

TD SA4 – Diagrammes E-pH

Application directe du cours

Exercice 1: Diagramme de l'eau

■□□□

On veut construire le diagramme E-pH associé à l'eau. On notera que ce diagramme est associé à deux éléments : l'oxygène (formes O_2 et H_2O) et l'hydrogène (formes H_2 et H_2O). Les pressions partielles sont prises à 1 bar en convention de tracé.

Exercice 2: Diagramme du fer

■ ■ □ □

On veut construire le diagramme E-pH associé au fer. On considère les formes Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$. On choisit une convention de tracé $C_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les pKs des deux précipités sont respectivement 15,1 et 37,0. On donne les potentiels standards : $E_{Fe^{2+},Fe}^o = -0,44 \text{ V}$ et $E_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^o = 0,77 \text{ V}$.

Exercice 3: Diagramme E-pH du magnésium

■ ■ □ □

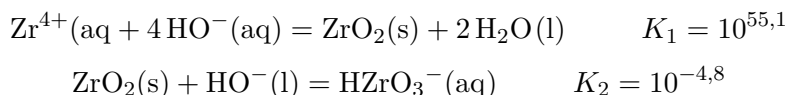
On s'intéresse au diagramme E-pH du magnésium à une concentration de tracé C_T de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces du magnésium apparaissant dans le diagramme sont $Mg_{(s)}$, $Mg_{(aq)}^{2+}$, $Mg(OH)_2_{(s)}$. On indique que le potentiel standard associé au couple Mg^{2+}/Mg vaut $-2,37 \text{ V}$. Le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ vaut $1,5 \cdot 10^{-11}$.

- 1) Tracer le diagramme E-pH du magnésium. En particulier préciser les pentes et les frontières horizontales et verticales.
- 2) Le magnésium est-il stable dans l'eau ?

Exercice 4: Diagramme E-pH du zirconium

■ ■ □ □

Tracer le diagramme E-pH du zirconium en considérant les espèces $Zr_{(s)}$, $Zr_{(aq)}^{4+}$, $ZrO_2_{(s)}$, $HZrO_3^-(aq)$. La concentration de tracé C_T sera égale à $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le potentiel standard associé au couple Zr^{4+}/Zr vaut $-1,44 \text{ V}$. On déterminera tous les potentiels standards manquants. On donne les réactions avec leurs constantes :



Pour réfléchir un peu plus

Exercice 5: Diagramme E-pH du chlore

■ ■ □ □

Tracer le diagramme E-pH associé à l'élément chlore. On prendra en compte les espèces Cl_2 , Cl^- , $HClO$ et ClO^- .

Données :

$$pKa(HClO/ClO^-) = 7,5 \quad E^o(HClO/Cl_2) = 1,59 \text{ V} \quad E^o(Cl_2/Cl^-) = 1,40 \text{ V}$$

Exercice 6: Diagramme E-pH du cadmium



Dans cet exercice on considère les espèces Cd(s) , $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{HCdO}_2^-(\text{aq})$. La concentration de cadmium dissout vaut $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par convention de tracé.

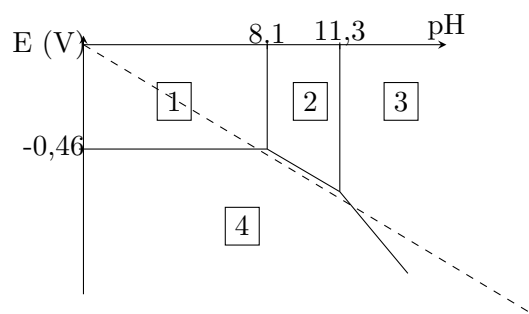


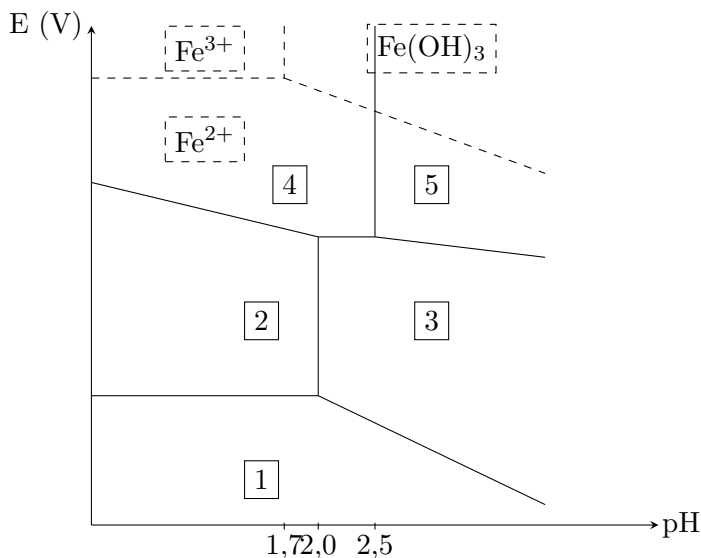
Diagramme E-pH du cadmium

- 1) Indiquer les nombres d'oxydation des espèces de cadmium étudiées.
- 2) Placer les espèces de cadmium sur le diagramme.
- 3) Déterminer le potentiel standard du couple Cd^{2+}/Cd .
- 4) Déterminer le produit de solubilité du dihydroxyde de cadmium.
- 5) Calculer la constante de formation de HCdO_2^- à partir de du dihydroxyde de cadmium et d'ions hydroxydes.
- 6) Donner l'expression de la droite séparant le domaine du dihydroxyde de cadmium et le domaine du cadmium solide.
- 7) Que se passe-t-il si l'on place du cadmium dans l'eau ?

Exercice 7: Diagramme E-pH de l'uranium



On considère le diagramme E-pH de l'uranium, incomplet ci-dessous, superposé au diagramme du fer, complet. Les espèces considérées seront U^{4+} , U^{3+} , UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, U(OH)_4 pour l'uranium. On limitera toute l'étude à $\text{pH} < 4$. Les concentrations des espèces dissoutes à la frontière seront prises égales à $C_T = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Diagrammes E-pH superposés de l'uranium et du fer

Données :

$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$	$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	U(OH)_4	Fe(OH)_3
$E^\circ = 0,31 \text{ V}$	$E^\circ = -0,63 \text{ V}$	$E^\circ = 0,77 \text{ V}$	$pK_{s1} = 24$	$pK_{s2} = 49$	$pK_{s3} = 38$

- 1) Identifier les entités des zones numérotées de 1 à 5.
- 2) Établir l'équation de la frontière entre UO_2^{2+} et U^{4+} .
- 3) Déterminer l'équation de la frontière entre U^{4+} et U(OH)_4 .
- 4) On mélange 25 mL d'acide chlorhydrique à $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 mL de Fe^{3+} à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 mL de U^{4+} à $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 25 mL d'eau distillée.

- A l'aide du diagramme, déterminer la réaction qui se produit ainsi que sa constante.
- Déterminer la composition de la solution à l'état final.
- Déterminer les coordonnées sur le diagramme E-pH du point associé à la solution finale.
- Préciser un protocole de mesure du potentiel et du pH.

Exercice 8: Diagramme E-pH du nickel

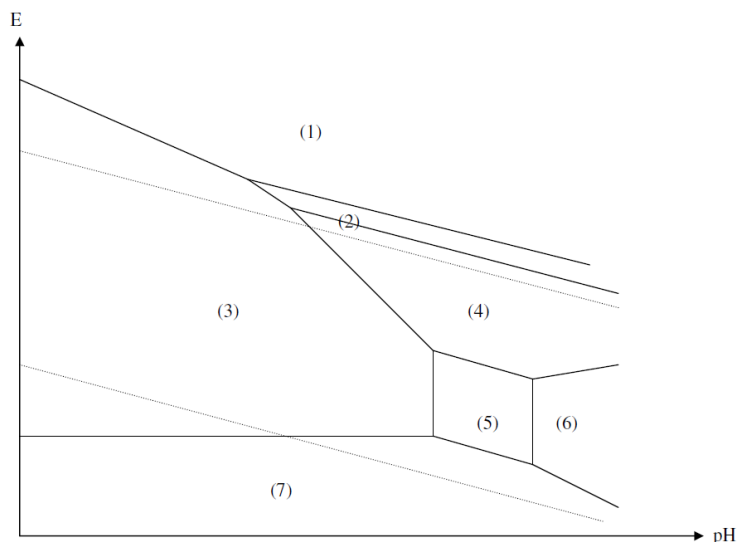


L'allure du diagramme E-pH associé à l'élément Nickel est donnée ci-dessous. Les espèces prises en compte sont les suivantes : les solides Ni, Ni(OH)₂, Ni₃O₄, Ni₂O₃ et NiO₂ et les ions dissous Ni²⁺ et HNiO₂⁻. La concentration globale des espèces dissoutes est prise égale à $C_T = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les segments en traits pointillés correspondent aux couples de l'eau. On précise les équations numériques de certaines frontières :

- (3)/(7) : $E = -0,43 \text{ V}$;
- (3)/(5) : $\text{pH} = 9,6$;
- (1)/(3) : $E = 1,80 - 0,12 \text{ pH}$ pour pH compris entre 0 et 6.

Données :

- $E^\circ(\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}) = 1,74 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = 1,62 \text{ V}$

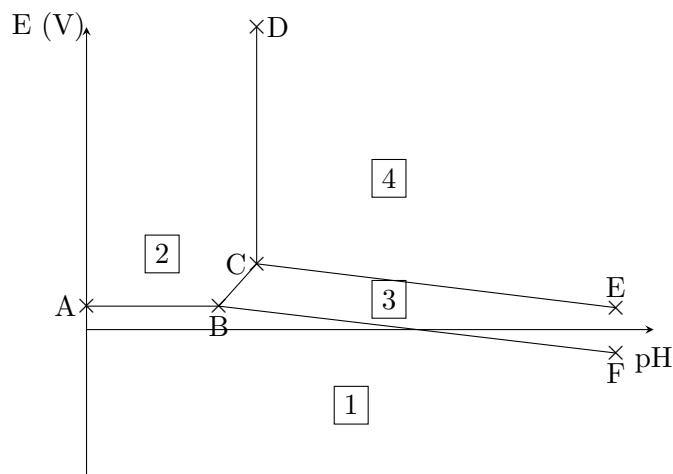


- Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité ou de prédominance en justifiant la réponse.
- Déterminer la valeur du potentiel standard du couple Ni²⁺/Ni.
- Déterminer la valeur du produit de solubilité de Ni(OH)₂.
- Déterminer le potentiel standard du couple NiO₂/Ni₂O₃ à partir des potentiels standards dans l'énoncé.
- On observe que Ni₂O₃ est stable dans l'eau. Cela est-il cohérent avec le diagramme ? Commenter.
- On disperse 0,02 mol de Ni₂O₃ solide dans 1L d'eau pure dans laquelle on ajoute progressivement de l'acide jusqu'à $\text{pH} = 5$.
 - Déterminer la réaction ayant lieu et sa constante.
 - Déterminer la composition à l'état final et le potentiel que l'on peut mesurer avec cette solution.
- Le nickel métal n'est pratiquement pas corrodé en solution acide. Commenter cette observation au regard du diagramme proposé.

Exercice 9: Diagramme E-pH du cuivre



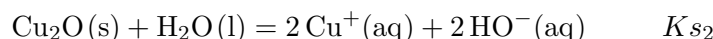
On étudie le diagramme E-pH du cuivre pour lequel on a considéré les espèces Cu(s), Cu⁺(aq), Cu²⁺(aq), Cu(OH)₂(s), Cu₂O(s). Par convention de tracé, la concentration de travail pour les espèces dissoutes aux frontières est notée C_T et est égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On précise les coordonnées des points A : (0;0,31) ; B : (3,5;0,31) et C : (4,5;0,37).



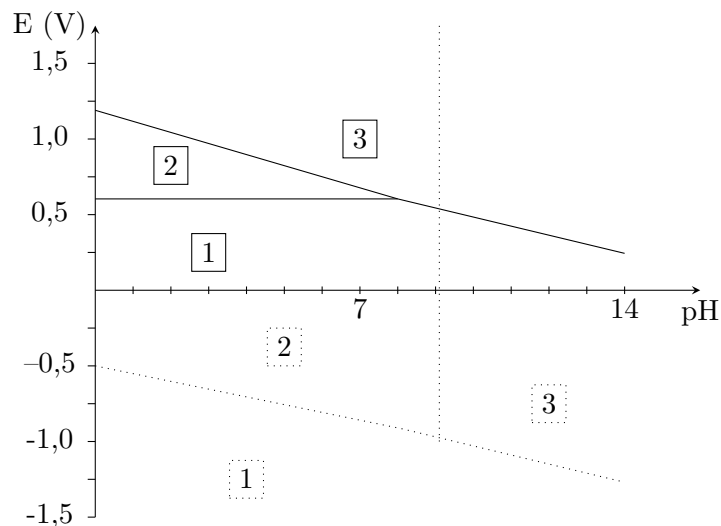
Données :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

- 1) Placer les espèces du cuivre sur le diagramme.
- 2) Déterminer le pKs du solide $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
- 3) Préciser les espèces du cuivre stables dans l'eau.
- 4) Déterminer le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu à l'aide du diagramme.
- 5) Déterminer le potentiel standard du couple Cu^+/Cu .
- 6) Identifier ou tracer les droites associées aux couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Cu^+/Cu . Commenter sur la stabilité des espèces étudiées.
- 7) En déduire la réaction que subit l'ion Cu^+ , sa constante thermodynamique et préciser le nom de ce type de réaction.
- 8) Déterminer le produit de solubilité de Cu_2O , constante thermodynamique de la réaction :

**Exercice 10: Titrage des ions borohydrures**

On veut doser par retour les ions borohydrures BH_4^- issu d'un flacon commercial afin de vérifier sa pureté. Pour ce faire on introduit 0,189 g de borohydrure de sodium dans 100 mL de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ contenant 10 mmol d'iodate de potassium KIO_3 . Après réaction on prélève 10 mL de cette solution que l'on dilue par un ajout de 50 mL d'eau. On ajoute 1g de iodure de potassium puis on acidifie à $\text{pH} = 1$. Enfin on dose le diiode apparu par des ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent trouvé est de 21,0 mL.



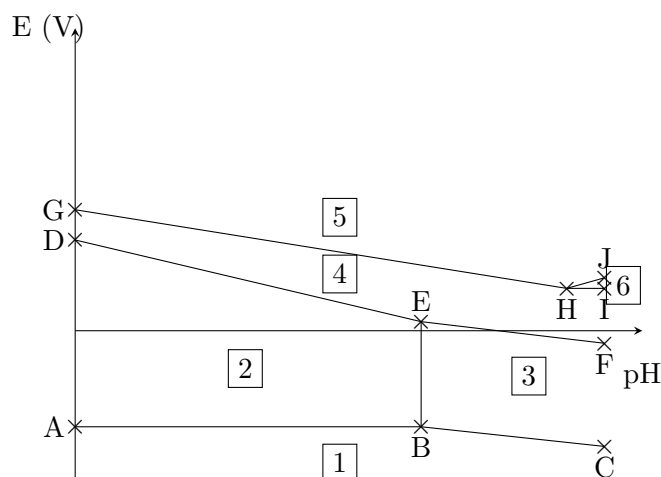
Diagrammes E-pH de l'iode et du bore

- 1) Expliquer le principe d'un titrage retour.
- 2) Placer dans le diagramme E-pH proposé les espèces BH_4^- , H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, I_2 , I^- , IO_3^- .
- 3) A l'aide du diagramme, indiquer quelles sont les réactions chimiques mises en jeu lors du protocole.
- 4) Déterminer la quantité de matière d'ions borohydrures réellement introduits au début.

Exercice 11: Diagramme E-pH du manganèse



On étudie le diagramme E-pH de l'élément manganèse. Pour ce faire, on considère les espèces Mn(s) , $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, $\text{MnO}_2(\text{s})$ et $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$. La convention de tracer est de poser la somme des concentrations des espèces dissoutes comme étant une constante notée C_T . On donne les coordonnées des points suivants : A : (0;-1,27) ; D : (0;1,20) ; G : (0;1,60) ; B : (9,15;-1,27).



Données à 25°C :

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,84 \text{ V}$$

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation du manganèse dans les différentes espèces et placer ces espèces dans le diagramme.
- 2) Déterminer la valeur de la concentration de tracé du diagramme C_T .
- 3) En déduire la valeur du produit de solubilité de Mn(OH)_2 .
- 4) Déterminer, par un calcul, la valeur du potentiel standard du couple $\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2$. Vérifier le résultat de manière graphique.
- 5) Une solution fortement basique de manganate de potassium (K_2MnO_4) est verte. Cette solution devient violette par acidification, un précipité brun étant simultanément observé. Ecrire l'équation de la réaction se produisant et la nommer.
- 6) Déterminer les coordonnées du point H.
- 7) Une solution violette de permanganate de potassium (KMnO_4) est instable et évolue très lentement par formation d'un dépôt brun. Justifier et écrire l'équation correspondante. Cette réaction, très lente, sera négligée par la suite.
- 8) Dans un dosage manganométrique en milieu acide, impliquant la couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ l'ion permanganate est toujours placé dans la burette. Expliquer pourquoi.
- 9) On étudie le titrage des ions nitrites NO_2^- par du permanganate.
 - a) Placer la frontière correspondante au couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ dans le diagramme du manganèse.
 - b) En déduire l'équation de la réaction se produisant lorsqu'on verse une solution de permanganate dans une solution acide d'ion nitrite.
 - c) Proposer une méthode de suivi de titrage.
 - d) Il faut 4,8 mL de solution de permanganate de potassium $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour doser 100 mL de solution de nitrite de potassium. En déduire la concentration de la solution de nitrite.