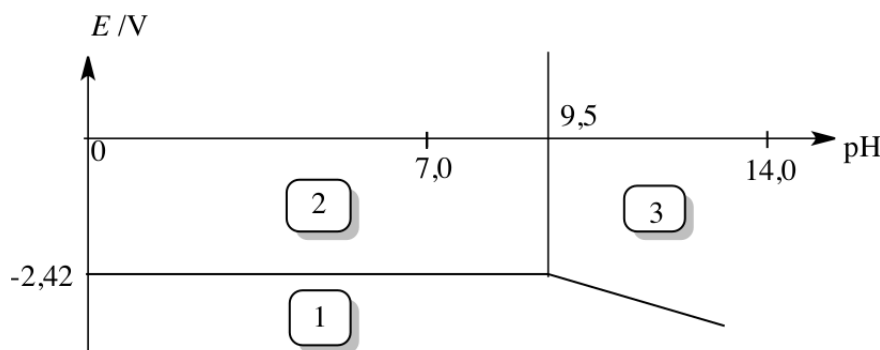


Chapitre 8 : Diagrammes E -pH1 **1 Diagramme E -pH du magnésium**

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{tr} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces du magnésium intervenant dans le diagramme sont Mg (s) , Mg^{2+} et $\text{Mg(OH)}_2 \text{ (s)}$.

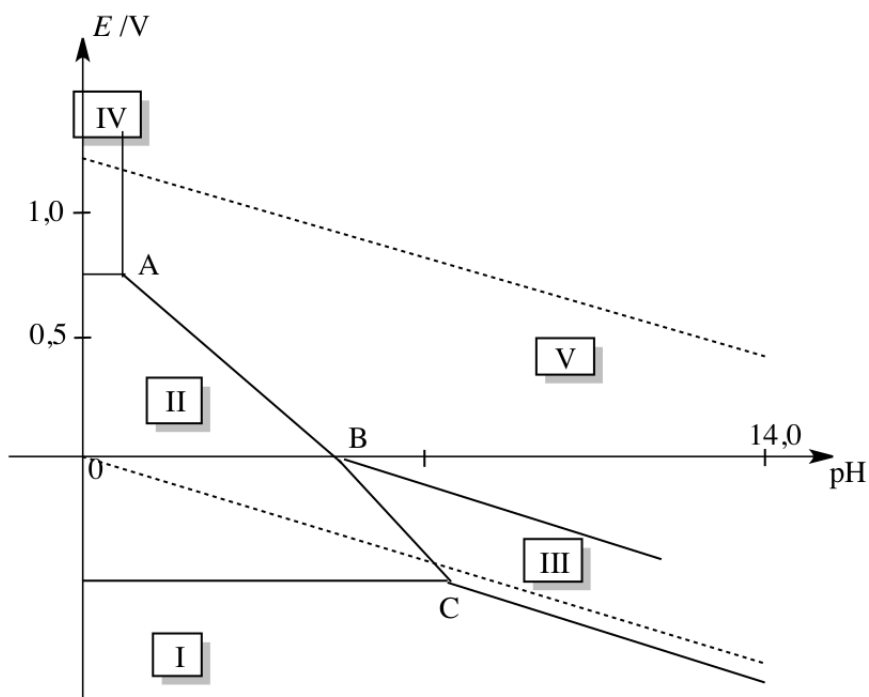


1. Indiquer à quelle zone du diagramme correspondent chacune des espèces du magnésium considérées.
2. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg (s)}$ d'après le diagramme potentiel-pH.
3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg(OH)}_2 \text{ (s)}$.

2 **2 Stabilité du fer et de ses oxydes en solution aqueuse**

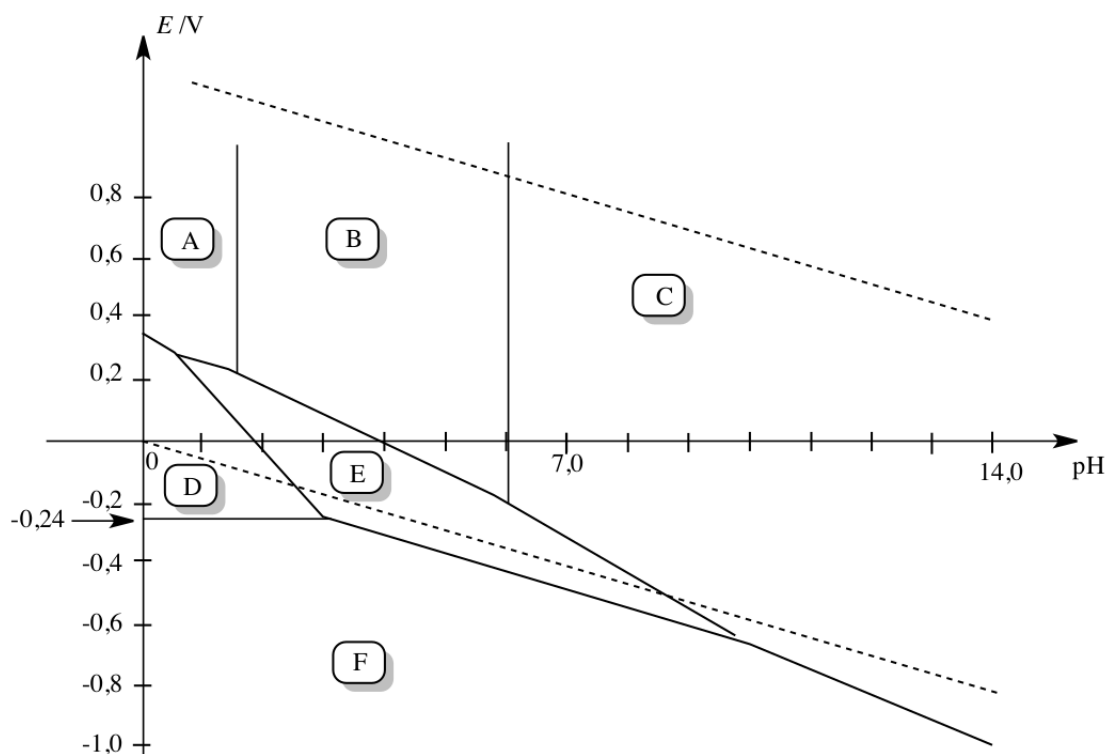
L'allure du diagramme potentiel-pH du fer est présentée ci-dessous pour une concentration totale en fer dissous de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À ce diagramme potentiel-pH du fer est superposé celui de l'eau représenté en pointillé. Ce diagramme tient compte des espèces les plus stables du fer et de ses oxydes : Fe (s) , $\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}$, $\text{Fe}^{3+} \text{ (aq)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)}$, FeO(OH) (s) .

1. Identifier chacun des domaines de prédominance ou d'existence (repérés I à V sur le diagramme représenté ci-dessus) des espèces du fer prises en compte. Justifier votre réponse à l'aide du nombre d'oxydation de l'élément fer.
2. Déterminer le coefficient directeur des segments de droite (AB) et (BC) .
3. 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).



3 Diagramme E -pH du molybdène

Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté ci-dessous. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo (s) , $\text{Mo}^{3+} (\text{aq})$, $\text{MoO}_2 (\text{s})$, $\text{MoO}_3 (\text{s})$, $\text{HMoO}_4^- (\text{aq})$ et $\text{MoO}_4^{2-} (\text{aq})$.



Les conventions adoptées pour le tracé de ces diagrammes sont les suivantes :

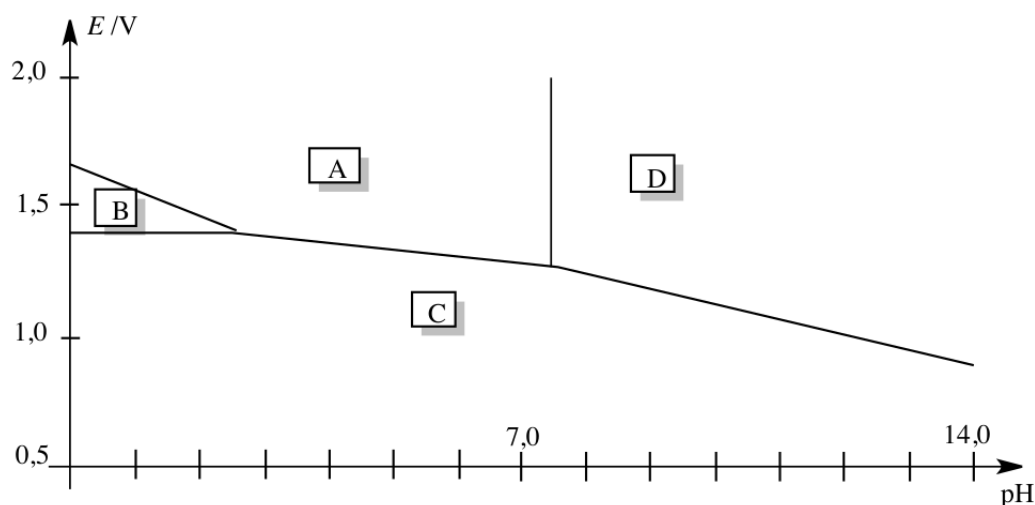
- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à c_{tot} ,
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.

1. Déterminer le nombre d'oxydation du molybdène dans chacune des espèces prises en compte dans le diagramme.
2. Indiquer pour chacun des domaines (A, B, etc.) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence (espèce solide) ou de prédominance (espèce dissoute), en justifiant brièvement les réponses et sans reproduire le diagramme.
3. Dédurre du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée c_{tot} . Dédurre de même la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion MoO_4^{2-} .
4. Sur le diagramme ont été portées en traits pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.
5. Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée (pas de dioxygène dissous) d'une suspension de dioxyde de molybdène? Écrire les équations-bilans correspondantes.

Données : Potentiel standard (en V à 298 K) : $E^\circ(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) = -0,20 \text{ V}$.

6 4 Mélange d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel

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. À l'aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du pK_A du couple acido-basique $\text{HClO (aq)}/\text{ClO}^- \text{ (aq)}$ et tracer le diagramme de prédominance de ce couple. Quelle est l'espèce prédominante en milieu acide ?
2. Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B, C et D.
3. 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 ($\text{pH} < 2,5$).
4. 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.
5. Comment appelle-t-on la réaction mise en jeu entre les espèces A et C ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
6. 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 $\text{pH} = 0$, $E_1^\circ(\text{HClO (aq)}/\text{Cl}_2 \text{ (aq)}) = 1,60 \text{ V}$;
 $E_2^\circ(\text{Cl}_2 \text{ (aq)}/\text{Cl}^- \text{ (aq)}) = 1,39 \text{ V}$.

8 5 Méthode de titrage des ions sulfure

Données : Potentiels standard E° en V à 298 K (à $\text{pH} = 0$) : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 1,23 ; I_3^-/I^- : 0,54 ;
 $\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-$: 1,17 ; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 0,09.

On a pris en compte les espèces suivantes : S (s) , HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2S , HS^- et S^{2-} . Il a été tracé

pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Identifier dans le graphe chacune des espèces repérées par les lettres de A à F.
2. Retrouver le coefficient directeur théorique de la frontière entre les espèces D et F.
3. On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée (pas de dioxygène dissous), puis on introduit de la soude concentrée. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée.
4. On laisse à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de H_2S . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.

On se propose désormais d'étudier le diagramme E -pH de l'iode. On prendra uniquement en compte les espèces suivantes : I_3^- , I^- et IO_3^- .

5. Tracer ce diagramme E -pH en le superposant à celui fourni à la figure donnée. La convention suivante est adoptée : sur une frontière la concentration de chaque espèce est prise égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On lit le protocole suivant :

- étape 1 : dans 20,0 mL d'une solution de diiode à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans KI en excès on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- étape 2 : on introduit 20,0 mL d'une solution de sulfure de sodium Na_2S à titrer (de concentration approximative $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On chauffe légèrement pendant dix minutes, tout en agitant.
- étape 3 : après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué.
- étape 4 : on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Le volume versé à l'équivalence est de 22,4 mL.

6. Interpréter le mode opératoire à l'aide des diagrammes E -pH et indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole en précisant les équations-bilans.
7. En déduire la concentration de la solution en sulfure.

