

Révisions sur les diagrammes potentiel-pH

1 On donne le diagramme E-pH du cadmium pour une concentration de tracé

$$c_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

- Déterminer $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.
- Déterminer le produit de solubilité K_s de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, c'est-à-dire la constante K° de la réaction de dissolution du solide $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en solutés Cd^{2+} et HO^- .
- Déterminer la constante de formation du complexe $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$.
- Déterminer les pentes des droites du diagramme.
- Que se passe-t-il si on place du métal cadmium dans de l'eau pure ?

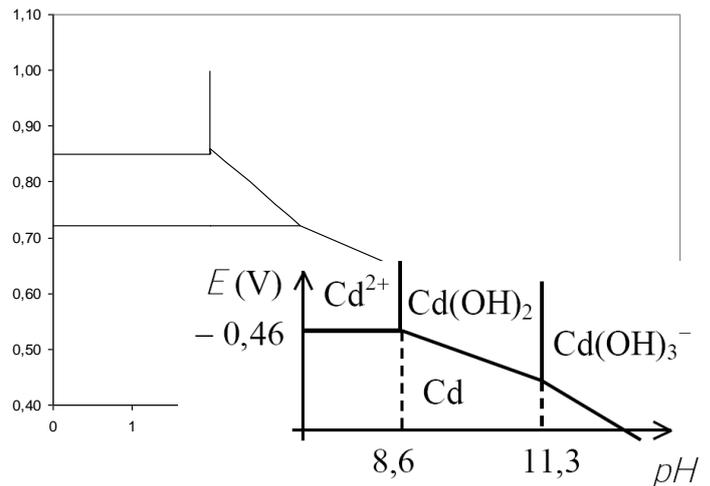
2 Diagramme potentiel pH du mercure

On donne le diagramme potentiel pH du mercure, pour une concentration de tracé égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Lorsqu'une frontière sépare deux solutés, on prend comme convention que, sur la frontière, il y a égalité des concentrations atomiques des deux solutés.

Les différentes formes envisagées sont Hg (liquide pur), HgO (solide pur), Hg_2^{2+} et Hg^{2+} .

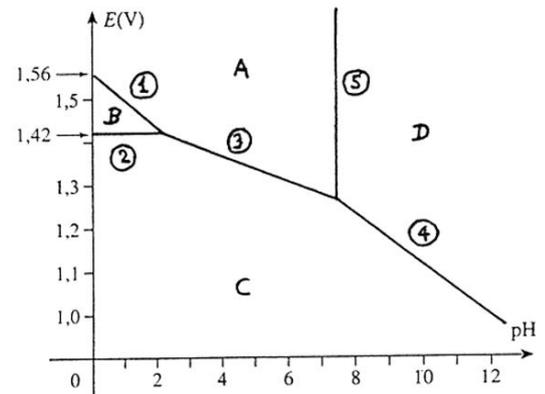
- Placer ces différentes espèces sur le diagramme.
- Retrouver le potentiel standard du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, et la pente de la frontière qui sépare HgO et Hg.
- Que peut-on dire de la stabilité du mercure dans l'eau, d'après ce diagramme ?



3

Le document ci-après représente le diagramme $E=f(\text{pH})$ de l'élément chlore à 25°C . Il est tracé avec les conventions suivantes :

- la concentration totale en atomes de chlore dans la phase aqueuse, c_{tra} , est égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore ;
- en ne considérant que les 4 espèces chimiques suivantes : dichlore Cl_2 en solution, acide hypochloreux HClO , ion hypochlorite ClO^- , et ion chlorure Cl^- ;
- en prenant $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.



1°) Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant le nombre d'oxydation du chlore dans chacun d'eux.

Dans la suite de l'énoncé, chaque espèce sera désignée par la lettre de son domaine.

2°) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard E°_1 et E°_2 des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.

3°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction $A \rightarrow D$ et déterminer la constante d'équilibre correspondante.

4°) Quels sont les pentes des segments 1, 3 et 4 ? vérifier la correspondance avec le diagramme.

5°) Equilibrer l'équation rédox $B=A+C$. Calculer sa constante d'équilibre K.

6°) L'eau de Javel est un mélange -supposé équimolaire- de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

- Quel est son pH pour $c_{tra} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$? Quel est le potentiel rédox du système ?
- Il est fortement déconseillé d'acidifier la solution : justifier cette remarque en décrivant ce qui se passerait lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.
- Quand on ajoute de l'eau de Javel dans une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation en superposant les diagrammes $E=f(\text{pH})$ des éléments fer et chlore. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.