

TD TM6 Diagrammes potentiel-pH

Exercice n°1 : Diagramme potentiel-pH du cuivre.

On dispose du diagramme potentiel-pH du cuivre, avec une concentration de trace $c_T = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Les espèces étudiées sont le cuivre métal $\text{Cu}_{(s)}$, l'ion cuivreux Cu^+ , l'ion cuivrique Cu^{2+} , l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et l'hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

1.) Associer chacune des lettres aux différents domaines.

Quelle est l'espèce citée précédemment qui n'apparaît pas sur le diagramme ? Pourquoi ?

2.) Déterminer les différentes constantes (potentiel standard $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})$ et produit de solubilité $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)})$)

Vérifier la valeur des pentes des droites et calculer les potentiels standards modifiés des différents couples.

3.) Que peut-on conclure de ce diagramme lorsqu'on le superpose avec celui de l'eau ? Discuter de la stabilité de $\text{Cu}_{(s)}$ en fonction de l'acidité du milieu.

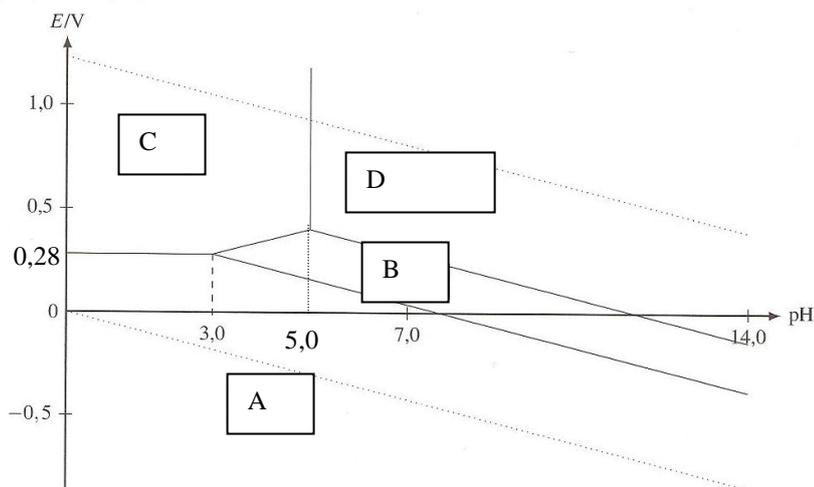
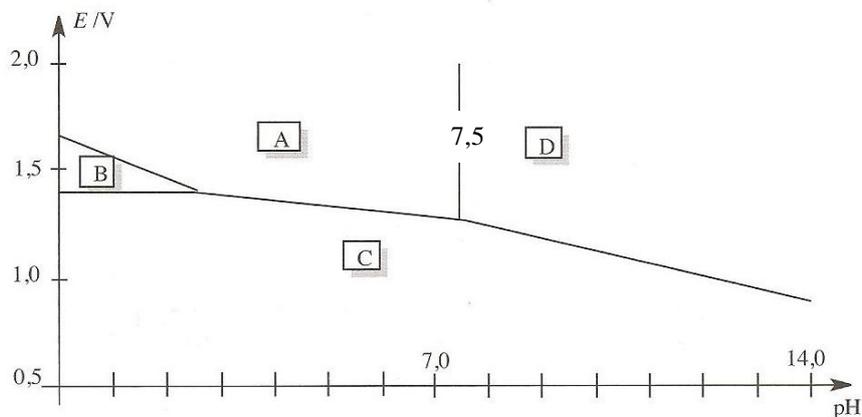


FIGURE 10.10 – Diagramme E–pH du cuivre

Exercice n°2 : Mélange d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel.

Attention, les données sont au verso, en fin d'énoncé.

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers, c'est en particulier le cas de l'eau de Javel avec tout produit à base d'acide. Essayons de comprendre pourquoi. Le gaz dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner des problèmes pulmonaires graves en cas d'inhalation. Une solution aqueuse de dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$ peut libérer du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ gazeux. L'eau de Javel est une solution aqueuse comportant du chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) et de l'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$) en quantité équimolaire. Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément chlore est représenté ci-dessous, pour les espèces chimiques $\text{HClO}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}_2(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et pour une concentration de travail $c_T = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en élément chlore.



1. Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B, C et D.
2. À l'aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du pK_A du couple acido-basique $\text{HClO}(\text{aq})/\text{ClO}^-(\text{aq})$ et tracer le diagramme de prédominance de ce couple. Quelle est l'espèce prédominante en milieu acide ?

- En utilisant le diagramme E-pH, prévoir l'évolution d'un mélange contenant les espèces A et C lors du passage en milieu très acide ($\text{pH} < 2,5$).
- En s'aidant des deux demi-équations électroniques relatives aux couples A/B et B/C, écrire l'équation de la réaction entre les espèces A et C en milieu très acide.
- Comment appelle-t-on la réaction mise en jeu entre les espèces A et C ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
- Lorsque $\text{Cl}_2(\text{aq})$ se forme au sein de la solution, un équilibre s'établit alors avec $\text{Cl}_2(\text{g})$ qui se dégage de la solution. Conclure quant à la consigne de sécurité figurant sur les flacons d'eau de Javel de ne pas mélanger un acide et de l'eau de Javel.

Données à 298 K : potentiels standard à $\text{pH} = 0$

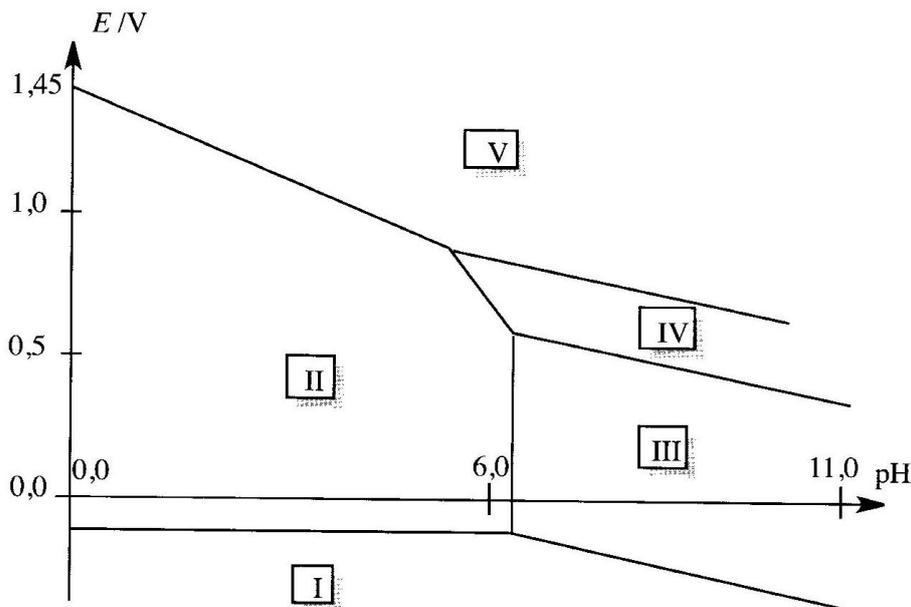
$E_1^\circ(\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{aq})) = 1,60 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,39 \text{ V}$.

Exercice n°3 : Diagramme potentiel-pH du plomb.

Données à 298 K : potentiels standard à $\text{pH} = 0$

couple	E° / V
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	0,00

On donne le diagramme potentiel-pH simplifié du plomb, la concentration de tracé étant de $c_{\text{tra}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:



- Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Pb}(\text{s})$; $\text{PbO}(\text{s})$; $\text{PbO}_2(\text{s})$; $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$.
- Déterminer le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces PbO_2 et Pb^{2+} .
- Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1,0 \text{ bar}$.
- Que peut-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.
- Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?