

DIAGRAMMES POTENTIEL-pH - EXERCICES

1. Exploitation du diagramme potentiel-pH du fer :

On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH du fer, pour lequel les espèces considérées sont : Fe_s , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

a) Placer les espèces sur le diagramme.

b) On donne : $E^\circ (\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; E°

$(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{gaz})) = 0,00 \text{ V}$. Tracer les droites relatives à ces deux couples pour $P(\text{O}_2)$ et $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$.

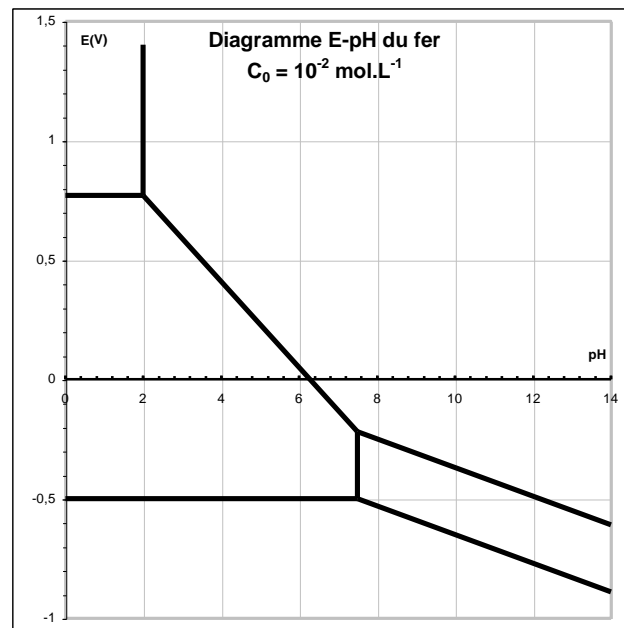
c) On introduit de la poudre de fer dans une solution aqueuse désaérée :

- acide de $\text{pH} = 1$: écrire la réaction complète et décrire les phénomènes observés ;
- basique de $\text{pH} = 13$: mêmes questions.

d) Un précipité d'hydroxyde de fer II se transforme rapidement et change de couleur au contact de l'air. Justifier et écrire la réaction correspondante.

e) En milieu acide ($\text{pH} < 3$) le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu

est constant et vaut $0,34 \text{ V}$. Qu'observe-t-on en mettant du cuivre métallique dans une solution de chlorure de fer III acide ($\text{pH} = 1$). Comment peut-on mettre en évidence les produits de réaction ?

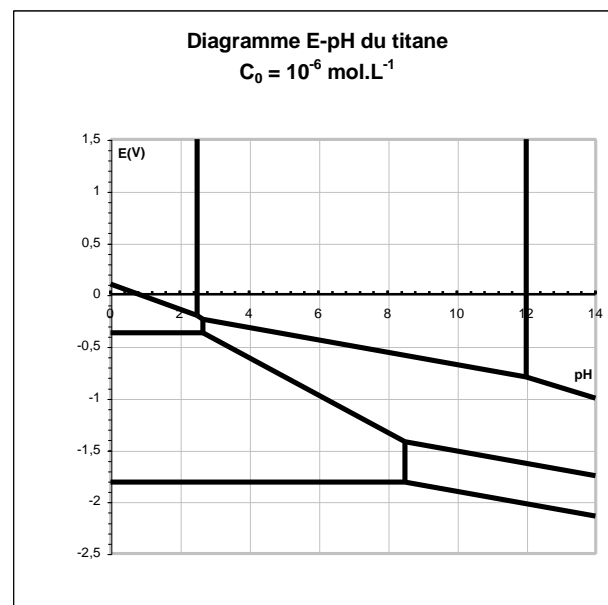


2. Diagramme potentiel-pH du titane :

On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH du titane, tracé en considérant les espèces :

- Ti , $\text{Ti}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ solides ;
- Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} , HTiO_3^- dissoutes.

Attribuer chaque espèce à son domaine.



3. Diagramme potentiel-pH du cadmium :

On donne le diagramme potentiel-pH du cadmium pour une concentration en cadmium dissous égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

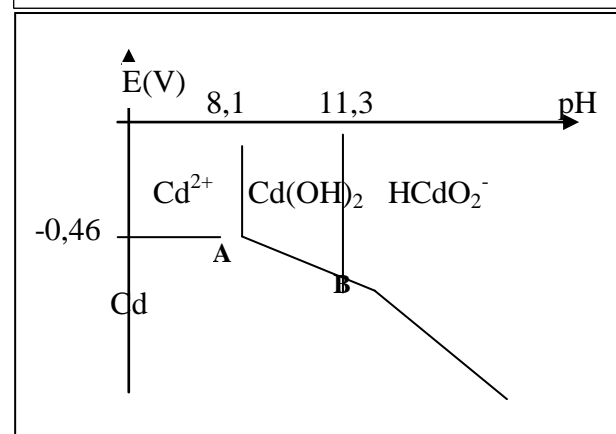
- a) Déterminer la valeur de $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.
- b) Calculer les produits de solubilité relatifs à $\text{Cd}(\text{OH})_2$.
- c) Quelle est la pente du segment AB.
- d) Le cadmium peut-il réagir sur l'eau ?

4. L'eau de javel (Mines Ponts PSI 03) :

On donne le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Les seules espèces considérées sont HClO , ClO^- , Cl_2 et Cl^- en solution aqueuse.

a) Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.



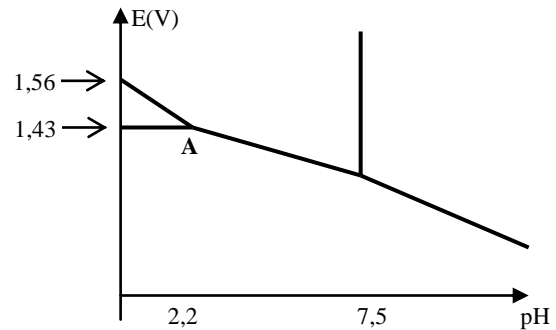
b) On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il au-delà du pH du point A ?
L'eau de javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium.

c) Ecrire la réaction bilan de formation de l'eau de Javel.

d) L'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier.

e) Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Conclusion ?

Données à 298 K et à pH = 0 : $E^{\circ}_1 (Cl_2 / Cl^-) = 1,39 \text{ V}$; $E^{\circ}_2 (HClO/Cl_{2aq}) = 1,59 \text{ V}$.

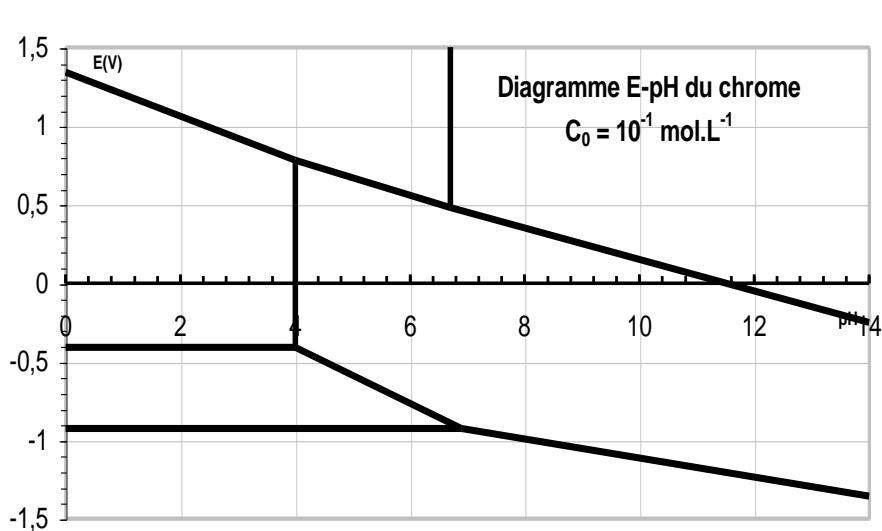


5. Etude du diagramme potentiel-pH du chrome (CCP PC 05) :

Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est donné ci-contre.

Les espèces considérées sont Cr (s), Cr^{2+} , Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $Cr(OH)_3$ (s).

Superposer les droites correspondant aux deux couples de l'eau.



Le tracé a été réalisé pour une concentration totale en chrome dissous égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et en considérant qu'il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

- Attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6.
- Etablir l'équation de la frontière entre Cr^{3+} et $Cr(OH)_3$ (s).
- A partir des données, établir l'équation de la frontière entre $Cr(OH)_3$ (s) et Cr^{2+} à une constante près.
- Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre $Cr(OH)_3$ (s) et CrO_4^{2-} . En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.
- Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Ecrire la réaction correspondante.
- On constate expérimentalement que le chrome métal ne réagit pas avec l'eau dans un vaste domaine de pH. Expliquez ce phénomène en vous appuyant sur la lecture du diagramme potentiel-pH.
- Ecrire la réaction du dichromate de potassium $Cr_2O_7^{2-}$ sur l'eau. A quelle condition sur le pH les solutions de dichromate de potassium sont-elles stables (aucun calcul n'est attendu) ?

Données à 298 K :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à pH = 0

couple	$Cr^{2+} / Cr(s)$	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$O_2(g) / H_2O$
E° (en V)	-0,91	-0,41	1,33	1,23

$pK_s (Cr(OH)_3(s)) = 31,0$; $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2 CrO_4^{2-} + 2 H^+$ $K = 10^{-14,4}$