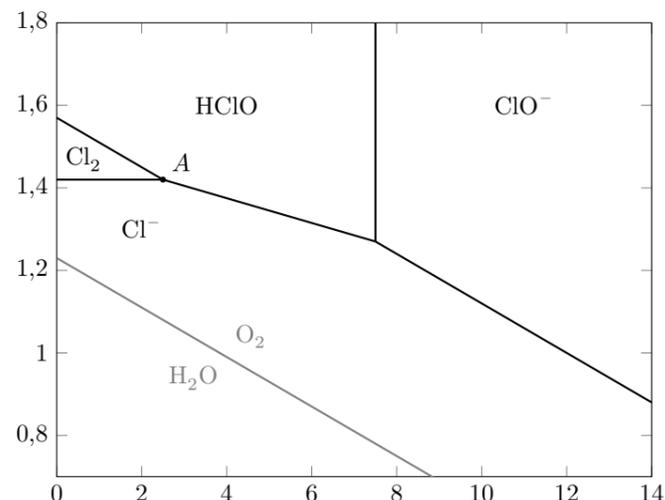


TD19 : Diagrammes potentiel-pH – corrigé

Exercice 1 : L'EAU DE JAVEL

On donne le diagramme potentiel-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à $0,1 \text{ mol/l}$. Les seules espèces considérées sont HClO , ClO^- , Cl_2 et Cl^- en solution aqueuse.



1. Nombres d'oxydation

Espèce	HClO	ClO ⁻	Cl ₂	Cl ⁻
n.o. du chlore	I	I	0	-I

2. Voir diagramme.

3. Au delà du point A, le dichlore se dismute en Cl^- et HClO .

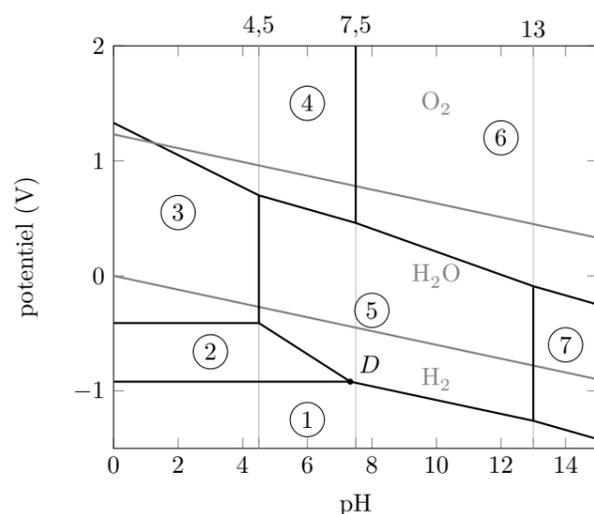
4. $\text{Cl}_2 + 2(\text{Na}^+ + \text{HO}^-) \rightleftharpoons (\text{Na}^+ + \text{ClO}^-) + (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) + \text{H}_2\text{O}$

5. On a fait apparaître sur le diagramme, la frontière $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Clairement l'eau de javel n'a pas de domaine de prédominance commun avec l'eau, elle n'y est pas stable. Cependant la cinétique de la réaction avec l'eau est suffisamment lente pour qu'on puisse conserver de l'eau de javel pendant quelques mois.

6. Si on acidifie une solution d'eau de javel, il va y avoir médiamutation de Cl^- et HClO et production de dichlore. Le dichlore est un gaz toxique!

Exercice 2 : DIAGRAMME E-PH DU CHROME

On donne le diagramme E-pH du système chrome-eau, limité aux espèces : Cr(s) , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , Cr(OH)_4^- , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$.



Ce diagramme a été tracé avec les conventions suivantes :

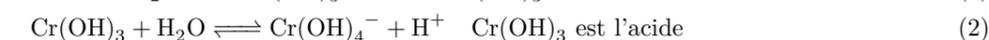
— la concentration totale du chrome à l'état dissous est égale à $c = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$;

— à la frontière entre deux espèces dissoutes, les concentrations en élément chrome dans chacune des deux espèces sont égales.

1. Nombres d'oxydation

Espèce	Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺	CrO ₄ ²⁻	Cr(OH) ₄ ⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr(OH) ₃
n.o. du chrome	0	II	III	VI	III	VI	III

2. On a les deux réactions suivantes :



3.

Zone	1	2	3	4	5	6	7
Espèce	Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr(OH) ₃	CrO ₄ ²⁻	Cr(OH) ₄ ⁻

4. À partir du point D, il y a dismutation du Cr^{2+} . Pour trouver ses coordonnées, on cherche le pH pour lequel le potentiel du couple Cr^{2+}/Cr est égal au potentiel du couple $\text{Cr(OH)}_3/\text{Cr}^{2+}$.

— Pour le couple Cr^{2+}/Cr , on a $\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$. Donc la formule de Nernst donne $E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cr}^{2+}]}{c^\circ}\right) = -0,92 \text{ V}$.

— Pour le couple $\text{Cr(OH)}_3/\text{Cr}^{2+}$, on a $\text{Cr(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$. Et la formule de Nernst donne le potentiel $E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^3}{c^\circ}\right) = K - 0,18 \text{ pH}$. On trouve $K = 0,40 \text{ V}$ par continuité de la frontière en $\text{pH} = 4,5$.

Finalement, le point d'intersection des deux frontières se trouve en $\text{pH} = 7,3$

5. Voir diagramme.

6. Les domaines de prédominance du chrome métallique et de l'eau sont disjoints, le chrome métallique n'est donc pas stable dans l'eau.

Exercice 3 : DIAGRAMME E-PH DU CADMIUM

1. On écrit la formule de Nernst pour le couple $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})/\text{Cd(s)}$ de demi-équation : $\text{Cd}^{2+}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(s)}$. La formule de Nernst donne le potentiel

$$E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c}{c^\circ}\right) = -0,46 \text{ V} \quad (1)$$

Connaissant c , on en déduit que $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

2. Pour des valeurs de pH inférieures à 8,1, Cd(OH)_2 se dissout selon l'équation



son produit de solubilité est

$$K_{s1} = \frac{1}{c^\circ^3} [\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2. \quad (3)$$

Avec $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ et $[\text{HO}^-] = c^\circ \times 10^{\text{pH}-14}$, on trouve $K_{s1} = 1,6 \times 10^{-14}$

Pour des valeurs de pH supérieures à 11,3, Cd(OH)_2 se dissout selon l'équation :

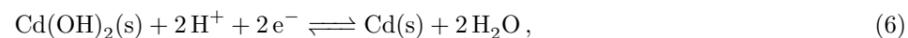


et son produit de solubilité s'écrit comme

$$K_{s2} = \frac{1}{c^\circ^2} [\text{HCdO}_2^-][\text{H}^+]. \quad (5)$$

Avec $[\text{HCdO}_2^-] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ et $[\text{H}^+] = c^\circ \times 10^{-11,3}$, on trouve $K_{s2} = 5,0 \times 10^{-14}$

3. La demi-équation entre $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et Cd est :



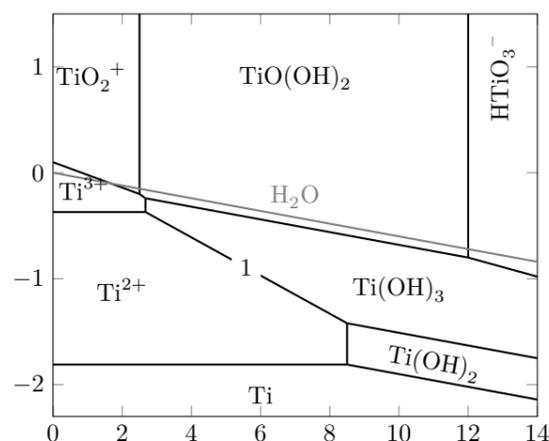
et la formule de Nernst donne

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ} \right) = E^\circ - 0,06 \text{pH} \quad (7)$$

On a donc une pente de $-0,06 \text{ V}$.

4. Pour savoir si le cadmium est stable dans l'eau, il faut déterminer si la frontière AB est au dessus ou en dessous de la frontière $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Pour un pH de 8,1, la frontière $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est à un potentiel de $E = -0,06 \times 8,1 = -0,49 \text{ V}$. Comme cette valeur est inférieure à $-0,46 \text{ V}$, il existe un domaine de pH (plutôt basique) où le cadmium est stable dans l'eau.

Exercice 4 : DIAGRAMME E-PH DU TITANE

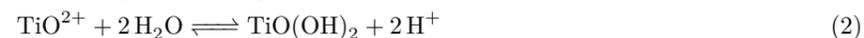


1. On détermine le nombre d'oxydation du titane dans les différentes espèces chimiques :

Espèce	Ti	Ti(OH) ₂	Ti(OH) ₃	TiO(OH) ₂	Ti ²⁺	Ti ³⁺	TiO ²⁺	HTiO ₃ ⁻
n.o. du titane	0	II	III	IV	II	III	IV	IV

Parmi les espèces de nombre d'oxydation II, Ti^{2+} est l'espèce acide (à gauche) et $\text{Ti}(\text{OH})_2$ la base (à droite).

Parmi les espèces de nombre d'oxydation IV, on a les équation acide/base :



Donc $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est l'espèce amphotère qui se trouve dans la zone du milieu, TiO^{2+} est l'acide qui se trouve à gauche et HTiO_3^- est la base qui se trouve à droite.

2. La frontière 1 est entre Ti^{2+} et $\text{Ti}(\text{OH})_3$. La demi équation redox est



Et la formule de Nernst donne une pente pour la frontière de $-0,18 \text{ V}$.

3. On a ajouté la frontière inférieure du domaine de stabilité de l'eau sur le diagramme. Le titane n'est pas stable dans l'eau.