

## TD TM6 Diagrammes potentiel-pH

### Exercice n°1 : Diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C.

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

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

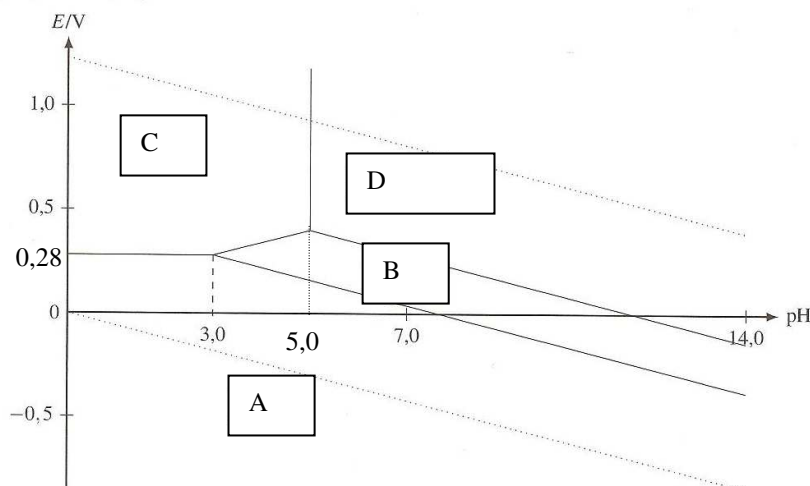
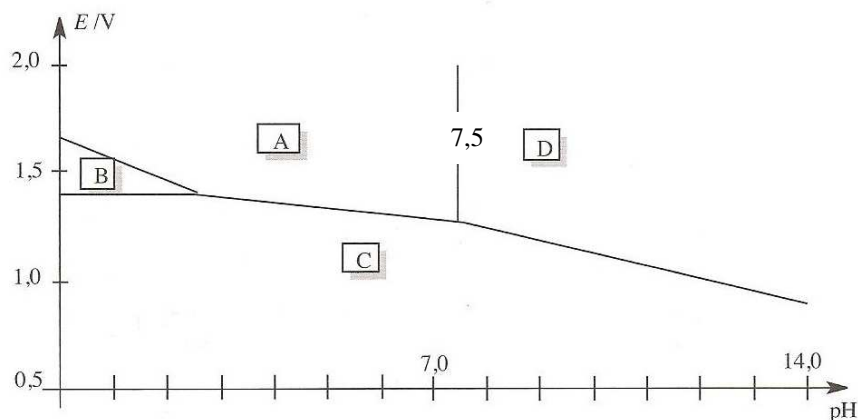


FIGURE 10.10 – Diagramme E–pH du cuivre

### 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  $\text{pH} = 0$

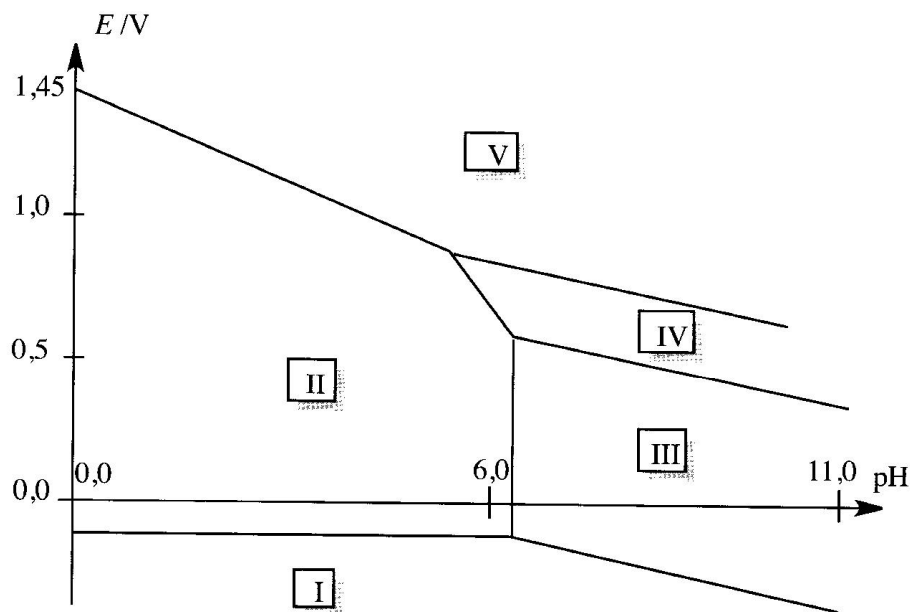
$$E_1^\circ(\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{aq})) = 1,60 \text{ V} ; E_2^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,39 \text{ V}.$$

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

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

couple	$E^\circ / \text{V}$
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$	-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  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$ .
- 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 ?