



Lycée Charles Coëffin — Sciences physique

Fiche de travaux pratiques — CPGE TSI2

TD 10 : Diagramme potentiel-pH

Objectifs

- Identifier les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni associés à des espèces chimiques données.
- Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu.
- Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
- Prévoir la stabilité thermodynamique des espèces dans l'eau.
- Exploiter des diagrammes potentiel-pH pour expliquer les phénomènes de corrosion, de passivation et d'immunité

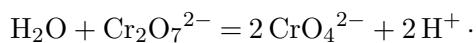
Pré-requis : réactions acide-base, diagramme de prédominance ; réactions d'oxydo-réduction, nombre d'oxydation, potentiel d'électrode, formule de Nernst, diagrammes de prédominance ou d'existence, dismutation et médiamutation.

Diagramme potentiel-pH du chrome

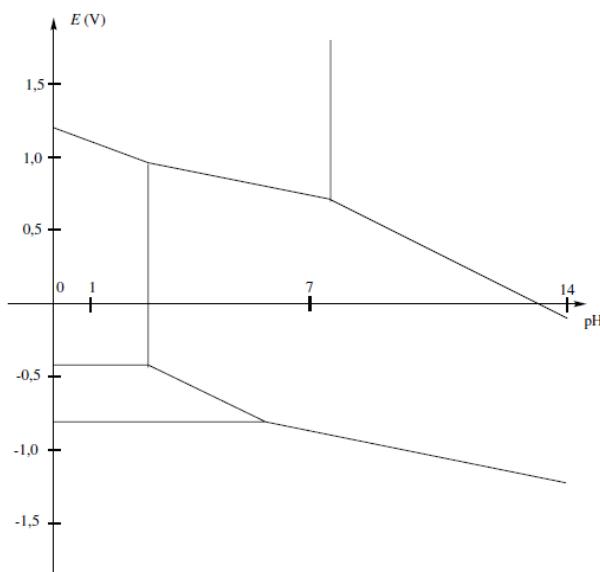
Données (à 25 °C) : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0,00 \text{ V}$.

On donne ci-dessous le diagramme E -pH du chrome à 25 °C. La concentration des espèces dissoutes est de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ participent à l'équilibre acido-basique :



- Placer sur le diagramme les domaines de stabilité des espèces $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}$, $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$, $\text{Cr}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cr}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)}$.
- Quelles sont les espèces stables dans l'eau à tout pH ? Quelles sont celles thermodynamiquement instables à tout pH ? On considérera ici pour tous les gaz une activité égale à 1.
- Calculer numériquement le coefficient directeur du segment séparant les domaines de $\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}$ et $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}$ est un solide seul dans sa phase).

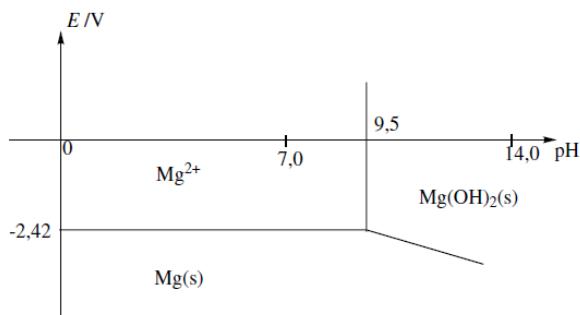


Magnésium en solution aqueuse

Données (à 298 K) : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun des phénomènes.
2. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(s)}$ d'après le diagramme potentiel-pH.
3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$.



Stabilité du fer et de ses oxydes en solution aqueuse

Données (à 298 K) : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

L'allure du diagramme potentiel-pH du fer est présentée ci-dessous pour une concentration totale en fer dissous de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À ce diagramme potentiel-pH du fer est superposé celui de l'eau

représenté en pointillé. Ce diagramme tient compte des espèces les plus stables du fer et de ses oxydes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$, $\text{FeO(OH)}_{(s)}$.

- Identifier chacun des domaines de prédominance ou d'existence (repérés I à V sur le diagramme) des espèces du fer prises en compte. Justifier votre réponse à l'aide du nombre d'oxydation de l'élément fer.
- Déterminer le coefficient directeur des segments de droite (AB) et (BC).
- Donner les équations des réactions d'oxydation du fer par une solution aqueuse basique ainsi que par une solution aqueuse basique et aérée (présence de dioxygène dissous).

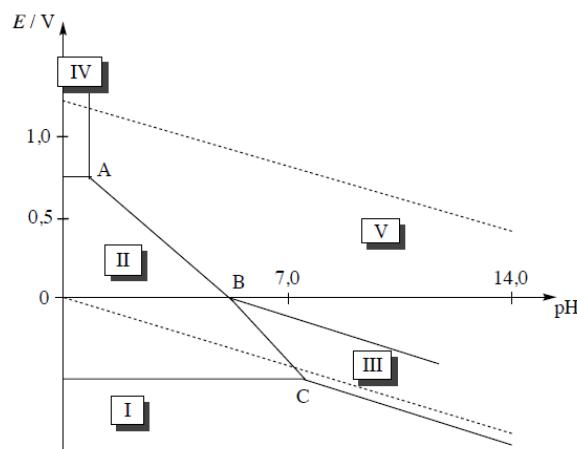
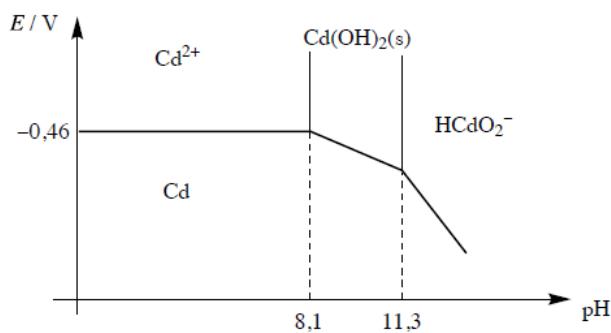


Diagramme potentiel-pH du cadmium

Données : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0,00 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K .

On fournit à 298 K le diagramme potentiel-pH du cadmium tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $c_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

- Déterminer le potentiel standard E° du couple $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)}$ en utilisant à bon escient le diagramme présenté.
- Calculer le produit de solubilité K_s de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ et la constante de formation K° de l'espèce HCdO_2^- à partir du solide $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ et des ions hydroxyde HO^- .
- Donner l'équation de la droite E_2 séparant le domaine de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ du domaine de $\text{Cd}_{(s)}$ (on n'utilisera pas de méthode de continuité).
- Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ? Discuter suivant les valeurs du pH .



Annale

Données et formulaire

| | |
|--------------------------------------|---|
| Accélération de la pesanteur | $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ |
| Masse volumique de l'eau | $\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| Viscosité de l'eau | $\eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ |
| Masse volumique du verre | $\rho_v = 2,5 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| Conductivité thermique du verre | $\lambda_v = 1,1 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| Capacité thermique massique du verre | $c_v = 720 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ |

Couples oxydant-réducteur et potentiels standards À 298 K et pour pH=0 :

| Couple oxydant-réducteur | Valeur du potentiel standard |
|---|------------------------------|
| $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ | 1,51 V |
| $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ | 1,23 V |
| $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ | 0,62 V |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ | 0,08 V |

Masses molaires

| Espèce chimique | Valeur de la masse molaire |
|----------------------------|-------------------------------------|
| Soude (NaOH) | $40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Chlorure de manganèse (II) | $126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Dioxygène (O_2) | $32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

II Contrôle de la qualité de l'eau de l'aquarium

II.A – Étude préliminaire de diagrammes E-pH superposés

La figure 2 ci-dessous représente plusieurs diagrammes E-pH superposés.

- le diagramme E-pH de l'élément manganèse, représenté en ligne pleine, est limité aux espèces chimiques suivantes : $\text{Mn}(\text{s})$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$;
- le diagramme E-pH simplifié de l'élément iodé, représenté en tirets, est limité aux espèces chimiques suivantes : $\text{I}_2(\text{aq})$, IO_3^- et $\text{I}^-(\text{aq})$;
- le diagramme E-pH de l'eau est tracé en pointillés.

Pour les diagramme E-pH des éléments manganèse et iodé, la convention de tracé utilisée est la suivante : sur une frontière, seules les deux formes du couple oxydant-réducteur sont considérées et chaque espèce dissoute contenant le manganèse (ou l'iodé) a une concentration de valeur égale à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

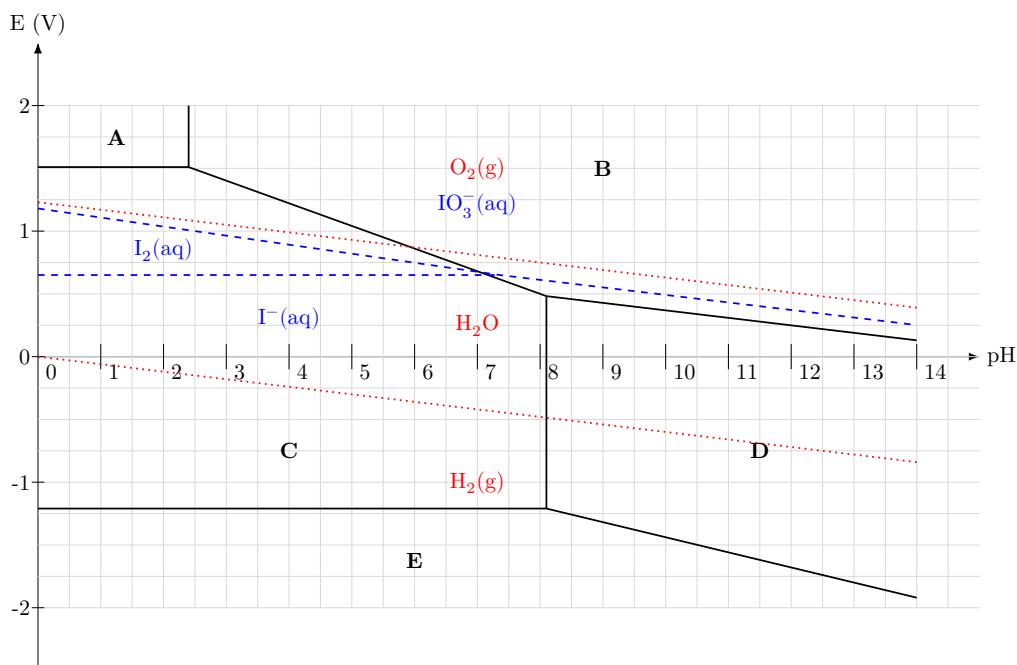


Figure 2 Diagrammes E-pH simplifiés de l’élément manganèse (en ligne pleine), de l’élément iodé (en tirets) et de l’eau (en pointillés)

Q 13. Pour chacun des deux couples oxydant-réducteur de l’eau, préciser quelle espèce chimique est l’oxydant et laquelle est le réducteur.

Q 14. Déterminer le nombre d’oxydation de l’élément manganèse dans l’hydroxyde de manganèse (II) $Mn(OH)_2(s)$ et de l’élément iodé dans l’ion iodate $IO_3^-(aq)$.

Q 15. Attribuer, en justifiant la réponse, les différents domaines du diagramme E-pH de l’élément manganèse, repérés par les lettres **A**, **B**, **C**, **D** et **E** (voir figure 2), aux différentes espèces considérées contenant l’élément manganèse.

Q 16. En utilisant les diagrammes E-pH de la figure 2, identifier quelles sont les espèces, contenant l’élément manganèse, stables dans l’eau en présence de dioxygène dissous.

II.B – Dosage du dioxygène dissous dans l’eau par la méthode de Winkler

Pour déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l’eau, on utilise la méthode de Winkler dont le protocole est décrit ci-après :

Protocole

- **Étape 1 :** placer 2,1 g de chlorure de manganèse (II), de la soude en excès sous forme de pastilles solides et un barreau aimanté dans un erlenmeyer de 250 mL. Dans un grand cristallisoir, remplir l’erlenmeyer à ras bord avec l’eau à analyser (le cristallisoir permet de prévenir tout débordement de la solution). Boucher rapidement l’erlenmeyer et éviter de maintenir de l’air à l’intérieur.
- **Étape 2 :** agiter jusqu’à dissolution complète des réactifs et attendre environ trente minutes. On observe un précipité brun.
- **Étape 3 :** peser 3 g d’iodure de potassium. Verser le contenu de l’erlenmeyer dans un grand bêcher contenant de l’acide sulfurique concentré et ajouter très rapidement les 3 g d’iodure de potassium (l’ajout d’acide sulfurique permet de ramener le pH de la solution à une valeur voisine de 1). Homogénéiser et agiter jusqu’à disparition totale du précipité brun et persistance d’une couleur jaune limpide.
- **Étape 4 :** prélever un volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Un indicateur coloré indique la fin du dosage.

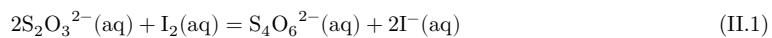
Q 17. Expliquer pourquoi il est nécessaire de se placer initialement (étapes 1 et 2 du protocole) en milieu fortement basique. On pourra justifier la réponse en prenant appui sur les diagrammes E-pH de la figure 2.

Q 18. Identifier la nature du précipité brun formé et écrire l’équation qui modélise sa formation (étape 2 du protocole). Proposer une explication à la nécessité d’attendre trente minutes.

Q 19. Écrire les équations qui modélisent les transformations chimiques qui interviennent lors du passage en milieu acide et de l'ajout d'iodure de potassium (étape 3 du protocole). On pourra justifier la réponse en prenant appui sur les diagrammes E-pH de la figure 2.

Q 20. Expliquer pourquoi l'iodure de potassium est ajouté en large excès.

Q 21. L'équation de la réaction support du titrage qui intervient lors de l'étape 4 est la suivante :



En déduire que la concentration en dioxygène dissous dans l'eau analysée, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et notée $c(\text{O}_2)$, est donnée par la relation suivante :

$$c(\text{O}_2) = \frac{c_1 V_1}{4V_0}, \quad (\text{II.2})$$

où V_1 désigne le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence et $V_0 = 50 \text{ mL}$ le volume prélevé au début de l'étape 4 du protocole.

Q 22. Exprimer, en micromoles par kilogramme d'eau, la valeur de la concentration $c(\text{O}_2)$ dans le cas où $V_1 = 8,3 \text{ mL}$.

Q 23. Commenter la valeur de la concentration obtenue à la question 22 au regard de la figure 3 et sachant qu'on considère que la vie marine devient difficile lorsque la valeur de la concentration en dioxygène dissous devient inférieure à 90 micromoles de dioxygène par kilogramme d'eau.

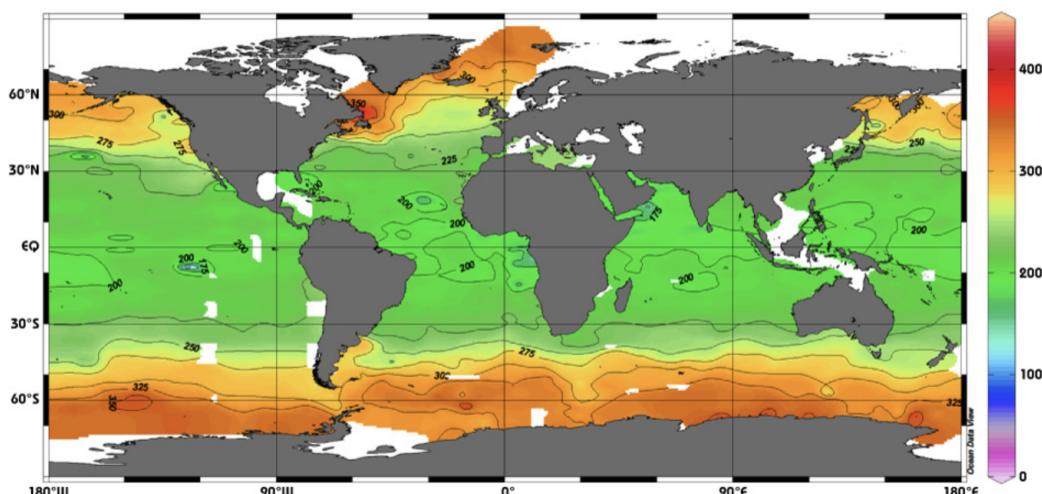


Figure 3 Concentration en dioxygène dissous dans les eaux de surface océaniques.
L'échelle à droite de la figure indique les valeurs de concentration en micromoles de dioxygène par kilogramme d'eau (données eWOCe – <https://www.ewoce.org/>)