

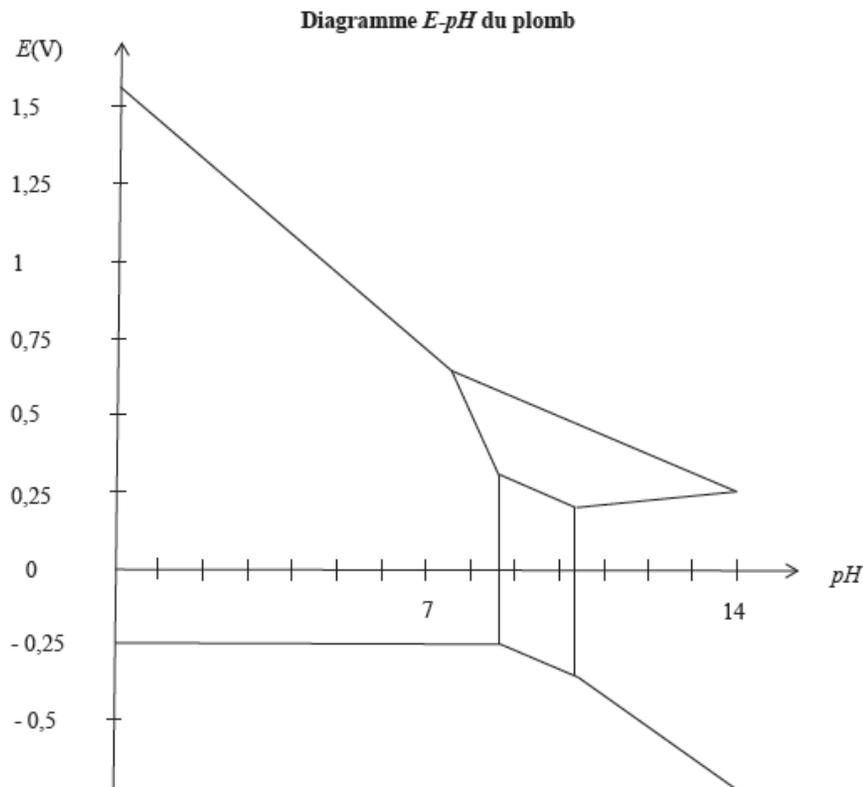
# TD 19 Révisions: diagramme potentiel-pH

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

## Résumé

- ✱ Exercice niveau CCP
- Exercice niveau Centrale/Mines-Ponts.
- ◇ Exercice nécessitant un sens physique particulier.

## 1. Diagramme potentiel-pH du plomb (CCP 2019)



### Diagramme potentiel-pH du plomb

Le diagramme potentiel-pH, aussi dénommé diagramme  $E-pH$ , simplifié du plomb, tracé pour une concentration égale à  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pour toute espèce soluble contenant du plomb, est représenté page 12. Les espèces prises en compte sont :  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{PbO}_2(\text{s})$ ,  $\text{PbO}(\text{s})$ ,  $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$ ,  $\text{Pb}(\text{s})$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ .

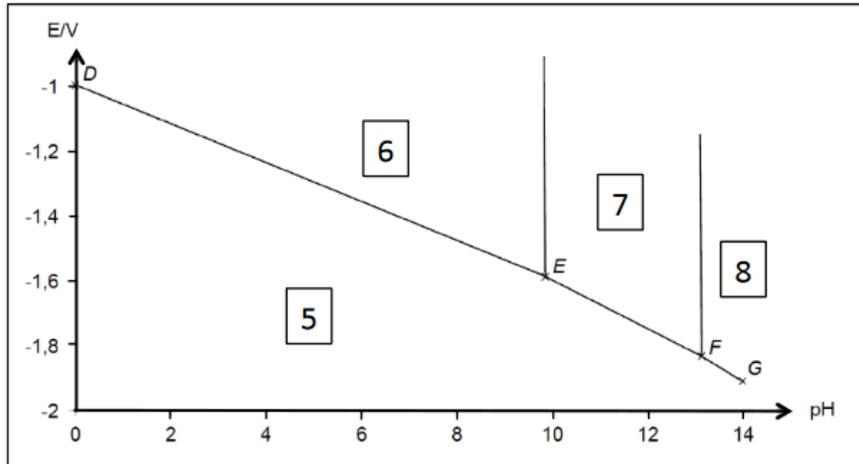
- Q8. Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément plomb dans chacune des espèces considérées, puis reproduire sur votre copie ce diagramme  $E-pH$  du plomb, en associant une espèce à chacun des domaines d'existence ou de prédominance.  
Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$  est-il compatible avec la quantification de la charge ? Proposer une explication.
- Q9. Écrire les demi-équations redox dans lesquelles interviennent les deux couples de l'eau. En supposant toutes les pressions partielles égales à la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , préciser les équations des droites associées au diagramme  $E-pH$  de l'eau.
- Q10. Superposer le diagramme  $E-pH$  de l'eau au diagramme  $E-pH$  du plomb. Le plomb est-il stable en solution aqueuse acide ? En solution aqueuse basique ? Si non, écrire l'(es) équation(s) de la (des) réaction(s) chimique(s) qui se produi(en)t.
11. Écrire l'équation-bilan de la réaction thermodynamiquement permise entre  $\text{Pb}$  et  $\text{PbO}_2$  à pH acide.

On donne  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$  et  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$ .

## 2. Diagramme potentiel-pH du silicium (Mines 2017)

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du système silicium-eau à 298 K. Les espèces présentes sont  $\text{Si}(s)$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Les coordonnées (pH; E/V) des points remarquables sont les suivantes:

$D(0,0 ; -0,996 \text{ V}) ; E(9,8 ; -1,584 \text{ V}) ; F(13,1 ; -1,832 \text{ V})$  et  $G(14,0 ; -1,913 \text{ V})$



11- En justifiant la réponse, affecter à chaque domaine numéroté de 5 à 8 du diagramme l'espèce correspondante.

La droite (DE) a pour équation  $E = a + b.pH + c.log(C_6)$ ,  $C_6$  correspondant à la concentration de l'espèce 6.

12- Déterminer les valeurs de a, b et c.

13- Quelle est la concentration de tracé utilisée pour établir ce diagramme ?

14- En justifiant la réponse, déterminer les pK des constantes d'acidité (qu'on notera  $pK_{a1}$  et  $pK_{a2}$ ) des couples acido-basiques du système étudié.

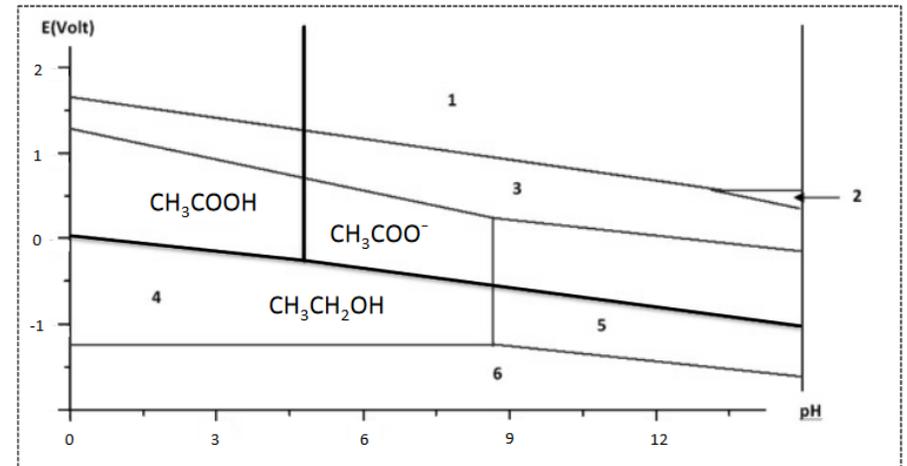
15- Calculer les pentes des droites (EF) et (FG).

## 3. Diagrammes potentiel-pH du manganèse et de l'éthanol (Mines 2018)

Ont été superposés ci-après les diagrammes potentiel-pH du manganèse (traits fins) et de l'éthanol (traits épais).

Conventions de tracé :

- Concentration totale en espèce dissoute :  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- On considérera qu'il y a égalité des concentrations aux frontières séparant deux espèces en solution



7- Associer aux différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse les espèces solides  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  ainsi que les ions en solution  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Justifier. On précisera pour chaque espèce du manganèse son degré d'oxydation.

8- Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 4 de l'espèce 5.

9- Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ainsi que celle de la frontière séparant  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

10- En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ .

11- En justifiant, donner la configuration électronique de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ .

17- A l'aide du diagramme potentiel-pH, expliquer pourquoi on doit rajouter de l'acide sulfurique concentré dans le mélange pour réaliser la 3<sup>ème</sup> étape. Comment peut-on s'assurer que la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible grâce à ce diagramme ?

$$pK_S(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25°C :  $K_e = 10^{-14}$

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Potentiels redox standards à pH = 0 et à 25°C :

$$E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,037 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

## 4. Diagrammes potentiel-pH du chlore et de l'iode (CCP 2020)

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (**figure 19**) sont respectivement  $\text{HClO}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_{2(aq)}$  et  $\text{I}_{2(aq)}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ . Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

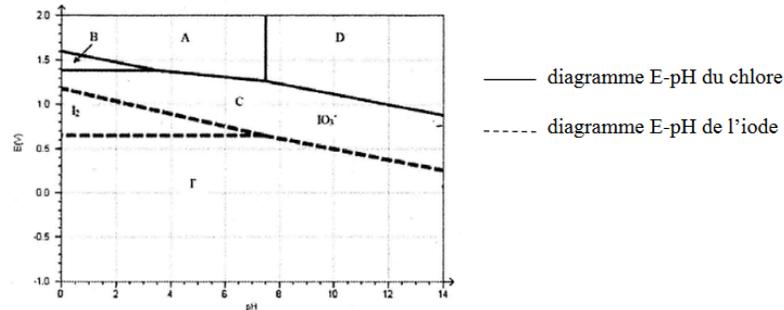


Figure 19 - Diagrammes E-pH du chlore et de l'iode

Q37. Préciser le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces considérées. Associer à chacun des domaines (A, B, C, D) une espèce chimique du chlore.

### Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de  $\text{Cl}^-$  et de  $\text{ClO}^-$ . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration  $C_0$  en  $\text{ClO}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  d'un produit commercial.

### Rappels

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue.

Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

### Protocole

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume  $V_{mit}$  de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration connue  $C_I$ . On note  $V_{\text{éq}}$  le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.

Q38. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?

Q39. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?

Q40. Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

Q41. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.

Q42. Déterminer la concentration  $C_0$  en fonction de  $V_{mit}$ ,  $V_{\text{éq}}$  et  $C_I$ .