

## TD SA5 – 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 en espèce dissoute de  $C_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 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

■■□□

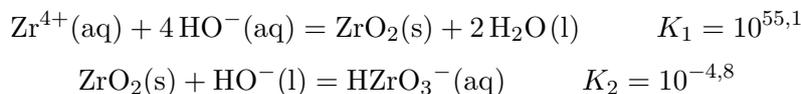
On s'intéresse au diagramme E-pH du magnésium à une concentration de tracé  $C_T$  de  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces du magnésium apparaissant dans le diagramme sont  $Mg_{(s)}$ ,  $Mg_{(aq)}^{2+}$ ,  $Mg(OH)_{2(s)}$ . On indique que le potentiel standard associé au couple  $Mg^{2+}/Mg$  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  $ClO^-$ . La concentration de tracé  $C_T$  sera égale à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour les solutés et la pression de tracé sera  $P_T = P^o$  pour les gaz.

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

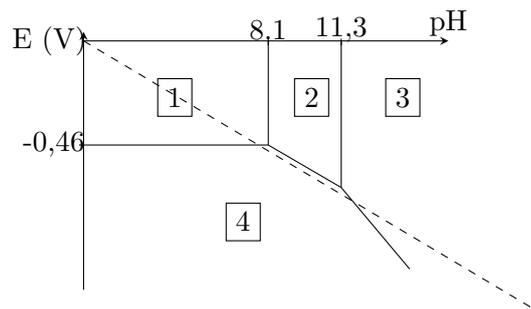


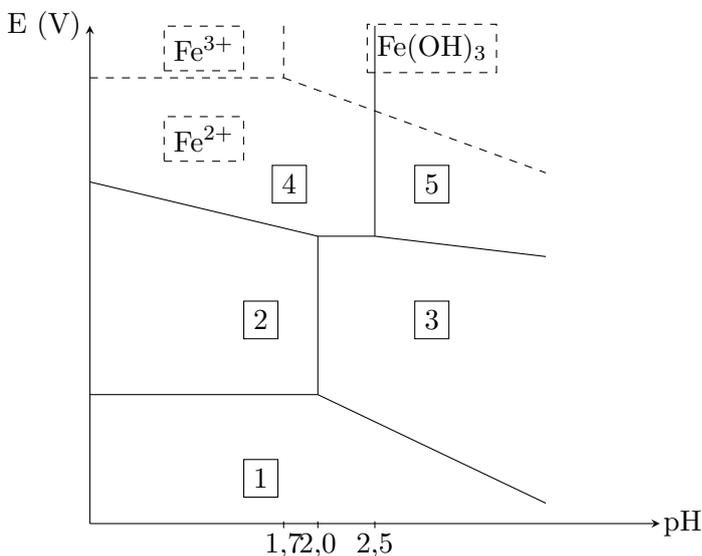
Diagramme E-pH du cadmium

- 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  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ .
- 4) Déterminer le produit de solubilité du dihydroxyde de cadmium.
- 5) Calculer la constante de formation de  $\text{HCdO}_2^-$  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  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{U(OH)}_4$  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 :**

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

- 1) Identifier les entités des zones numérotées de 1 à 5.
- 2) Établir l'équation de la frontière entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{U}^{4+}$ .
- 3) Déterminer l'équation de la frontière entre  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{U(OH)}_4$ .
- 4) On mélange 25 mL d'acide chlorhydrique à  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 25 mL de  $\text{Fe}^{3+}$  à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 25 mL de  $\text{U}^{4+}$  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

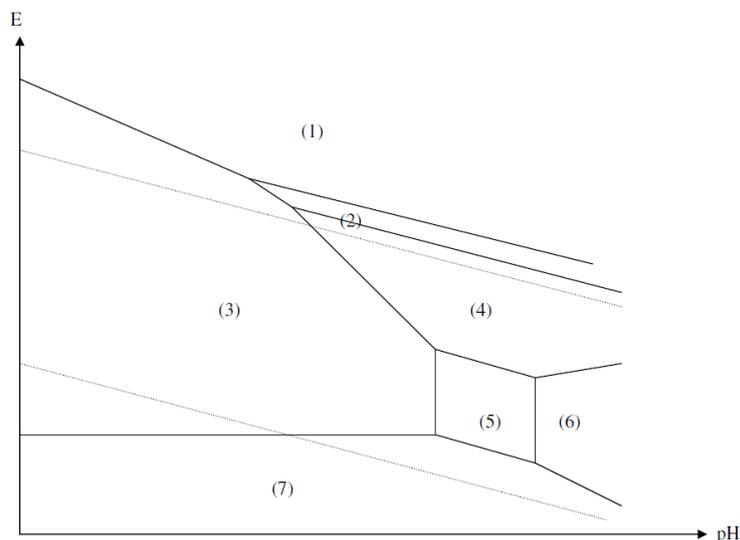


L'allure du diagramme E-pH associé à l'élément Nickel est donnée ci-dessous. Les espèces prises en compte sont les suivantes : les solides Ni, Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO<sub>2</sub> et les ions dissous Ni<sup>2+</sup> et HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. La concentration globale des espèces dissoutes est prise égale à  $C_T = 10^{-6}$  mol · L<sup>-1</sup>. Les segments en traits pointillés correspondent aux couples de l'eau. On précise les équations numériques de certaines frontières :

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

Données :

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

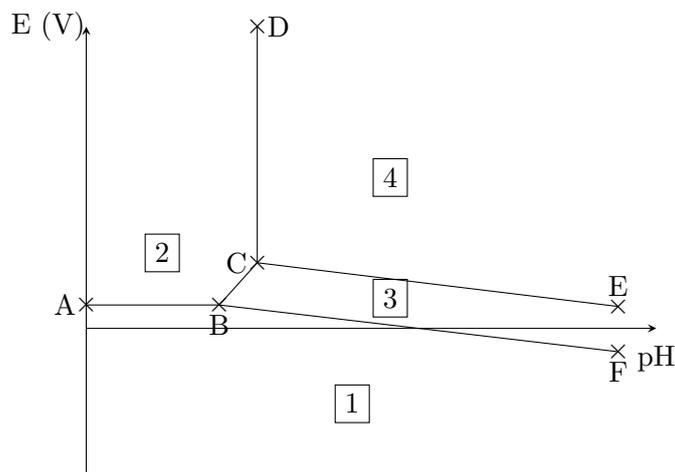


- Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité ou de prédominance en justifiant la réponse.
- Déterminer la valeur du potentiel standard du couple Ni<sup>2+</sup>/Ni .
- Déterminer la valeur du produit de solubilité de Ni(OH)<sub>2</sub>.
- Déterminer le potentiel standard du couple NiO<sub>2</sub>/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir des potentiels standards dans l'énoncé.
- On observe que Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est stable dans l'eau. Cela est-il cohérent avec le diagramme ? Commenter.
- On disperse 0,02 mol de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solide dans 1L d'eau pure dans laquelle on ajoute progressivement de l'acide jusqu'à 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



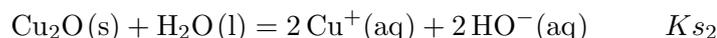
On étudie le diagramme E-pH du cuivre pour lequel on a considéré les espèces Cu(s), Cu<sup>+</sup>(aq), Cu<sup>2+</sup>(aq), Cu(OH)<sub>2</sub>(s), Cu<sub>2</sub>O(s). Par convention de tracé, la concentration de travail pour les espèces dissoutes aux frontières est notée  $C_T$  et est égale à 0,1 mol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



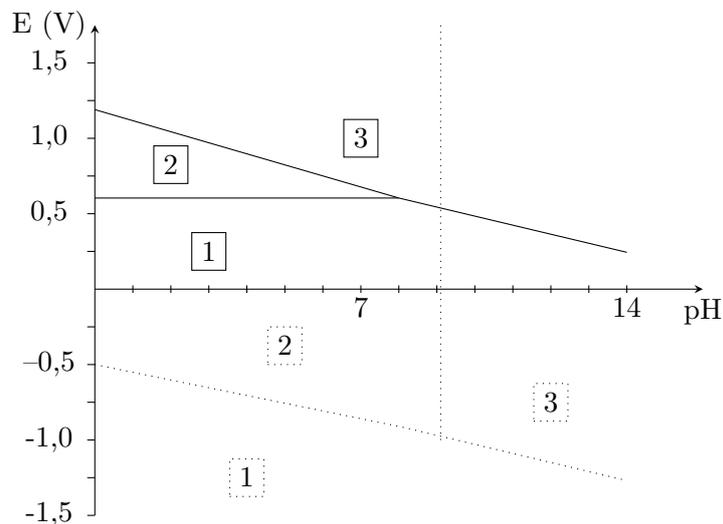
**Données :**

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

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

**Exercice 10: Titrage des ions borohydrures**

On veut doser par retour les ions borohydrures  $\text{BH}_4^-$  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  $\text{KIO}_3$ . 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.



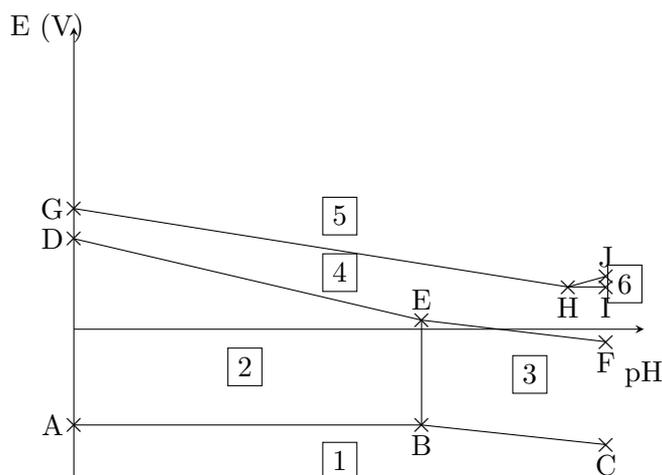
Diagrammes E-pH de l'iode et du bore

- 1) Expliquer le principe d'un titrage retour.
- 2) Placer dans le diagramme E-pH proposé les espèces  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ .
- 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  $\text{Mn(s)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ,  $\text{MnO}_2(\text{s})$  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  $\text{Mn(OH)}_2$ .
- 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 ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) 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 ( $\text{KMnO}_4$ ) 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  $\text{NO}_2^-$  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.