

TD-TC8 - Diagrammes E-pH

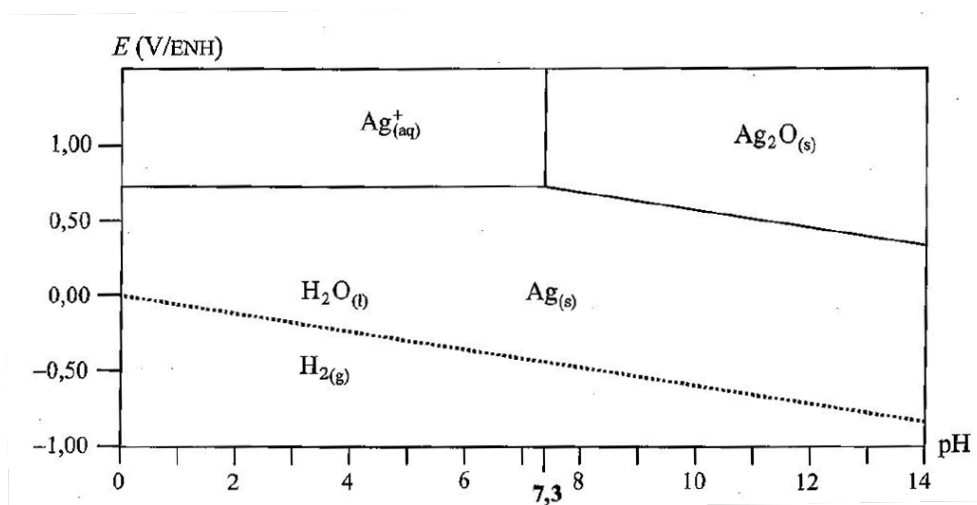
Capacités exigibles

- Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données : tout les exercices !
- Retrouver la valeur de la pente d'une frontière : exercices 1, 2
- Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du milieu : tout les exercices, c'est la raison d'être des diagrammes E-pH !
- Prévoir une dismutation ou une médismutation : exercices 2, 3.
- Confronter les prévisions thermodynamiques aux résultats expérimentaux, et interpréter les écarts en termes cinétiques : exercice 2.

Dans tout les exercices, on se place à $T_0 = 298 \text{ K}$ et on fera l'approximation $\frac{RT_0}{F} \ln 10 \simeq 0,06 \text{ V}$.

1 Diagramme E-pH de l'argent

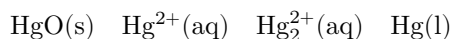
On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25°C en tenant compte des espèces Ag(s) , $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$, et pour une concentration de tracé en ions argent égale à $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On superpose au diagramme la droite relative au couple $\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}^+(\text{aq})$, tracée pour $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$. On donne $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.



1. Établir l'équation de la frontière relative au couple Ag^+/Ag .
2. Déterminer la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.
3. Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. L'argent est-il stable dans l'eau ? dans l'air ?

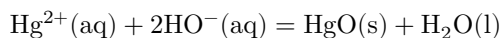
2 Diagramme E-pH du mercure

Le diagramme E-pH du mercure est donné ci-contre. Les espèces suivantes ont été prises en compte :



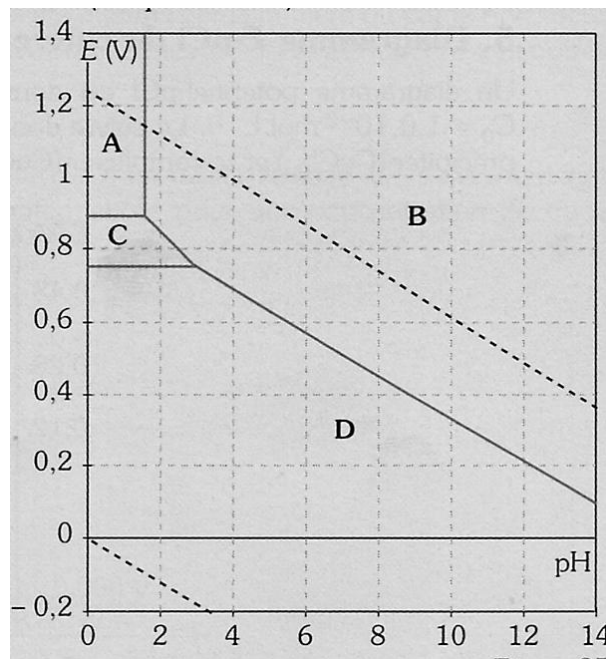
la concentration de chaque espèce dissoutes comportant l'élément mercure est prise égale à $c_0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Attribuer un domaine à chaque espèce en précisant si s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.
- Le diagramme E-pH de l'eau a été tracé en pointillé. Préciser si le mercure métal est stable dans l'eau désaérée ? Dans l'eau aérée ?
- Retrouver la constante de l'équilibre



- Calculer la pente de la frontière B/C.
- Écrire l'équation bilan de la réaction ayant lieu lorsqu'on augmente le pH d'une solution aqueuse contenant l'espèce C. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

Lorsque l'on veut tester la présence d'ions mercure en solution aqueuse, on peut opérer de la manière suivante :
 « Déposer une goutte de la solution aqueuse acidifiée à tester sur une lame de cuivre préalablement polie. Attendre quelques instants et laver la lame à l'eau. S'il se forme un amalgame blanc brillant sur la lame de cuivre, la solution contient des ions mercure ».



Un amalgame est un alliage de mercure Hg et d'un autre métal M, noté M(Hg). On donne $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

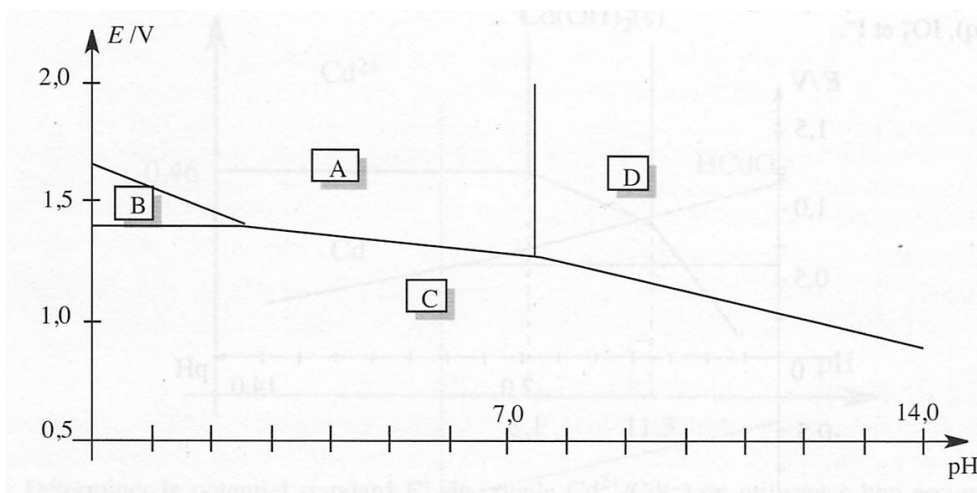
- Pourquoi la solution à tester doit-elle être acidifiée ? Pour quels ions du mercure ce protocole est-il valable ? Écrire les équations bilans des réactions possibles en milieu acide.

3 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 acide. Essayons de comprendre pourquoi.

Le dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner de graves problèmes pulmonaires en cas d'inhalation. Une solution aqueuse de dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$ peut libérer du dichlore gazeux $\text{Cl}_2(\text{g})$. 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 $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$. La concentration de trace est $c_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Données : à 298 K et pH = 0, $E^{\circ}(\text{HClO}(\text{aq})/\text{ClO}_2(\text{aq})) = 1,60 \text{ V}$ et $E^{\circ}(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^{-}(\text{aq})) = 1,39 \text{ V}$

- Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B, C et D.
- Retrouver graphiquement la valeur de pKa de 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 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ce qui entraîne un dégagement gazeux. Pourquoi ne faut-il jamais mélanger l'eau de Javel avec un acide ?

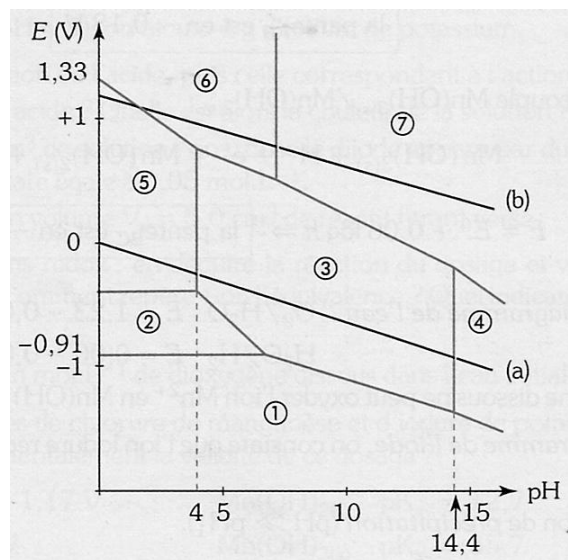
4 A propos du chrome

I. Diagramme E-pH du chrome

On donne le diagramme E-pH du chrome (auquel on a rajouté celui de l'eau) limité aux espèces dissoutes Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et aux espèces solides Cr et $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Donnée : $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,91 \text{ V}$

- Dans cette question, on ne prend en compte que les espèces Cr^{2+} , CrO_2^- , Cr^{3+} , Cr et $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Indiquer pour chacun des domaines numérotés de 1 à 5 sur le diagramme à quelle espèce chimique il correspond et la nature du domaine.
 - Déduire par lecture du diagramme la valeur de la concentration de trace c_0 , concentration de chaque espèce dissoute comportant l'élément chrome.
 - Déduire du diagramme le pKs de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ainsi que la constante de la réaction de dissolution de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en milieu basique.
- On souhaite compléter le diagramme E-pH du chrome en prenant en compte, en plus des espèces précédentes, les ions chromates CrO_4^{2-} et dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Indiquer à quelle espèce chimique correspond chacun des domaines numérotés 6 et 7.



II. Étude de réactions du chrome et de ses composés

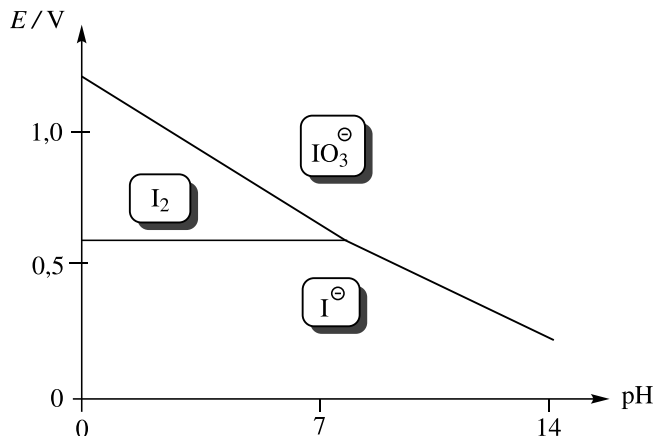
- Sur le diagramme précédent, on a également porté les droites (a) et (b) délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.
 - Quels sont les composés du chrome au degré d'oxydation +VI qui sont stables en solution aqueuse ? Pour ceux qui seraient instables, on donnera l'équation de la réaction à laquelle ils donnent lieu.
 - Les ions Cr^{3+} sont-ils stables en solution aqueuse ? Quelle(s) réaction(s) donnent-ils avec l'eau ?
- On étudie l'action du dichromate Cr_2O_7 sur le fer (II), en milieu de $\text{pH} < 6$. Dans ces conditions, le potentiel du couple fer(II)/fer(III) s'exprime :
 - $\text{pH} < 1,33$: couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ de potentiel $E = 0,77 \text{ V}$.
 - $1,33 < \text{pH} < 6,5$: couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ de potentiel (en volts) $E = 1,01 - 0,18\text{pH}$.
 - Quels sont les produits obtenus par l'action du dichromate Cr_2O_7 sur le fer (II), en milieu de $\text{pH} < 6$?
 - On opère en général à pH voisin de zéro.
 - Écrire l'équation de la réaction dans ce cas. Est-elle totale ?
 - Commenter le choix du pH.
 - L'utilisation du dichromate dans ces conditions est-elle en contradiction avec les résultats obtenus aux questions du 1) ?

5 Dosage du glucose

On donne l'allure du diagramme potentiel-pH relatif aux substances iodées. On se limite dans cette étude aux espèces suivantes : diiode $I_2(aq)$, ions iodate $IO_3^-(aq)$ et ions iodure $I^-(aq)$. La concentration de chacune des espèces iodées est égale à $c_T = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ sur les frontières.

On indique que $I_2(aq)$ a une coloration brune en solution, les autres espèces iodées sont incolores.

On s'intéresse à un protocole permettant de déterminer la quantité de glucose dans une canette de *Red-Bull*. On détaille ci-dessous le protocole expérimental du dosage :



- *Étape 1* : on introduit dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration $c_1 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.
- *Étape 2* : on ajoute dans l'erlenmeyer 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution se décolore.
- *Étape 3* : on ajoute au mélange précédent un volume $V_0 = 2,0 \text{ mL}$ de *Red-Bull* de concentration en glucose c_0 inconnue. On bouche l'erlenmeyer, on l'agite et on laisse agir 30 minutes dans l'obscurité.
- *Étape 4* : après cette attente, on ajoute dans l'erlenmeyer 10 mL d'acide chlorhydrique ($H^+(aq) + Cl^-(aq)$) à 2 mol.L^{-1} . La coloration brune réapparaît.
- *Étape 5* : une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+(aq) + S_2 O_3^{2-}(aq)$) de concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ est introduit dans une burette et on titre le contenu de l'erlenmeyer en présence d'empois d'amidon. On observe une décoloration complète de la solution pour un volume versé de thiosulfate de sodium noté V_2 .

1. À la lumière du diagramme E-pH de l'iode, quelle réaction s'est produite lors de l'étape 2 ? Écrire l'équation de cette réaction et nommer ce type de réaction.
2. Lors de l'étape 3, le glucose $C_6 H_{12} O_6(aq)$ est oxydé en ions gluconate $C_6 H_{11} O_7^-(aq)$ par les ions iodate en milieu basique. Écrire la réaction bilan qui se produit pendant cette étape.
3. À la lumière du diagramme E-pH de l'iode, quelle réaction s'est produite au cours de l'étape 4 ? Écrire l'équation de cette réaction, puis nommer ce type de réaction.
4. Écrire l'équation de la réaction de titrage correspondant à l'étape 5. On indique que $E^\circ(S_4 O_6^{2-}/S_2 O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$ et $E^\circ(I_2 / I^-) = 0,62 \text{ V}$.

Après avoir répété ce protocole trois fois, l'expérimentateur mesure un volume moyen $V_2 = 15,4 \text{ mL}$.

5. Exprimer littéralement, en fonction de c_1, V_1, c_2, V_2 la quantité d'ions iodate n_3 ayant réagi avec le glucose (étape 3). En supposant cette réaction totale, et en considérant que le glucose est le réactif limitant de cette réaction, en déduire la quantité de glucose n_0 ayant réagi. Calculer numériquement c_0 .
6. Déduire de la question précédente la masse de glucose présente dans une canette de *Red-Bull* de volume $V = 250 \text{ mL}$. La masse molaire du glucose est égale à 180 g.mol^{-1} .

6 Construction du digramme E-pH du Cadmium

Pour tracer le diagramme E-pH du cadmium, on considère les espèces $Cd(s)$, $Cd^{2+}(aq)$ et $Cd(OH)_2(s)$. La concentration de tracé sera prise égale à $C_{\text{tracé}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1. Déterminer les nombres d'oxydation du cadmium dans les espèces considérées.
2. Déterminer l'équation de la frontière verticale puis construire le digramme qualitatif n.o.-pH.
3. Déterminer l'équation de la frontière horizontale et la pente de la frontière oblique.
4. Tracer le diagramme E-pH du cadmium.

Données à 298 K : $E^\circ(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 \text{ V}$; $pK_s(Cd(OH)_2) = 14,3$