

## Vrai / Faux

1.  $O_{2(g)}$  est de moins en moins oxydant à mesure que le pH augmente.

Vrai  Faux

2. Une frontière verticale traduit un équilibre entre deux espèces chimiques dont l'élément principal est au même nombre d'oxydation.

Vrai  Faux

3. La valeur du potentiel standard d'un couple est égale à l'ordonnée à l'origine de la frontière relative à ce couple.

Vrai  Faux

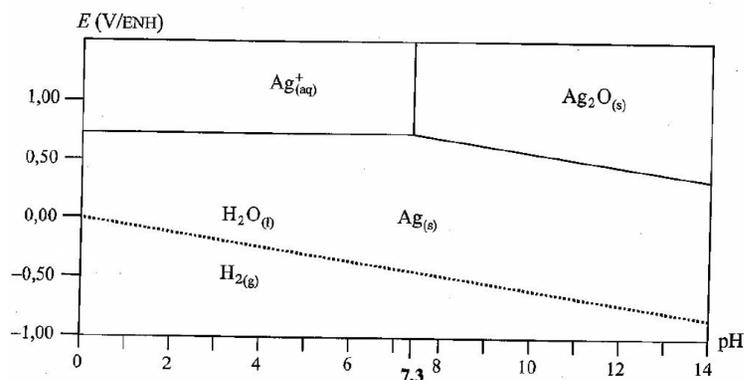
4. Une transformation d'oxydoréduction entre deux espèces est favorisée si leurs domaines de stabilité se superposent.

Vrai  Faux

## Pour bien démarrer

## Exercice n°1 - Diagramme potentiel-pH de l'argent (★)

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces  $Ag_{(s)}$ ,  $Ag_2O_{(s)}$  et  $Ag_{(aq)}^+$ , pour une concentration en ions argent égale à  $C_{Ag^+} = 10^{-1}$  mol/L. On superpose au diagramme la droite relative au couple  $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$ , tracée pour  $P_{H_2} = 1$  bar.



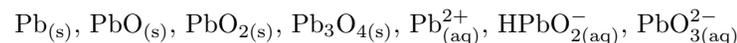
- Établir l'équation de la frontière relative au couple  $Ag^+/Ag$ .
- Déterminer la pente de la frontière relative au couple  $Ag_2O_{(s)}/Ag$ .
- Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions  $Ag^+$  dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- L'argent est-il stable dans l'eau ? dans l'air ?

Donnée à 298 K :  $E^0(Ag^+/Ag) = 0,80$  V.

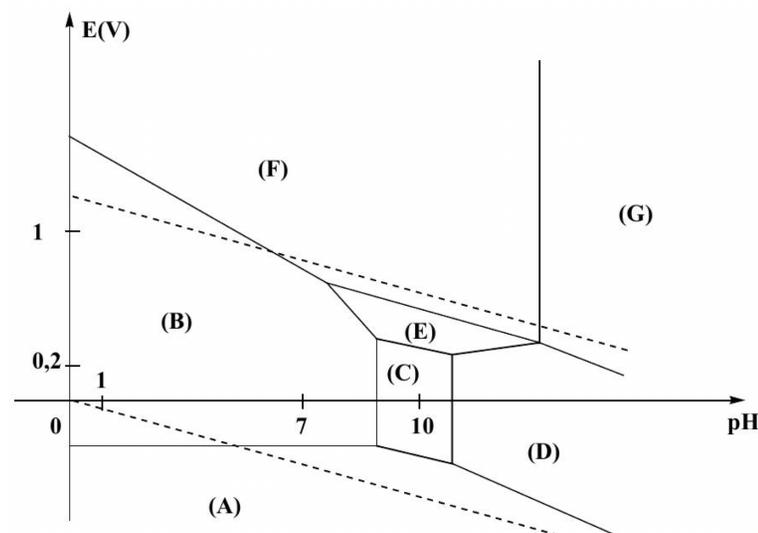
## Exercices essentiels

## Exercice n°2 - Diagramme potentiel-pH du plomb (★★)

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-dessous sont les suivantes :

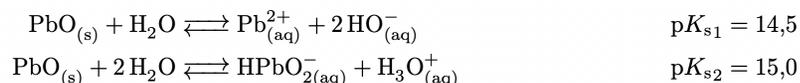


La concentration de chaque espèce dissoute est égale à  $c = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.



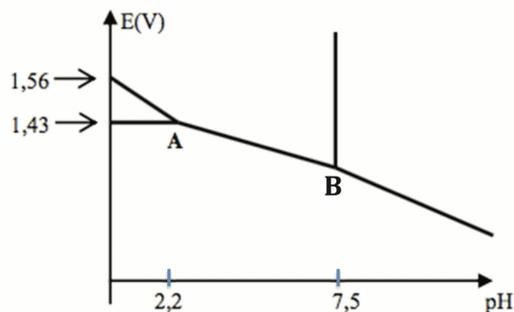
- Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.
- Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de PbO et Pb<sup>2+</sup>.
- Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de PbO<sub>(s)</sub>.
- Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7 contenue dans une canalisation au plomb.

Données : produits de solubilité



### Exercice n°3 - Préparation de l'eau de Javel (★★)

On donne ci-dessous le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à 0,10 mol·L<sup>-1</sup>. Les seules espèces à considérer sont HClO, ClO<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub> et Cl<sup>-</sup> en solution aqueuse.



- Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.
- On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre pH<sub>A</sub> et pH<sub>B</sub> ? Écrire une équation pour la réaction correspondante.
- Donner la pente de la droite (AB).

- Déterminer le pK<sub>a</sub> du couple HClO/ClO<sup>-</sup>.
- Déterminer le potentiel standard E<sub>3</sub><sup>o</sup> du couple HClO/Cl<sup>-</sup>.

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

- Écrire une équation de réaction de formation de l'eau de Javel.
- Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de javel avec un détergent acide ? Quel est le gaz toxique qui se dégage ? Que pouvez vous en conclure ?

Données à 298 K et à pH = 0 : E<sub>1</sub><sup>o</sup>(Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>) = 1,4V ; E<sub>2</sub><sup>o</sup>(HClO/Cl<sub>2</sub>) = 1,6V.

### Éléments de réponse

#### Vrai / Faux

1. Vrai   2. Vrai   3. Faux   4. Faux

#### Exercice n°1

- Frontière redox : équation de frontière donnée par la formule de Nernst.  
On en déduit :  $E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,74 \text{ V}$ .
- Frontière redox. Demi équation associée :  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2e^- = 2\text{Ag}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ . On en déduit  $E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) - 0,06\text{pH}$ .  
La frontière entre  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Ag}$  a donc une pente de  $-0,06\text{V}$ .
- On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de  $\text{Ag}^+$ . Lorsque l'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . On va donc observer l'apparition d'un dépôt solide de  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans le fond du bécher.  
Équation de réaction associée :  $2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .
- L'argent et l'eau ont un domaine de stabilité en commun, l'argent est donc stable dans l'eau. En revanche, la droite relative au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est toujours au dessus du domaine de stabilité de  $\text{Ag}$  : l'argent n'est donc pas stable dans l'air.

#### Exercice n°2

- A :  $\text{Pb}$ ; B :  $\text{Pb}^{2+}$ ; C :  $\text{PbO}_{(s)}$ ; D :  $\text{HPbO}_2^-$ ; E :  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ; F :  $\text{PbO}_2$ ; G :  $\text{PbO}_3^{2-}$ .
- Frontière redox. Demi équation associée :  $\text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .  
On en déduit l'équation à la frontière  $E_{\text{fr}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ + 0,12 - 0,12\text{pH}$ . Pente de  $-0,12 \text{ V}$ .
- On écrit le  $K_{s1}$  à la frontière avec le domaine de prédominance de  $\text{Pb}^{2+}$ .  
En utilisant  $K_e$ , on trouve  $\text{pH}_{\text{fr}} = \frac{1}{2}(-\log c + 2pK_e - pK_{s1}) = 8,8$ .  
De même à la frontière de prédominance avec  $\text{HPbO}_2^-$  :  $\text{pH}_{\text{fr}} = pK_{s2} + \log c = 11$ .
- Le domaine de stabilité du dioxygène est le domaine au dessus de la deuxième droite pointillée. À pH 7, l'espèce stable du plomb ayant un domaine commun avec  $\text{O}_2$  est  $\text{PbO}_2$ . L'équation bilan s'écrit donc  $\text{Pb}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{PbO}_{2(s)}$ .