

DIAGRAMMES POTENTIEL-pH

Pour tous les exercices se déroulant à 25°C, prendre $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

1. Diagramme E-pH de l'iode.

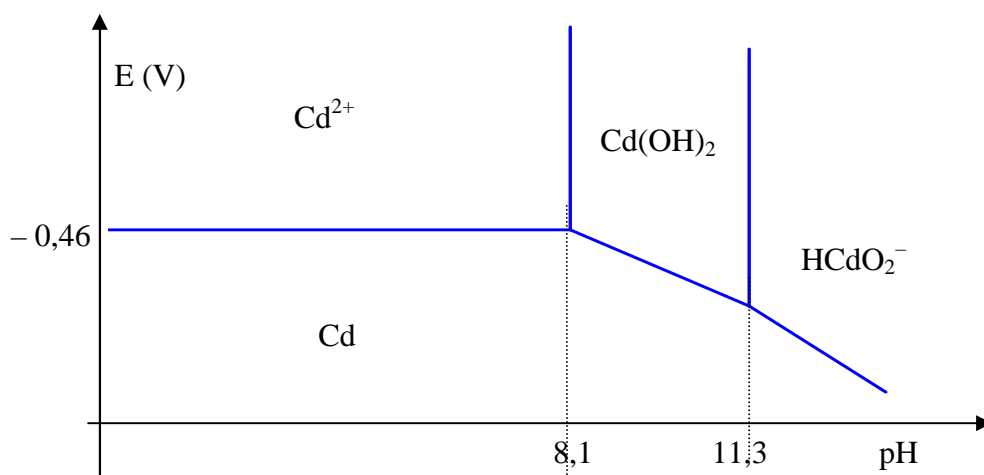
La dissolution de l'iode solide conduit essentiellement aux espèces suivantes : I_2 (dissous), I^- (iodure) et IO_3^- (iodate). L'acide HI est un acide fort dans l'eau ($\text{p}K_a = -9,5$) et l'acide HIO_3 ($\text{p}K_a = 0,8$) sera, par simplification, lui aussi considéré comme un acide fort.

- Les potentiels standard des couples I_2 (dissous)/ I^- et IO_3^-/I^- sont respectivement 0,621 V et 1,085 V à $\text{pH} = 0$ et à 25°C.
- En déduire celui du couple IO_3^-/I_2 (dissous) dans les mêmes conditions.
- Tracer le diagramme d'équilibre potentiel-pH de l'iode pour une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Discuter la stabilité de l'iode en fonction du pH.

2. Diagramme potentiel-pH du cadmium

On donne le diagramme potentiel-pH, tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Déterminer $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.
- Calculer les produits de solubilité relatifs à $\text{Cd}(\text{OH})_2$.
- Donner les équations des droites du diagramme.
- Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ?



3. Lecture du diagramme E-pH de l'élément chlore

On donne ci-dessous le diagramme E-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 $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore
- en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : dichlore Cl_2 en solution, acide hypochloreux HClO , ion hypochlorite ClO^- et ion chlorure Cl^-
- en prenant $(RT/F)\ln 10 = 0,06 \text{ V}$

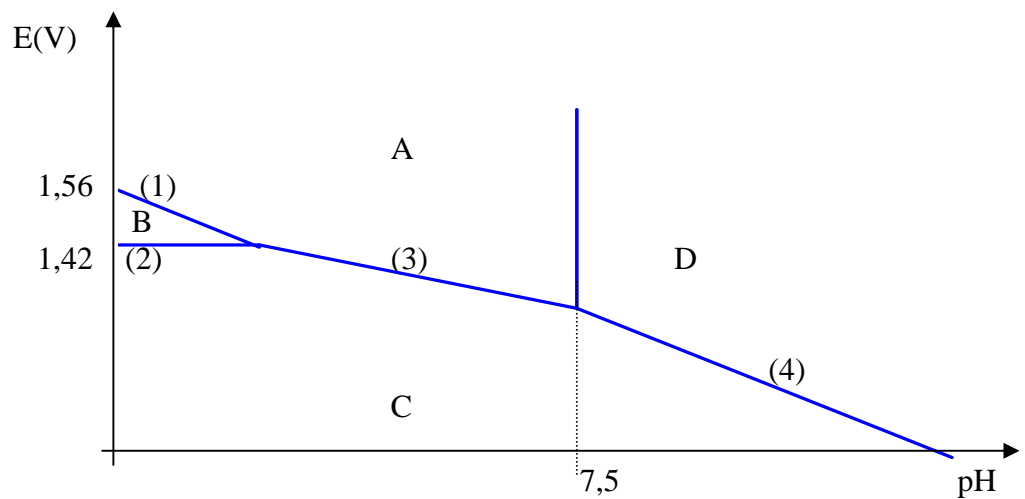
- Identifier chacun des domaines repérés de A à D. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacun d'eux.

Par la suite, une espèce chimique sera désignée, dans le texte, par la lettre de son domaine.

- Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard E°_1 et E°_2 des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.

c) Écrire l'équation-bilan de la réaction

$A \rightleftharpoons D$ et déterminer la constante d'équilibre correspondante.



d) Quelles sont les pentes des segments 1, 3 et 4 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.

e) Équilibrer l'équation redox : $B \rightleftharpoons A + C$. Calculer, à l'aide des potentiels standard, sa constante d'équilibre K .

f) L'eau de Javel est un mélange, supposé équimolaire, de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

- quel est son pH pour $c_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$? Quel est le potentiel redox du système ?
- il est fortement déconseillé d'acidifier la solution : justifier cette remarque en décrivant ce qui se passerait lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.
- quand on ajoute de l'eau de Javel dans une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation en superposant les diagrammes E-pH des éléments fer et chlore. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

4. Dismutation de HNO_2

a) Montrer que l'acide nitreux HNO_2 est instable par rapport à NO et NO_3^- . Calculer la constante de la réaction de dismutation de HNO_2 .

b) Tracer le diagramme E-pH pour les nombres d'oxydation II, III et V de l'azote avec $c_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $P(\text{NO}) = 1 \text{ bar}$.

c) Que se passe-t-il en milieu alcalin ?

Données :

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 1,0 \text{ V}$$

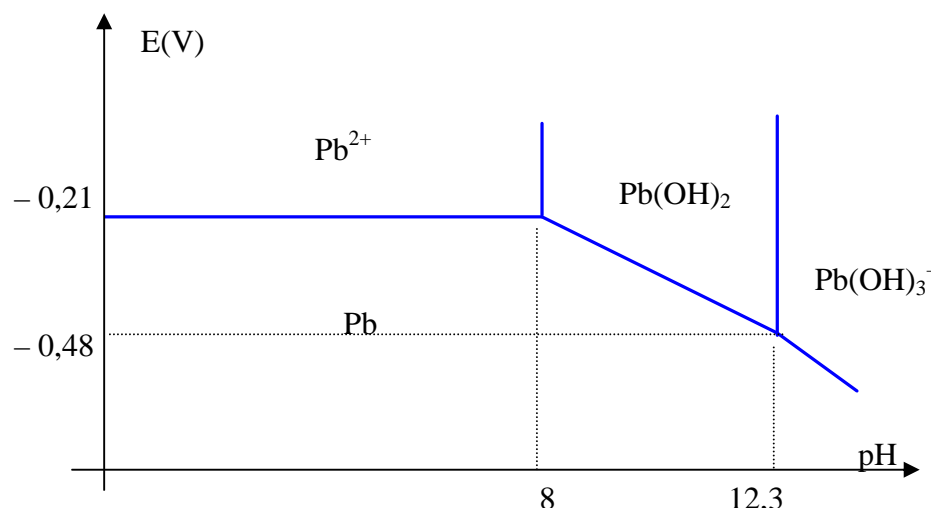
$$\text{p}K_a(\text{HNO}_2) = 3,3$$

5. Diagramme E-pH du plomb

On propose le diagramme potentiel-pH du plomb, tracé pour $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer :

a) Le produit de solubilité K_S de $\text{Pb}(\text{OH})_2$.



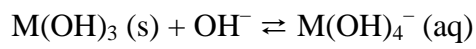
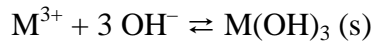
b) La constante de l'équilibre : $\text{Pb(OH)}_2 (\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_3^-$

c) Les potentiels standard $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ et $E^\circ(\text{Pb(OH)}_3^-/\text{Pb})$.

6. Diagramme E-pH d'un métal

On propose le diagramme potentiel-pH d'un métal M tracé pour une concentration $[\text{M}^{3+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Calculer les constantes K_1 et K_2 correspondant respectivement aux deux équilibres :



b) Déterminer les potentiels standard E° des couples suivants : M^{3+}/M , $\text{M(OH)}_3/\text{M}$ et $\text{M(OH)}_4^-/\text{M}$.

