

Solutions aqueuses

TD Diagramme E-pHExercice 1

On donne le diagramme E-pH relatif aux espèces suivantes : Mn(s) , Mn^{2+} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- , $\text{MnO}_2(\text{s})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$. 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 $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.
- 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 : Pb^{2+} , Pb(s) , PbO(s) , $\text{PbO}_2(\text{s})$, $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$. 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 $\text{pH} = 0$ 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 Na^+ et d'ions Cl^- et ClO^- en quantité équimolaire.

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

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

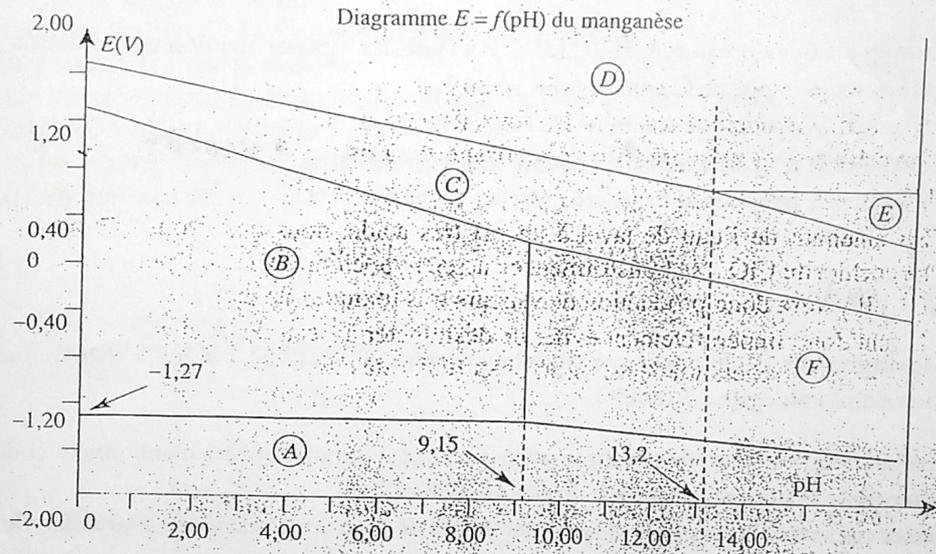
Données : $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = E^\circ_1 = 1,58 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ_2 = 1,40 \text{ V}$.

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

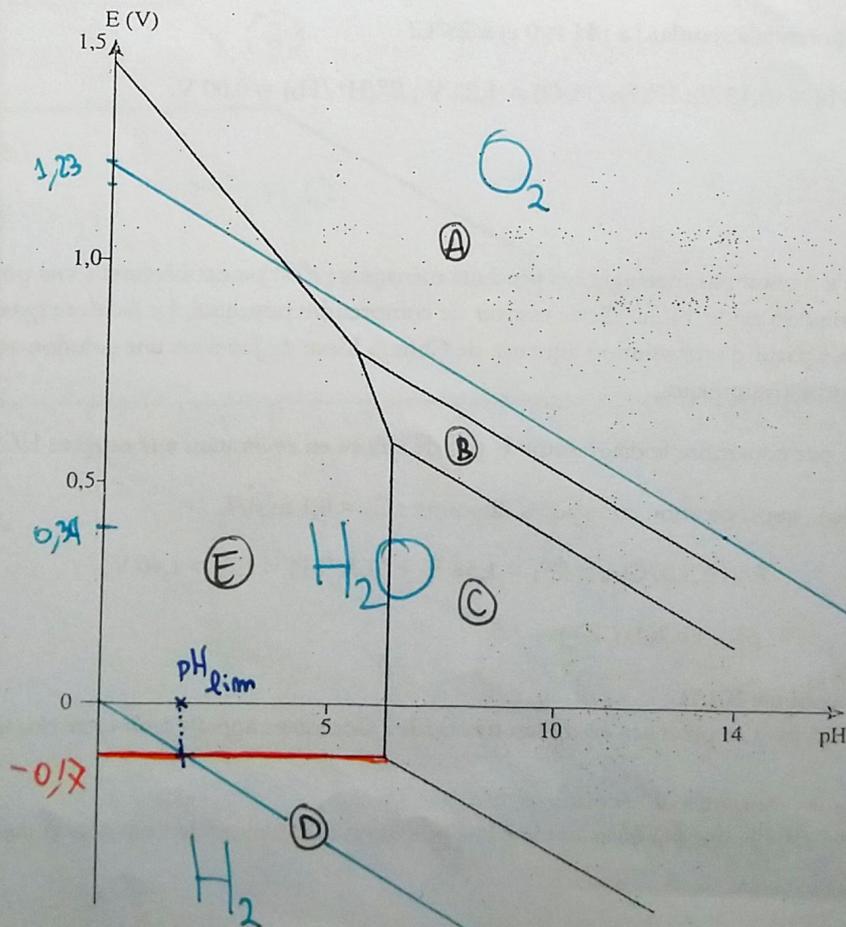
- 1) Tracer le diagramme E-pH.
- 2) Quelle réaction peut se produire en milieu très acide ? Comment appelle-t-on cette réaction ? Calculer sa constante d'équilibre.
- 3) Conclure sur les consignes de sécurité.
- 4) L'eau de Javel est-elle une solution stable ? Les potentiels des couples de l'eau sont 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 :	
$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$	$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$
$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ V}$	

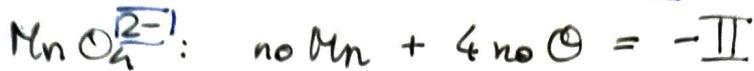


[Pb]



EXCEPTION

1/1

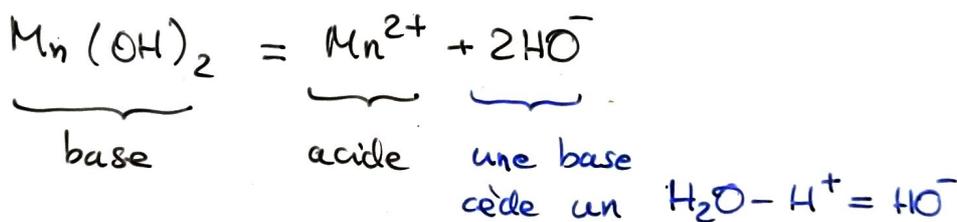


$$\Leftrightarrow \text{no Mn} = -II - 4(-II) = -II + VIII = +VI$$

Diag. de situation:

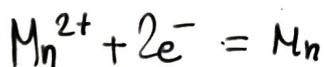
VII		MnO_4^-	(D)	
VI		MnO_4^{2-}	(E)	
IV		MnO_2	(C)	
II		Mn^{2+}	(B)	$Mn(OH)_2$ (F)
0		Mn	(A)	

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^{2+}/Mn)

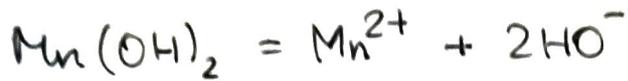


$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Mn^{2+}]}{1} = -1,18 + \frac{0,06}{2} \log C = -1,27$$

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

1/3

Équilibre de précipitation:



À l'équilibre:

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

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

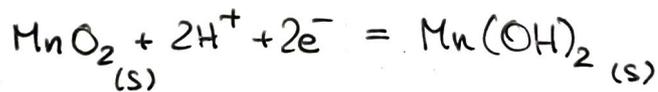
$$= C \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^2$$

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

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

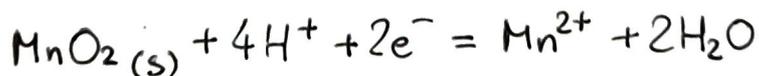
1/4

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



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

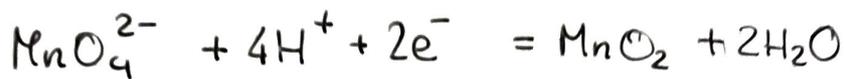
$\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$:



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

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

1/5 Demi-éq puis Nernst entre (E) et (C)
= MnO_4^{2-} et MnO_2

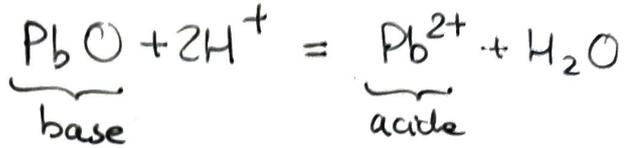
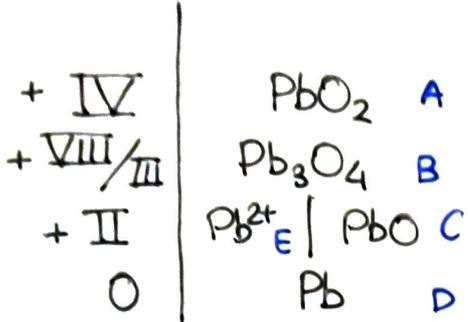
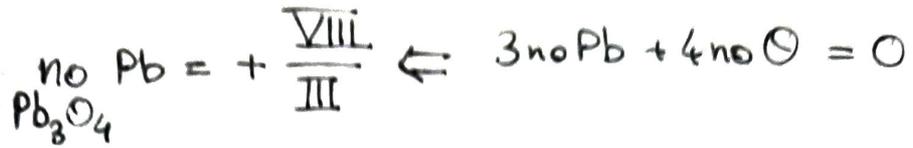


$$E = E^{0''} + \frac{0,06}{2} \log ([\text{H}^+]^4 \cdot c)$$

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

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

2/1



2/2



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

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

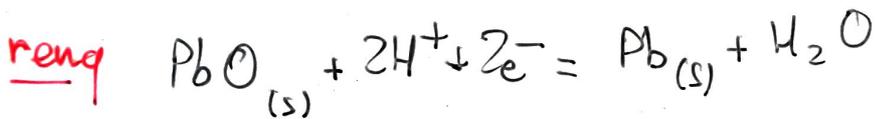
En $\text{pH}=0$: $E = 1,5 \text{ V} = E_?^{\circ} - 0 - 0$

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 pH_{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.



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

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

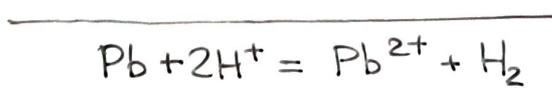
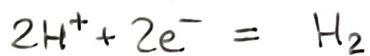
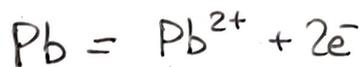
$$= -0,17 \text{ V}$$

Intérsection en pH_{lim}

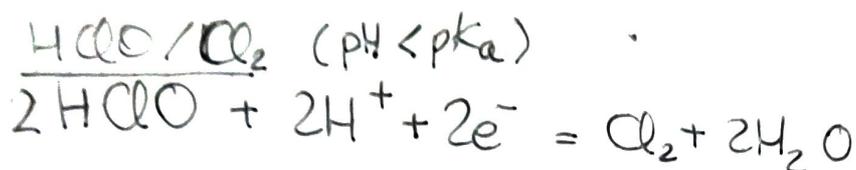
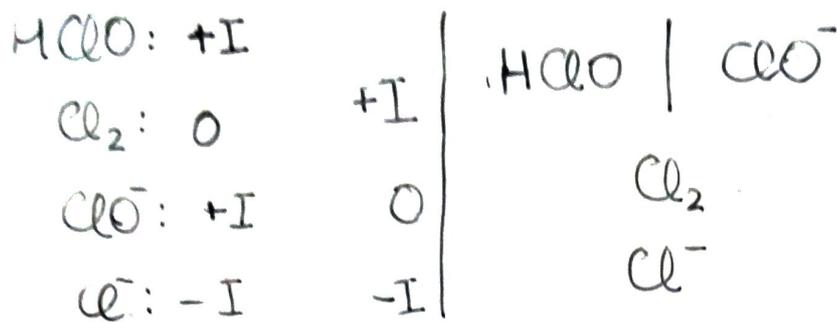
$$-0,06 \text{ pH} = -0,18$$

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

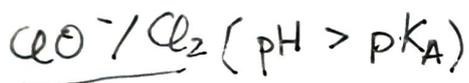
Si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{lim}}$:



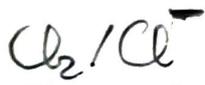
3/4



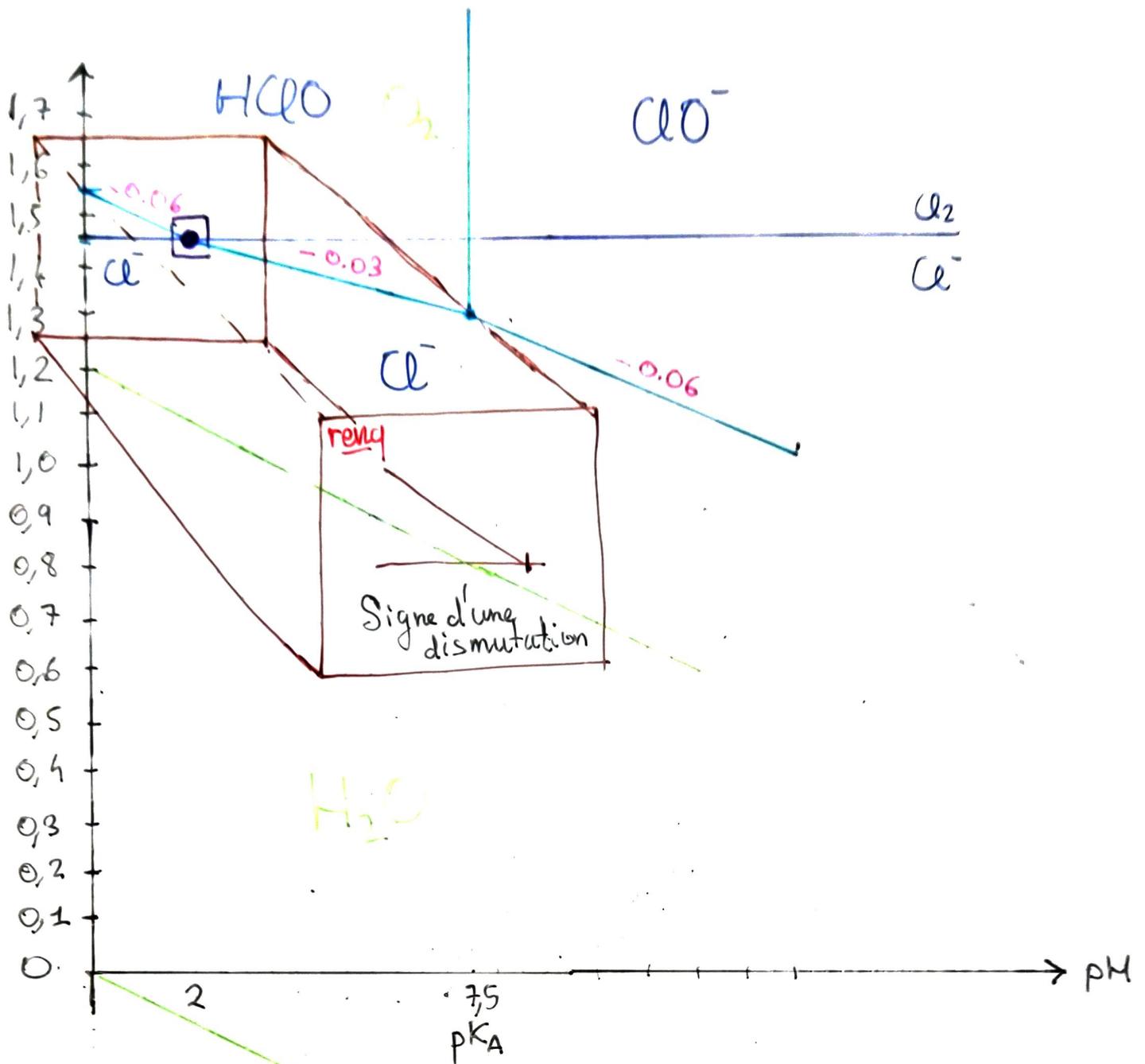
$$\begin{aligned} E &= E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_0^2 [\text{H}^+]^2}{C_0} \\ &= E_1^{\circ} + 0,03 \log C_0 - 0,06 \text{ pH} \\ &= 1,55 - 0,06 \text{ pH} \end{aligned}$$



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

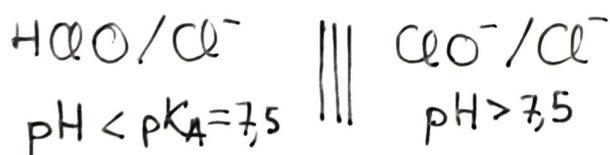


$$\begin{aligned} E &= E_2^{\circ} + 0,03 \log \frac{C_0}{C_0^2} \\ &= 1,43 \text{ V} \end{aligned}$$



remar Cl₂ se retrouve avec deux domaines disjoints, il va se dismuter

pour 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

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

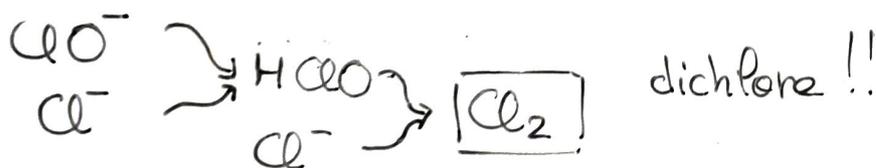
$$\text{ie } E_3^0 = 1,49$$



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

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

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.

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

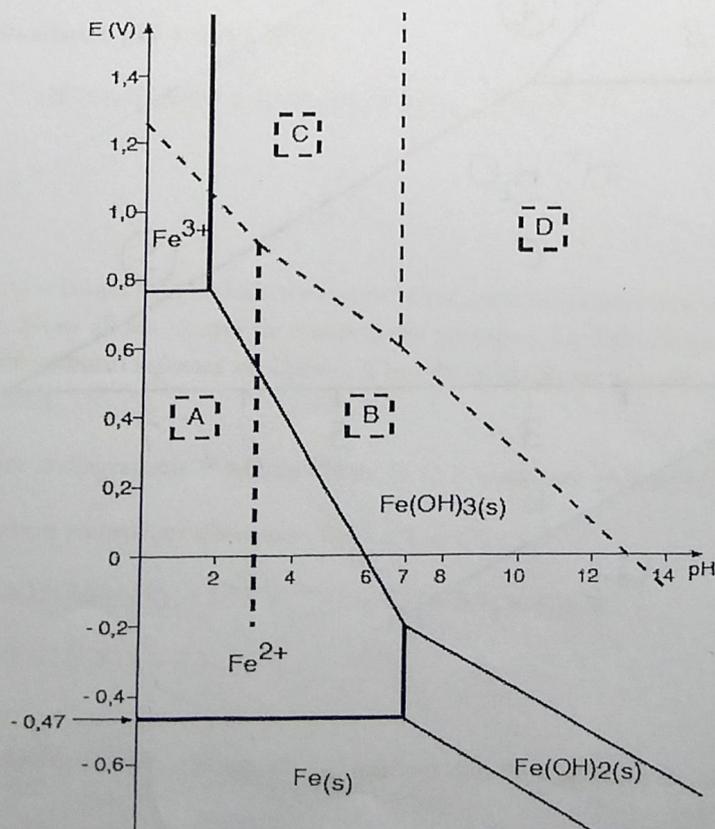
2. On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du fer (traits pleins) auquel on a superposé une partie de celui du chrome (traits pointillés) limité aux espèces $Cr^{3+}(aq)$, $Cr_2O_3(s)$, $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ et $CrO_4^{2-}(aq)$ (diagrammes établis en considérant que la concentration totale en espèces 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

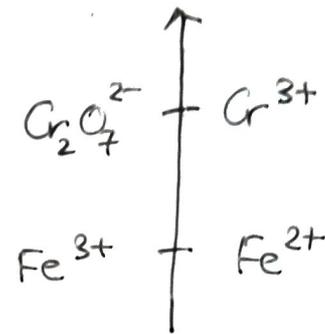


4/1/b

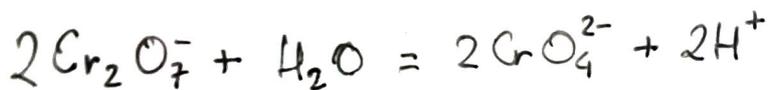
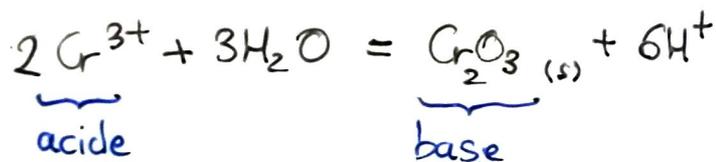
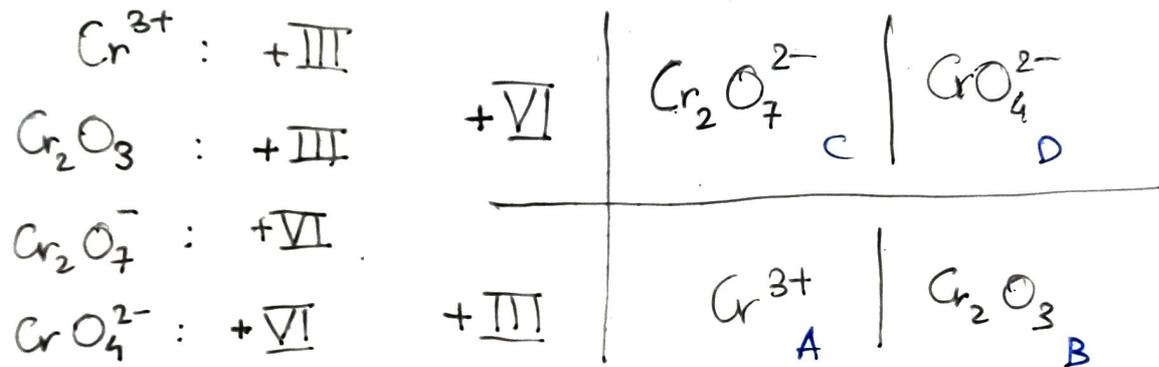
$$\log K^0 = \frac{6}{0,06} (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}})$$

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

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



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

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) Hg^{2+} et ion mercure (I) 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.

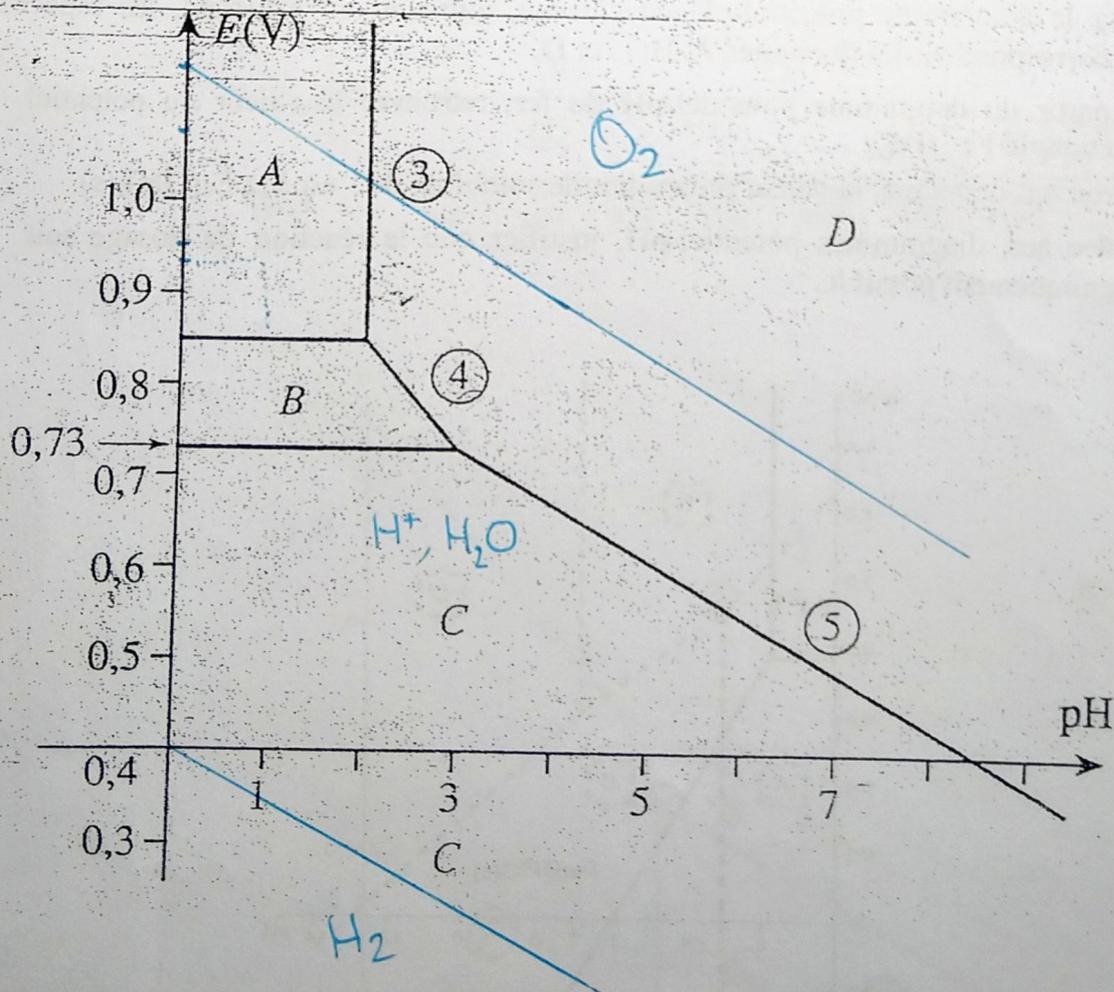
2° Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E°_1 et E°_2 des couples Hg(II)/Hg(I) et Hg(I)/Hg(0).

3° Déterminer le produit de solubilité de HgO.

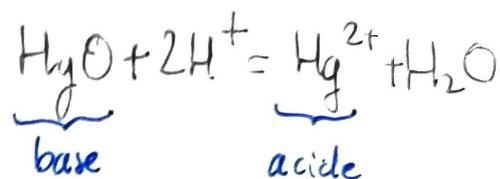
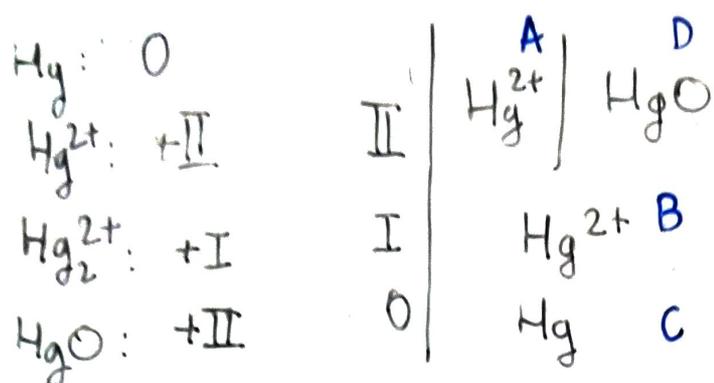
4° Equilibrer l'équation redox $B = C + D$. Calculer sa constante d'équilibre.

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 $\frac{A}{B}$: Hg²⁺/Hg₂²⁺

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

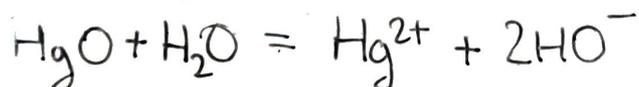
$$\Leftrightarrow E_1^{\circ} = 0,91 \text{ V}$$

Frontière $\frac{B}{C}$: Hg₂²⁺/Hg

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

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

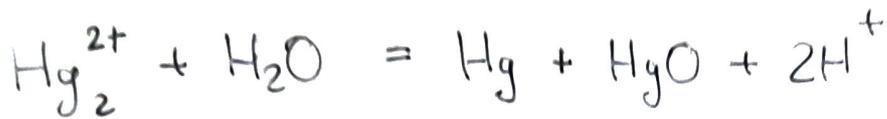
5/3



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' H_2O
- $\underbrace{\text{Hg}}_C$ et $\underbrace{\text{Hg}_2^{2+}}_B$
- Hg à pH=5