

## 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 :  $\text{Fe}_s$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

a) Placer les espèces sur le diagramme.

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

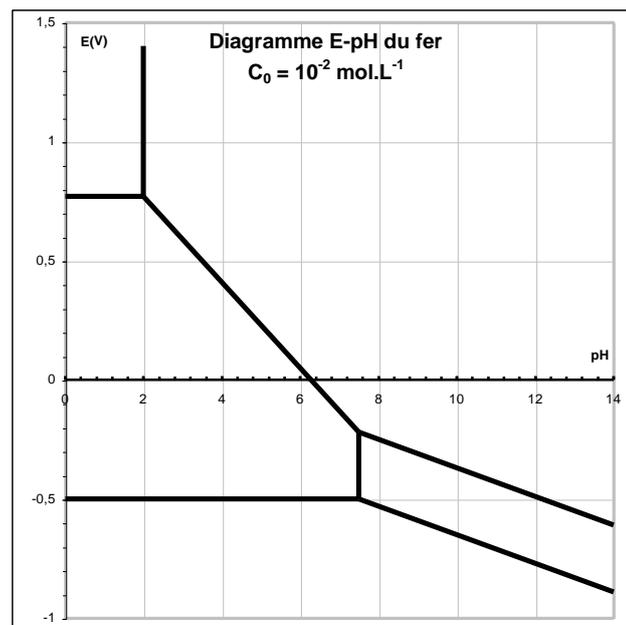
$(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{gaz})) = 0,00 \text{ V}$ . Tracer les droites relatives à ces deux couples pour  $P(\text{O}_2)$  et  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ .

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  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  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 ?

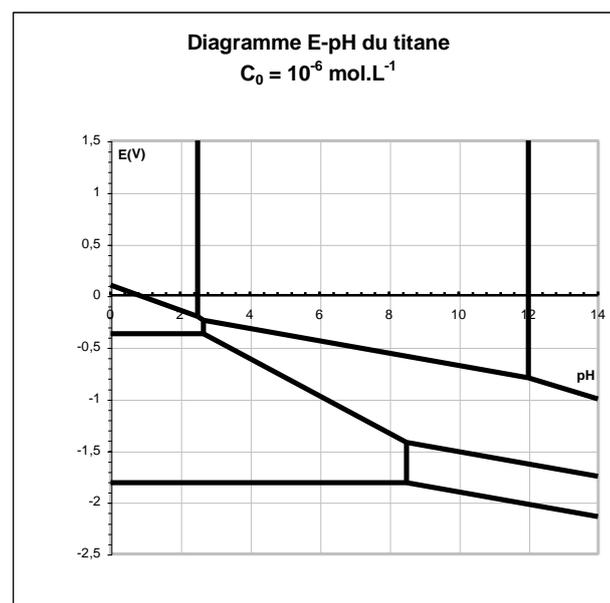


### 2. Diagramme potentiel-pH du titane :

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

- $\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  solides ;
- $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{HTiO}_3^-$  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  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

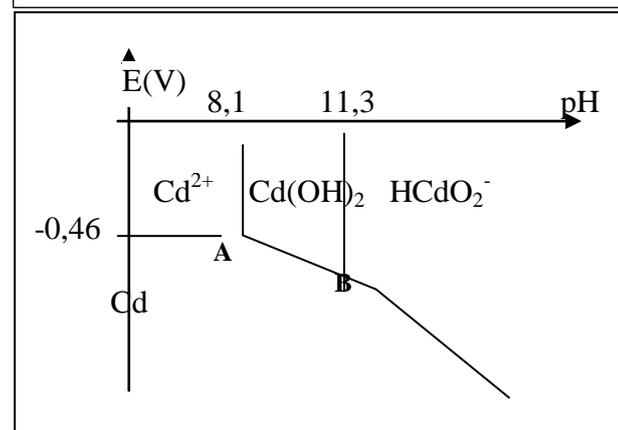
- a) Déterminer la valeur de  $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ .
- b) Calculer les produits de solubilité relatifs à  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .
- c) Quelle est la pente du segment AB.
- d) Le cadmium peut-il réagir sur l'eau ?

### 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  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse.

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



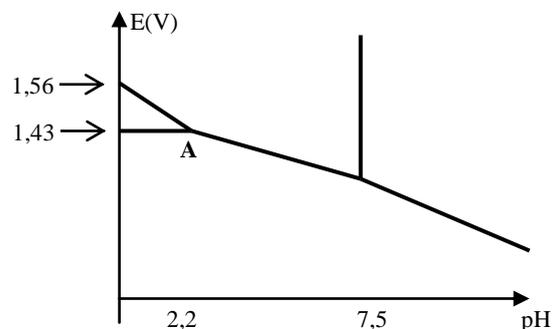
b) On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il au-delà du pH du point A ?  
L'eau de javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium.

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

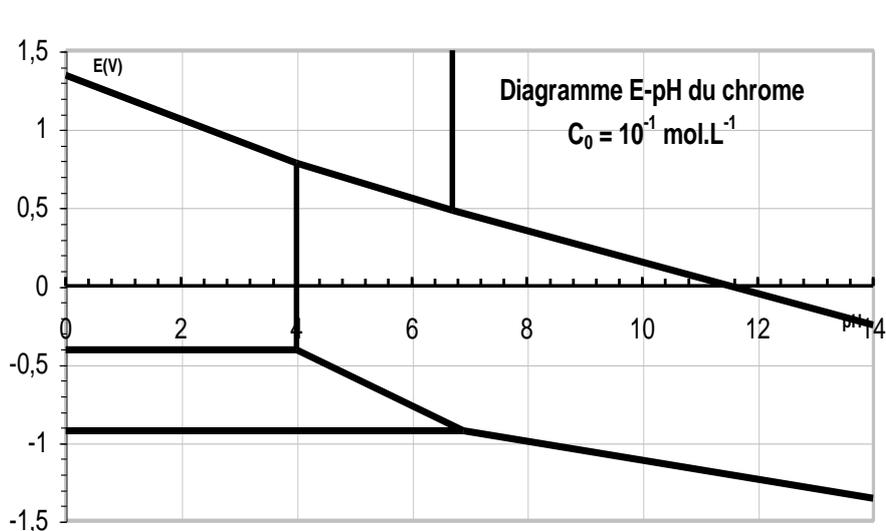


### 5. Etude du diagramme potentiel-pH du chrome ( CCP PC 05 ) :

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.

a) Attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6.

b) Etablir l'équation de la frontière entre  $Cr^{3+}$  et  $Cr(OH)_3$  (s).

c) A partir des données, établir l'équation de la frontière entre  $Cr(OH)_3$  (s) et  $Cr^{2+}$  à une constante près.

d) 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.

e) Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Ecrire la réaction correspondante.

f) 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.

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

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