

Correction TD-TC8 - Diagrammes E-pH

1 Diagramme E-pH de l'argent

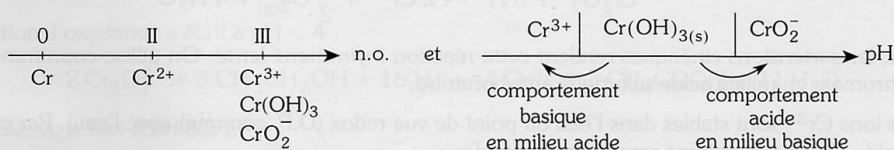
2 Diagramme E-pH du mercure

3 Eau de Javel

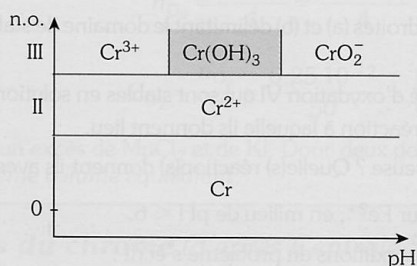
4 A propos du chrome

Correction :

a) D'après les deux échelles :



On bâtit le tableau n.o. = f(pH) :



Par comparaison avec le E-pH :

- ① = Cr
- ② = Cr²⁺
- ⑤ = Cr³⁺
- ③ = Cr(OH)₃
- ④ = CrO₂⁻

b) On mesure sur le E-pH pour le couple Cr²⁺/Cr, $E = -0,91$ V.

Comme $E = E_{(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr})}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cr}^{2+}]$ avec $[\text{Cr}^{2+}] = C_0$, il vient :

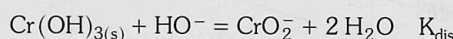
$$C_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}.$$

c) La séparation verticale entre Cr³⁺ et Cr(OH)₃ correspond à pH = 4.

$$K_s = [\text{Cr}^{3+}] \omega^3 = 1 \times (10^{-10})^3 = 10^{-30}.$$

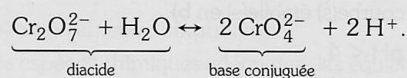
$$\text{p}K_s = 30.$$

Ce précipité se redissout pour pH ≈ 14,4. On a alors $[\text{CrO}_2^-] = C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.



$$K_{\text{dis}} = \frac{1}{10^{+0,4}} = 10^{-0,4} \quad \text{p}K_{\text{dis}} = 0,4.$$

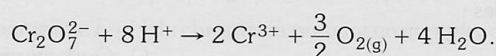
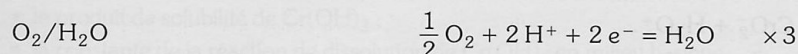
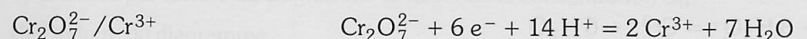
d) On passe de Cr₂O₇²⁻ à CrO₄²⁻ par réaction acide/base :



Le domaine ⑥ correspond donc à Cr₂O₇²⁻, le ⑦ à CrO₄²⁻.

II.1.a) Les ions CrO_4^{2-} ont un D.P. commun avec l'eau : ils sont *stables dans l'eau désaérée*.

Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont également stables dans l'eau, sauf pour les pH très acides où devrait se produire :



En fait, les surtensions cinétiques rendent cette réaction *infinitement lente*. On utilise couramment des solutions de dichromate en milieu acide sulfurique au laboratoire.

b) Les ions Cr^{3+} sont stables dans l'eau du point de vue redox (D.P. commun avec l'eau). Par contre, dans l'eau pure (pH ≈ 7), ils *précipitent* sous forme $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$.

2.a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxyde Fe^{II} en Fe^{III} car leurs D.P. sont disjoints pour tout pH :

- si pH $< 1,33$, on obtient Fe^{3+} et Cr^{3+} ;
- si $1,33 < \text{pH} < 4$, on obtient $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et Cr^{3+} ;
- si $4 < \text{pH} < 6$, on obtient $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$.

b) On se place à pH 0.

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.
- La réaction est *quantitative*, vu le fort écart des E^0 . En écrivant l'égalité des potentiels à l'équilibre :

$$E^0_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} - E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = \frac{0,06}{6} \log K^0.$$

D'après le E-pH, on peut lire à pH 0 :

$$E \approx 1,33 = E^0_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

On déduit $E^0_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} \approx 1,33 \text{ V}$, puis la constante d'équilibre $K^0 = 10^{56}$.

- C'est à pH 0 que le dichromate est le plus oxydant, et à ce pH Fe^{II} et Fe^{III} sont solubles dans l'eau.
- Nous avons vu que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ était instable thermodynamiquement à pH 0 mais *métastable cinétiquement*.

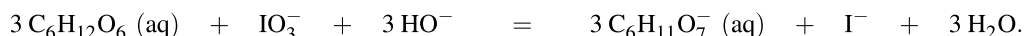
5 Dosage du glucose

Correction :

1. En milieu basique le diiode est instable et se dismute en ions iodure et en ions iodate. Le bilan est écrit en combinant les deux demi-équations relatives aux couples $\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$ et en tenant compte de la basicité du milieu (on fait disparaître les ions H^+ présents dans le bilan en les combinant avec des ions hydroxyde sous forme de molécules d'eau). Le résultat obtenu (réaction de dismutation) s'écrit :

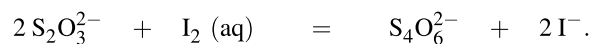


2. Le bilan est écrit en combinant les demi-équations relatives aux couples IO_3^-/I^- et $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$, et en tenant compte de la basicité du milieu (on fait disparaître les ions H^+ présents dans le bilan en les combinant avec des ions hydroxyde sous forme de molécules d'eau). Le résultat obtenu s'écrit :



3. Le passage en milieu acide permet aux ions iodate en excès de réagir avec les ions iodure présents de façon à former du diiode (réaction de médiamutation, inverse de la réaction écrite à la question 1.).

4. Le diiode formé est ensuite titré par les ions thiosulfate. Le bilan s'écrit :



La réaction est totale compte tenu de la valeur des potentiels standard des deux couples, espacés de 0,50 V.

5. La quantité de diiode titré à l'étape 5 est égale à :

$$n(\text{I}_2) = \frac{c_2 V_2}{2}.$$

Ce diiode provenait des ions iodate qui n'avaient pas réagi avec le glucose. La quantité d'ions iodate qui n'avaient pas réagi est ainsi donnée par $\frac{c_2 V_2}{6}$. La quantité n_3 d'ions iodate ayant réagi avec le glucose s'écrit :

$$n_3 = \frac{c_1 V_1}{3} - \frac{c_2 V_2}{6}.$$

La quantité de glucose dosé est égale à : $n_0 = c_0 V_0 = 3n_3 = c_1 V_1 - \frac{c_2 V_2}{2}$.

Application numérique : $c_0 = 0,115 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

6. La masse est égale à $m = 0,115 \times 250 \cdot 10^{-3} \times 180 = 5,18 \text{ g}$.

6 Construction du diagramme E-pH du Cadmium

Correction :

1

Espèce	Cd(s)	Cd ²⁺	Cd(OH) ₂ (s)
n.o.	0	+II	+II

- 2 La frontière verticale sépare les deux espèces pour lesquelles n.o.(Cd) = +II. Pour déterminer son équation il faut connaître le pH d'apparition de Cd(OH)₂(s) noté pH_{lim}.



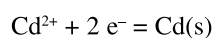
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{C_{\text{tra}}}} = 10^{-6,15} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH}_{\text{lim}} = 7,9$$

pH	7,9	
+II	Cd ²⁺	Cd(OH) ₂ (s)
0	Cd(s)	

- 3 • Équation de la frontière entre Cd²⁺ et Cd(s) (pH < 7,9)

Pour répondre à cette question, on utilise le **point méthode** p. 637 :

➤ Écrire la demi-équation électronique associée au couple considéré en milieu acide.



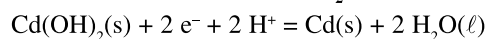
➤ Écrire la formule de Nernst.

$$E = E^\circ(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cd}^{2+}]$$

➤ Appliquer les conventions de tracé pour obtenir l'équation des frontières.

$$E = E^\circ(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) + 0,03 \log C_{\text{tra}} = -0,40 + 0,03 \times (-2) \Rightarrow E = -0,46 \text{ V}$$

- Pente de la frontière entre Cd(OH)₂(s) et Cd(s) (pH > 7,9)



On applique la formule donnée dans quelques « trucs » utiles p. 641 : Pente = $\pm \frac{0,06q}{n}$

$$\text{Pente} = -\frac{0,06 \times 2}{2} = -0,06 \text{ V / unité de pH}$$

- 4 Diagramme E-pH du cadmium :

