

## Chapitre 9

### DIAGRAMMES POTENTIEL E-pH

On se placera à 25°C pour tous ces exercices.

#### Exercice 1 : Eau de Javel (\*\*)

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}^-$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Les espèces à base de chlore à considérer sont  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  pour les espèces en solution, et  $\text{Cl}_2$  pour les espèces gazeuses.

##### Données

$$E^\circ_1 = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} \quad E^\circ_2 = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$$

$$E^\circ_3 = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ_4 = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7$$

Convention : La concentration de travail est fixée à  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ; la pression des espèces gazeuses est fixée à 1 bar. On prendra par convention l'égalité des concentrations aux frontières entre solutés.

Construire le diagramme E-pH du chlore.

L'eau de Javel est-elle stable thermodynamiquement ?

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

#### Exercice 2: Dismutation de l'eau oxygénée (\*\*)

1) Déterminer la valeur du potentiel standard  $E^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ).

2) Tracer le diagramme de prédominance de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pour  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{lim}} = 0,10 \text{ mol/L}$ ,  $P(\text{O}_2) = 0,20 \text{ bar}$  et  $\text{pH} = 0$ .

3) Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  est-il stable en solution ? Sinon écrire l'équation - bilan de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le résultat obtenu.

Données :  $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ .

#### Exercice 3: Lecture du diagramme E-pH du Nickel

On limite le diagramme du Nickel aux espèces suivantes:

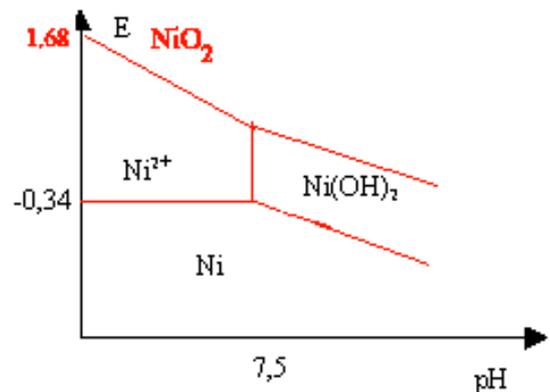
$\text{Ni}(\text{s})$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$  ;  $\text{NiO}_2(\text{s})$ ; ions en solution:  $\text{Ni}^{2+}$ .

La concentration de tracé est égale à  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Déterminer les potentiels standard des couples  $\text{NiO}_2 / \text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ .

Déterminer le produit de solubilité de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Le nickel solide est-il stable dans l'eau ?



#### Exercice 4 : Stabilité des ions permanganates dans l'eau

On donne  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ . Préciser sur un diagramme E-pH les domaines d'existence de l'ion permanganate et de l'ion manganèse. Est-il théoriquement possible de conserver des solutions aqueuses acides contenant des ions permanganates ? C'est pourtant un réactif courant au laboratoire de chimie ; quelle explication peut-on apporter ?

#### Exercice 5 : Corrosion du Zinc

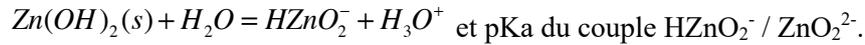
On s'intéresse à la corrosion du Zinc en milieu humide. On se place à 25°C ; les espèces considérées sont  $\text{Zn}(\text{s})$ ,  $\text{HZnO}_2^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

Convention : La concentration de travail est  $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . On considèrera l'égalité des concentrations entre espèces dissoutes sur les frontières.

1) Montrer que  $\text{HZnO}_2^-$ ,  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sont liées par des équilibres acidobasiques. Classer les par basicité croissante.

2) Le diagramme E-pH du Zinc est donné au verso ; compléter-le.

3) Déterminer à l'aide du graphe le pKs du précipité  $\text{Zn(OH)}_2$ , la constante de l'équilibre



4) On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité de l'eau. Le Zinc solide est-il stable dans l'eau ?

