

EXERCICES

EXERCICE 1 : LE ZIRCONIUM EN SOLUTION AQUEUSE

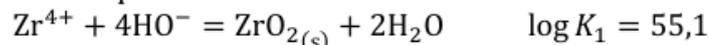
On demande dans cet exercice de tracer le diagramme potentiel-pH du zirconium en solution aqueuse et de l'utiliser pour discuter de la stabilité du métal au contact de l'eau.

Comme on s'intéresse au phénomène de corrosion du métal, on prendra pour concentration de tracé une valeur très faible : $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

$$E^\circ(\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}) = -1,44 \text{ V}$$

Constantes d'équilibre :

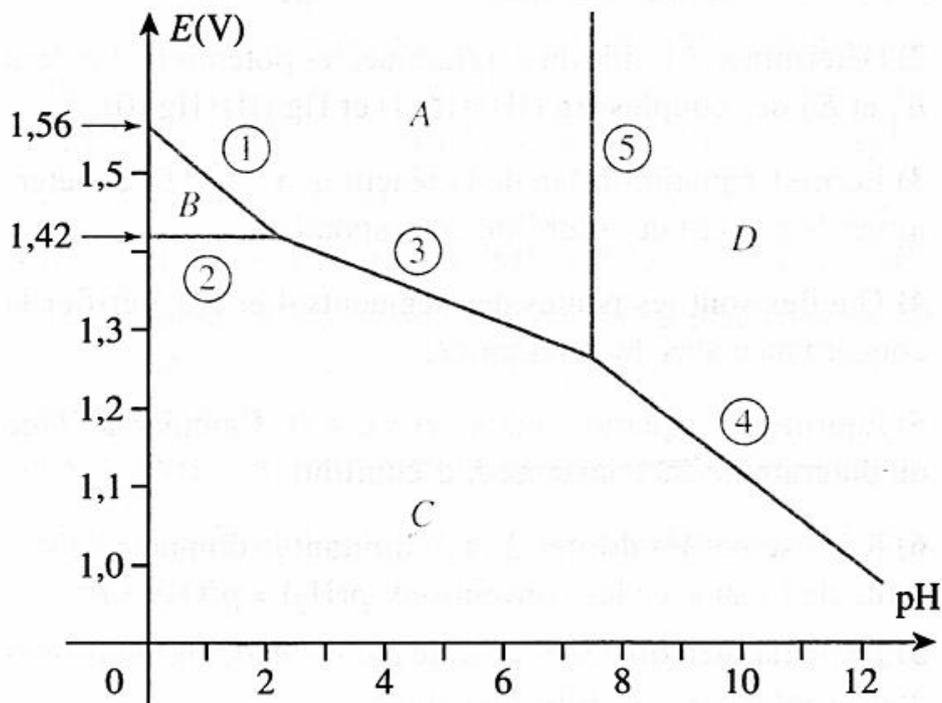
EXERCICE 2 : LECTURE DU DIAGRAMME $E = f(\text{pH})$ DE L'ÉLÉMENT CHLORE

Le document ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore à 25°C.

Il est établi avec les conventions suivantes :

- concentration de tracé : $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- convention de frontière de prédominance : « égalité en atomes » ;

On ne considérera que les quatre espèces suivantes du chlore dissoutes en solution et on omettra l'indice « aq » : Cl_2 , HClO , ClO^- et Cl^-



- 1) Identifier chacun des domaines repérés de A à D.
- 2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard E°_1 et E°_2 des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.
- 3) Écrire l'équation caractérisant le couple A/D et déterminer la constante d'équilibre correspondante.
- 4) Quelles sont les pentes des segments 1, 3 et 4 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.
- 5) Équilibrer l'équation $B = A + C$ et calculer sa constante d'équilibre K° à l'aide des potentiels standard adaptés.
- 6) L'eau de Javel est un mélange équimolaire de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Quel est son pH pour $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (dû à la réaction peu avancée de la base hypochlorite sur l'eau) ? En déduire le potentiel de la solution.
- 7) Il est fortement déconseillé d'acidifier de l'eau de javel (il est inscrit sur les bouteilles de ne pas les mélanger avec des détartrants qui contiennent, entre autres, de l'acide chlorhydrique). Justifier cette prescription en décrivant ce qui se passerait lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.
- 8) Quand on ajoute de l'eau de javel à une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation en superposant les diagrammes $E - \text{pH}$ des éléments fer et chlore. Écrire l'équation de la réaction.

EXERCICE 3 : DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'URANIUM

Le diagramme potentiel-pH de l'uranium à 298 K pour une concentration des espèces en solution de $c_T = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ tient compte des espèces : $\text{U}_{(s)}$; $\text{U}_{(aq)}^{3+}$; $\text{U}_{(aq)}^{4+}$, $\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}$; $\text{U}(\text{OH})_{3(s)}$; $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$.

Les droites en pointillés délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Données :

$$E^\circ(\text{U}_{(aq)}^{4+}/\text{U}_{(s)}) = -1,51 \text{ V}$$

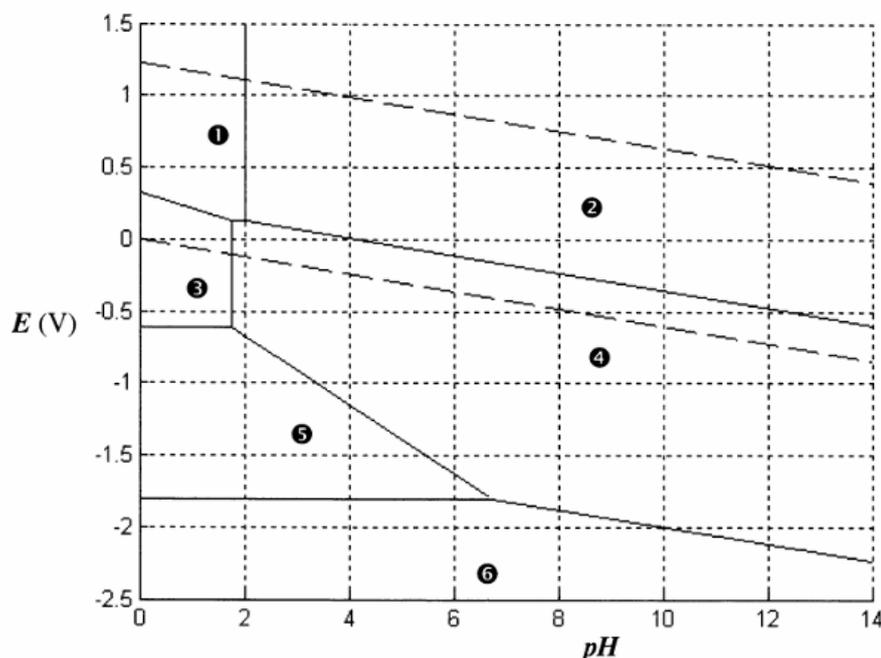
$$E^\circ(\text{U}_{(aq)}^{4+}/\text{U}_{(aq)}^{3+}) = -0,61 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}/\text{U}_{(aq)}^{4+}) = +0,33 \text{ V}$$

$$\text{p}K_{s1}(\text{U}(\text{OH})_{3(s)}) = 18,5$$

$$\text{p}K_{s2}(\text{U}(\text{OH})_{4(s)}) = 49,0$$

$$\text{p}K_{s3}(\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}) = 24,0$$

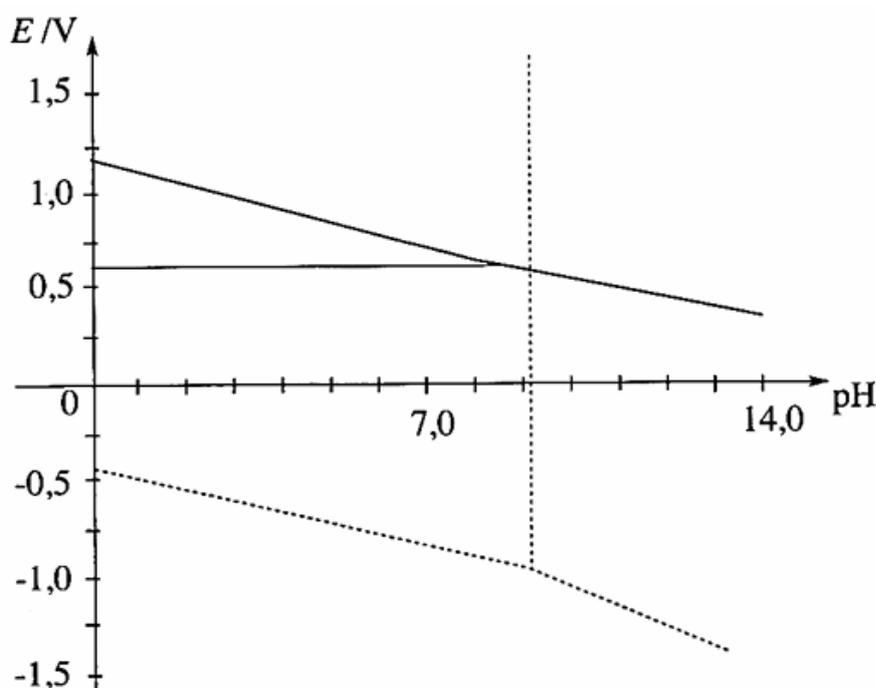


- 1) Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité.
- 2) Calculer le potentiel standard du couple $U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}$; retrouver ce résultat sur le diagramme.
- 3) Calculer le pH de la frontière verticale entre les domaines 1 et 2.
- 4) Déterminer les pentes des frontières 4/6 et 1/4.
- 5) L'uranium est-il stable en solution aqueuse ? Sinon, en quoi doit-il en principe se transformer, selon le pH de la solution ?
- 6) On ajoute de la soude à une solution initialement acide de $U_{(aq)}^{4+}$; que se passe-t-il ?
- 7) On ajoute de la soude à une solution initialement acide de $U_{(aq)}^{3+}$; que se passe-t-il ?

EXERCICE 4 : TITRAGE DE L'ION BOROHYDRURE

Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ a été découvert par Schlessinger en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate $B(OCH_3)_3$ et l'hydruure de sodium NaH vers $260^\circ C$. Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydruure de lithium $LiAlH_4$ le rend plus commode d'emploi. On peut doser en retour les ions BH_4^- par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium. Le protocole est le suivant : on ajoute lentement 0,189 g de borohydrure de sodium dans 80,0 mL de soude $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contenant 10,0 mmol d'iodate de potassium KIO_3 . Après 10 minutes de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On prélève 10,0 mL de cette solution, on étend avec 50,0 mL d'eau distillée. On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium (KI, excès), puis on acidifie à $pH = 1$ avec $HCl \text{ } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le diiode apparu est dosé par les ions thiosulfate de concentration $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de 21,0 mL.

- 1) La figure ci-dessous donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. Indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes. Le diagramme relatif au bore fait intervenir les espèces BH_4^- , H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$. Le diagramme relatif à l'iode fait intervenir les espèces $I_{2(aq)}$, IO_3^- et I^- .



- 2) Écrire les équations des trois réactions intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide pour obtenir le diiode.
- 3) Calculer la quantité de matière en borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

Données :

Masse molaire de NaBH_4 : $M = 37,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 :

