

DIAGRAMMES E-pH**Exercice n°1**

On donne le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25°C en tenant compte des espèces : $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{AgOH}_{(s)}$ et $\text{Ag}^+_{(aq)}$, pour une concentration en ions argent égale à $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On a superposé le diagramme de l'eau.

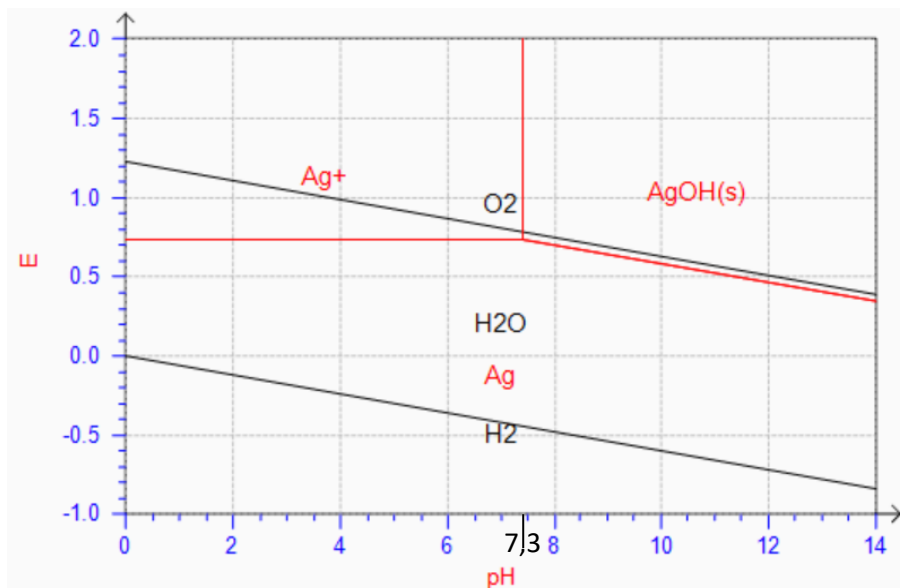
1. Etablir la frontière relative au couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$.

2. Quelle est la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}(\text{OH})_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$?

3. Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent, sans variation de volume ? Ecrire la réaction correspondante.

4. L'argent est-il oxydé par l'eau ?

Donnée $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$

**Exercice n°2**

1°) Déterminer la constante de l'équilibre de dismutation du cation cuivre I. En déduire la nature de l'ion stable et le potentiel normal d'oxydoréduction du couple mis en jeu lorsque le métal est oxydé à pH = 0.

2°) Tracer le diagramme E-pH du cuivre pour des concentrations $[\text{Cu}_{\text{dissous}}] = 0,01 \text{ mol/l}$.

On donne : $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)} \quad E^\circ_1 = 0,52\text{V}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \quad E^\circ_2 = 0,16\text{V}$

$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} \quad K_S = [\text{Cu}^+]^2[\text{OH}^-]^2 = 10^{-29,4}$

$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} \quad K'_S = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-19,9}$

$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} \quad K''_S = [\text{CuO}_2^{2-}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-3,9}$

Exercice n°3

On donne, ci-après, le diagramme potentiel-pH du chrome à 25 °C, la concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol.L⁻¹. On prend ici : $RT \ln 10 / F = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

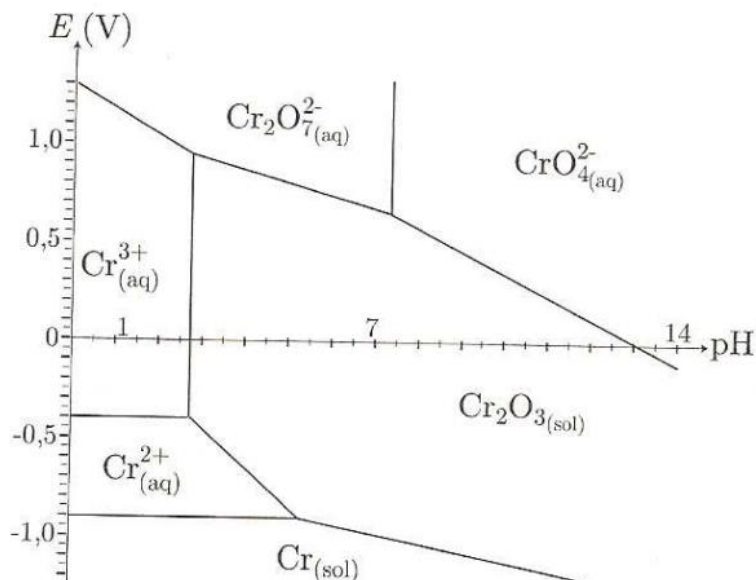
On rappelle que, pour les couples d'oxydo-réduction de l'eau, le potentiel (exprimé en volts) varie en fonction du pH selon les lois :

$\text{O}_{2(\text{gaz})}/\text{H}_2\text{O} \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{gaz})} \quad E = 0 - 0,06 \text{ pH}$

1. Parmi les six espèces figurant sur le diagramme ci-dessous, quelles sont celles qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau, à tout pH ? Quelles sont celles qui sont thermodynamiquement instables, à tout pH ?

2. Calculer la pente du segment séparant les domaines de Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} .



Exercice n°4

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium. Elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium produits par l'électrolyse du chlorure de sodium. Le diagramme potentiel-pH du chlore est représenté ci-après pour une concentration de trace égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On s'intéresse ici aux degrés d'oxydation +I, 0 et -I du chlore à savoir les espèces ClO^- , HClO , Cl_2 et Cl^- .

1. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore numérotés de I à IV.
 2. Quelle est la valeur du pK_A du couple HClO/ClO^- ?
 3. Que se passe-t-il au-delà du pH du point A ?
 4. a. Retrouver la pente de la frontière entre les domaines IV et III.
b. Ajouter sur ce diagramme, la frontière entre $\text{O}_{2(\text{g})}$ et H_2O (avec $\text{pO}_2 = 1 \text{ bar}$).
c. L'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier. Conclusion sur l'existence de celle-ci.
 5. Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Conclusion pratique.
- $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

