

# TD 19 Révisions: diagramme potentiel-pH

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

## Résumé

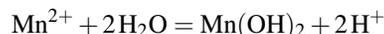
- ★ Exercice niveau CCP
- Exercice niveau Centrale/Mines-Ponts.
- ◇ Exercice nécessitant un sens physique particulier.

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

1. Les domaines correspondent à :

- Domaine 1 :  $\text{MnO}_4^-$  (+VII)
- Domaine 2 :  $\text{MnO}_4^{2-}$  (+VI)
- Domaine 3 :  $\text{MnO}_2$  (+IV)
- Domaine 4 :  $\text{Mn}^{2+}$  (+II)
- Domaine 5 :  $\text{Mn(OH)}_2$  (+II)
- Domaine 6 :  $\text{Mn}$  (0)

Si on essaie d'équilibrer l'équation entre les deux espèces de degré d'oxydation égal à II, on obtient :



$\text{Mn}^{2+}$  est donc l'acide et  $\text{Mn(OH)}_2$  est la base.

2. A la frontière, on a formation du précipité solide  $\text{Mn(OH)}_2$ . Comme on nous donne le  $\text{p}K_s$  dans l'énoncé, écrivons la réaction de constante d'équilibre  $K_s$  :

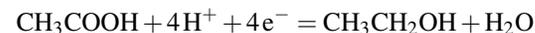


On a :

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = C[\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5,35} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-8,65}$$

D'où  $\text{pH} = 8,65$

3. Pour  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , on a un couple acido-basique classique. On a donc  $\text{pH} = 4,8$ . Pour  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , la demi-équation s'écrit :



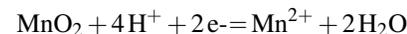
La formule de Nernst donne :

$$E = E^0(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

soit, sachant que les espèces en solution ont même concentration à la frontière :

$$E = 0,037 - 0,06\text{pH}$$

4. La demi-équation correspondante est :



La formule de Nernst donne :

$$E = E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - 0,12\text{pH} - 0,03 \log C$$

A  $\text{pH} = 0$ , on "lit"  $E \approx 1,3$ . On en déduit  $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,33$ .

5. Cette question n'est plus au programme.

## Diagramme potentiel de l'iode et du chlore

1. En attribuant +I à l'hydrogène et -II à l'oxygène, on obtient les nombres d'oxydation du chlore dans les différentes entités. Les domaines associés à des potentiels plus élevés correspondent à des nombres d'oxydation plus grands,  $\text{HClO}$  est bien sûr la forme acide du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  et occupe le domaine le plus acide entre A et D, en conséquence

entité	Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	HClO	ClO <sup>-</sup>
n.o. du chlore	-1	0	1	1
domaine	C	B	A	D

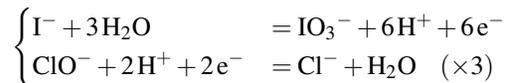
2. Pour bien raisonner, il faut entourer les espèces qui sont présentes dans la solution au début de l'étape 2. L'eau de Javel contient du ClO<sup>-</sup> et du Cl<sup>-</sup> en quantité équimolaire (équimolaire = même nombre de moles). L'iodure de potassium contient du I<sup>-</sup> (et du K<sup>+</sup> spectateur).

On regarde ensuite les espèces qui ont des domaines disjoints.

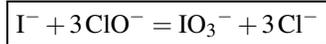
De tels espèces ne pouvant coexister, elle réagissent nécessairement ensemble.

Ici, l'ion hypochloreux ClO<sup>-</sup> n'a pas de domaine commun avec l'ion iodure I<sup>-</sup>; on observe donc la réduction des ClO<sup>-</sup> en ions Cl<sup>-</sup> et l'oxydation des ions iodure I<sup>-</sup> en ions IO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Pour écrire l'équation-bilan, on passe **toujours** par les demi-équations rédox, sinon on bidouille et ça donne généralement n'importe quoi!



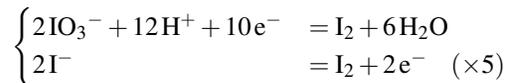
On en déduit :



On verse de l'iodure de potassium en excès afin d'être sûr que tous les ions hypochloreux, dont on ne connaît pas la concentration précise, réagissent.

3. A la fin de l'étape 2, les espèces présentes sont I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>. On rajoute de l'acide chlorhydrique ce qui a pour effet de diminuer le pH (note : la formule de l'acide chlorhydrique est HCl. C'est un acide fort c'est à dire qu'une mole de HCl crée automatiquement une mole de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ou H<sup>+</sup>).

En milieu acide, IO<sub>3</sub><sup>-</sup> et I<sup>-</sup> ont des domaines de prédominance disjoints, ils vont donc réagir :

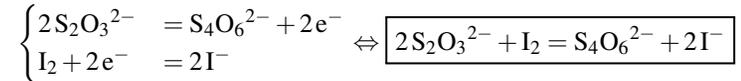


D'où l'équation-bilan :



Cette réaction est l'inverse de la réaction de dismutation de I<sub>2</sub>. Il s'agit d'une médiamutation.

4. En milieu acide, ClO<sup>-</sup> devient HClO. Or, pour des milieux très acides, HClO et Cl<sup>-</sup> n'ont pas de domaine commun, ils vont réagir et former du Cl<sub>2</sub>, gaz toxique.
5. Il manque dans l'énoncé le nom de l'oxydant associé à S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Il s'agit de S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>. La réaction de dosage s'écrit alors :



A l'équivalence, on a :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versé}} = 2n_{\text{I}_2, \text{initial}}$$

Or, d'après la réaction de la question 3, on a :

$$n_{\text{I}_2, \text{initial}} = 3n_{\text{IO}_3^-}$$

et d'après la réaction de la question 2, on a :

$$n_{\text{IO}_3^-} = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{3}$$

soit :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versé}} = 2n_{\text{ClO}^-} \Leftrightarrow \boxed{C_t V_{eq} = 2C_O V_{init}}$$