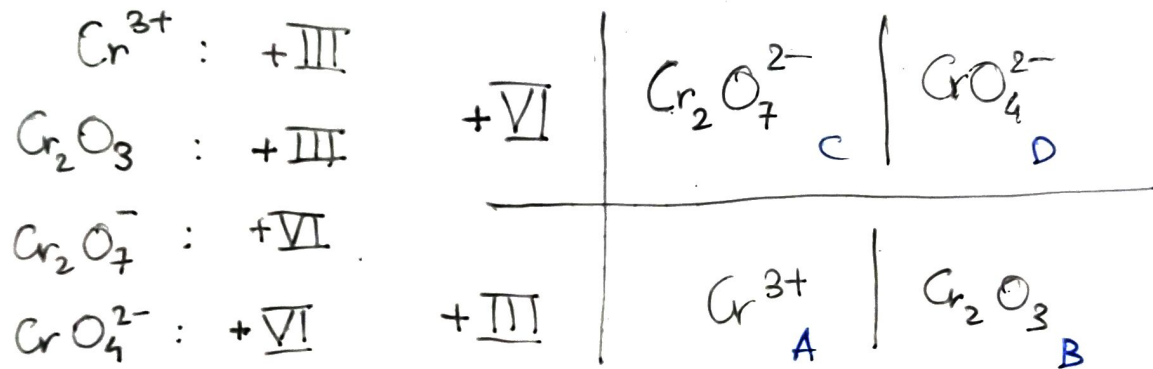
$$\log K^0 = \frac{6}{0,06} (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}})$$

$$= \frac{6}{0,06} (1,33 - 0,77)$$

$$\text{ie } K^0 = 10^{56}$$



4/2/a



4/2/b



$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log C_{\text{tra}}$$

$$\text{ie } -0,47 = E^0 + 0,03 \log 10^{-1}$$

$$\text{ie } E^0 = -0,44 \text{ V}$$

4/2/c



$$\begin{aligned} \text{Sur la frontière } K_S &= C_{\text{tra}} [\text{HO}^-]^2 \\ &= 0,1 \left( \frac{10^{-14}}{10^{-7}} \right)^2 \\ &= 10^{-15} \end{aligned}$$

4/2/d

$\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ont leurs domaines nettement disjoints, donc ils réagissent.

Ils sont suffisamment espacés pour que la réaction soit considérée totale.

Ex 5 Lecture du diagramme  $E = f(\text{pH})$  de l'élément mercure jeudi (début)

La figure ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH du mercure à 25°C. Il a été tracé en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : mercure métal Hg (liquide pur), oxyde de mercure (II) HgO (solide pur), ion mercure (II)  $\text{Hg}^{2+}$  et ion mercure (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Les courbes ont été tracées pour une concentration  $C_0 = 10\text{mmol.L}^{-1}$ .

1°) Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit du domaine de stabilité ou de prédominance de l'espèce étudiée.

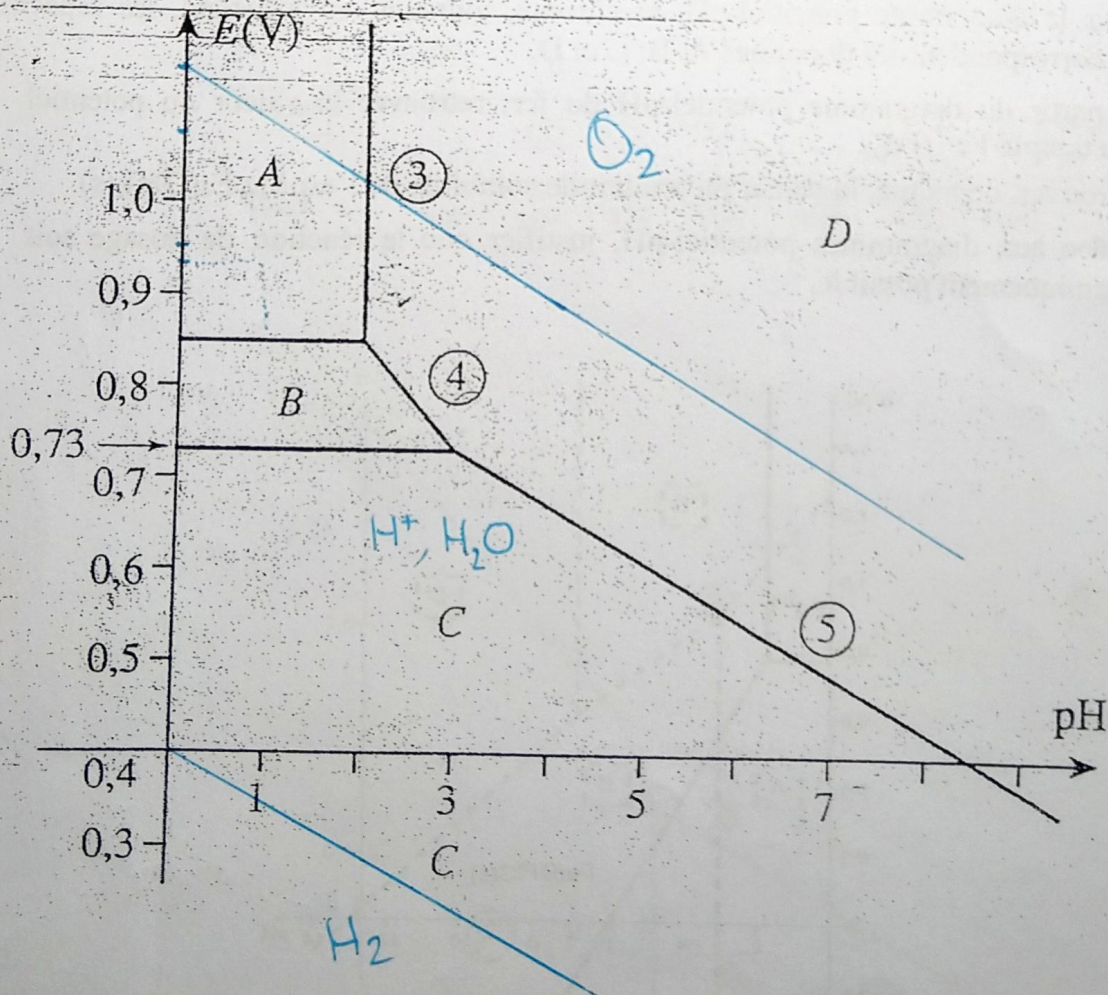
2°) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standards  $E^{\circ}_1$  et  $E^{\circ}_2$  des couples Hg(II)/Hg(I) et Hg(I)/Hg(0).

3°) Déterminer le produit de solubilité de HgO.

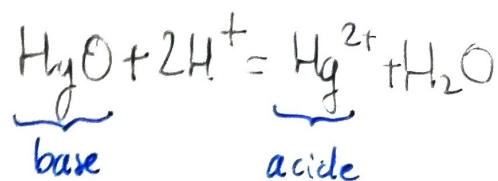
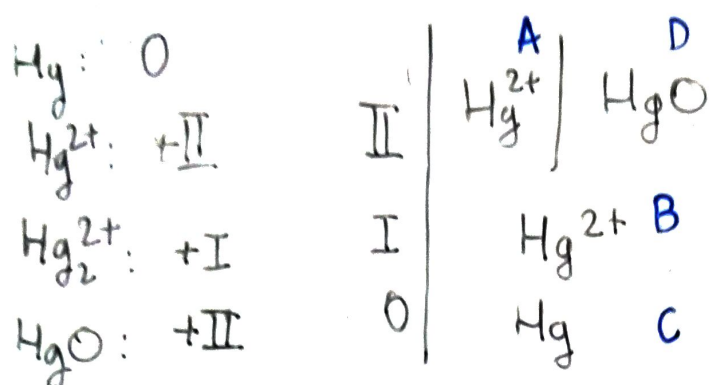
4°) Equilibrer l'équation redox  $\text{B} = \text{C} + \text{D}$ . Calculer sa constante d'équilibre.

5°) Superposer le diagramme de l'eau et déduire :

- Le métal mercure est-il attaqué par un acide fort non-oxydant comme l'acide sulfurique dilué ?
- Existe-t-il une espèce pouvant oxyder l'eau ?
- Quelles sont les espèces susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air ? Ecrire les réactions d'oxydation éventuelles à  $\text{pH} = 5$ .



5/1



5/2

Frontière  $\frac{A}{B}$ : Hg<sup>2+</sup>/Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>

$$E = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_0^2}{C_0} = 0,85 \text{ V}$$

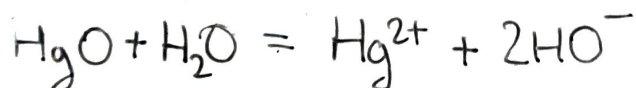
$$\Leftrightarrow E_1^{\circ} = 0,91 \text{ V}$$

Frontière  $\frac{B}{C}$ : Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Hg

$$E = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_0^2}{C_0} = 0,73$$

$$\Leftrightarrow E_2^{\circ} = 0,79 \text{ V}$$

5/3

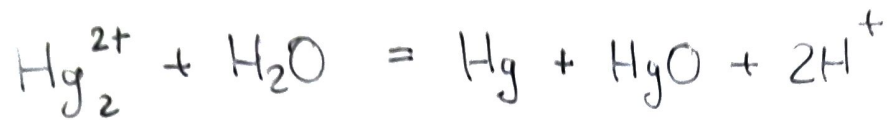


À la frontière

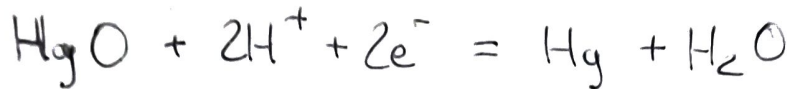
$$K_S = [\text{Hg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 10^{-2} \left( \frac{10^{-14}}{10^{-2}} \right)^2 = 10^{-26}$$



5/4



5/5



$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

$$= E^{\circ} - 0,06 \text{ pH}$$

- Non car  $\text{H}^+ \cap \text{Hg} \neq \emptyset$
- Non, toutes les espèces ont un domaine commun avec l' $\text{H}_2\text{O}$
- $\underbrace{\text{Hg}}_C$  et  $\underbrace{\text{Hg}_2^{2+}}_B$
- Hg à pH=5