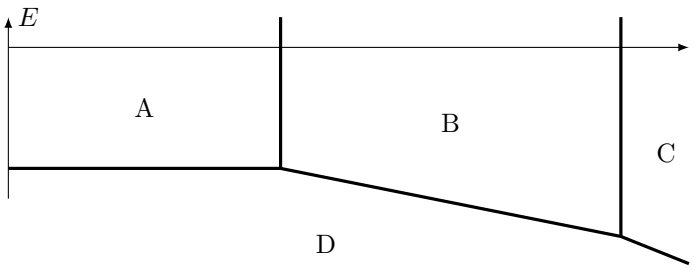
C9 : Diagrammes E/pH

Exercice 1 : Diagramme E/pH du zinc

On donne le diagramme E/pH du zinc avec une convention de tracé $c_0 = 10^{-2}$ mol · L^{-1}. Les espèces étudiées sont $Zn_{(s)}$, l'ion $Zn^{2+}_{(aq)}$, le précipité d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2\,(s)}$ et l'ion $Zn(OH)^{2-}_{4\,(aq)}$.

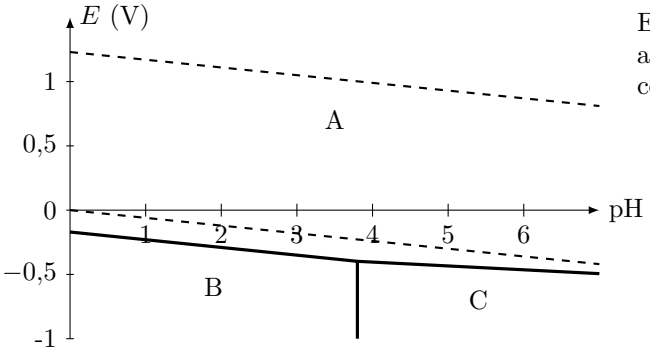


On donne $E^\circ\left(Zn^{2+}/Zn\right) = -0{,}76$ V et $pK_s\left(Zn(OH)_{2\,(s)}\right) = 16$.

1. Placer les espèces sur le diagramme.
2. Déterminer la potentiel à la frontière entre A et D.
3. Déterminer la pente de la frontière entre C et D.
4. Déterminer le pH à la frontière entre A et B.

Exercice 2 : Diagramme potentiel-pH de l'acide formique

Le diagramme potentiel-pH présenté ci-dessous positionne les domaines de prédominances des espèces suivantes : le dioxyde de carbone CO_2, l'acide formique HCOOH et enfin l'ion méthanoate $HCOO^-$.



En pointillés sont repérées les frontières correspondant aux couples oxydant-réducteur de l'eau.On prend comme convention de tracé $c_t = 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $p_t = 1$ bar.

1. Affecter les espèces dans les domaines repérés A, B et C en détaillant votre raisonnement.
2. Déterminer le pK_A du couple acide base $HCOOH/HCOO^-$. Justifier votre réponse.
3. Déterminer la pente à la frontière entre les espèces A et B.
4. Quelle est la réaction attendue pour une solution aqueuse d'acide formique de pH = 2,9 ?

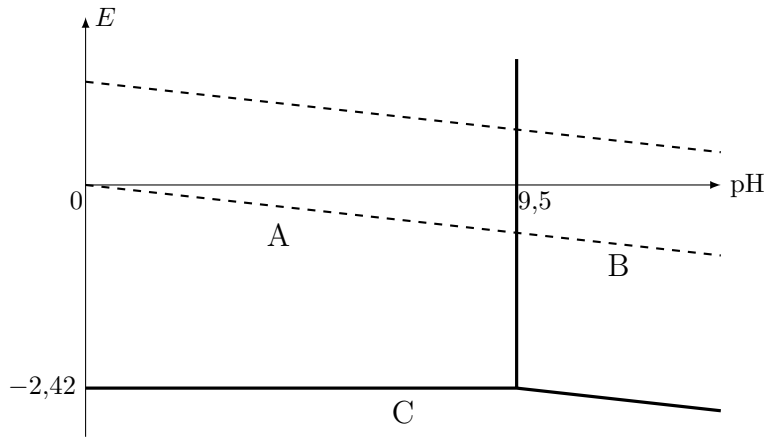
Exercice 3 : Vieillissement d'une solution d'ions fer (II)

On considère le diagramme E/pH du fer donné en cours. En laboratoire, les ions fer (II) sont disponibles sous forme d'une solution de sulfate de fer (II) $\left(Fe^{2+}/SO_4^{2-}\right)$. Lors de la préparation de cette solution, on ajoute de l'acide sulfurique concentré.

1. Si la solution n'était pas acidifiée, quelle espèce pourrait se former à partir des ions fer (II) ? Écrire l'équation-bilan se produisant en milieu basique.
2. L'acidification n'est pas suffisante : les solutions de sulfate de fer (II) doivent être « fraîches », c'est-à-dire préparées peu de temps avant la manipulation. Écrire la réaction qui se produit lorsque la solution acidifiée est en contact avec l'air.
3. Lorsqu'une solution est restée trop longtemps en contact avec l'air, on ajoute du fer en poudre. Écrire l'équation qui se produit. La concentration en ions fer (II) après cette opération est-elle la même que dans la solution préparée initialement ?

Exercice 4 : À propos du magnésium

1. Donner la structure électronique du magnésium ($Z = 12$) dans son état fondamental. En déduire quel degré d'oxydation du magnésium est particulièrement stable. Justifier.
2. On se place désormais à $T_0 = 298$ K. On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du magnésium pour une concentration molaire de travail en élément apporté égale à $C = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Les trois espèces considérées dans ce diagramme sont $Mg_{(s)}$, $Mg(OH)_{2\,(s)}$ et $Mg^{2+}_{(aq)}$.



a) Identifier chacune des espèces A, B et C. Justifier.

b) Déduire du diagramme potentiel-pH le potentiel standard du couple $Mg^{2+}_{(aq)}/Mg_{(s)}$ ainsi que le produit de solubilité de $Mg(OH)_{2\,(s)}$.

c) On superpose au diagramme potentiel-pH du magnésium celui de l'eau (en pointillé sur le diagramme précédent). Indiquer parmi les différentes espèces A, B et C celles thermodynamiquement stables dans l'eau.

d) Pour la (les) espèce(s) chimique(s) thermodynamiquement instable(s), écrire la (les) équation(s) associée(s) à la (les) réaction(s) chimique(s) de celle(s)-ci sur l'eau.

4. On introduit $m = 10{,}0$ g de chlorure de magnésium $MgCl_2$ dans un litre d'eau pure. Va-t-on voir apparaitre l'hydroxyde de magnésium ? Justifier. On donne $M(Mg) = 24{,}3\ g \cdot mol^{-1}$ et $M(Cl) = 35{,}5\ g \cdot mol^{-1}$.

Exercice 5 : Dosage de l'eau de Javel

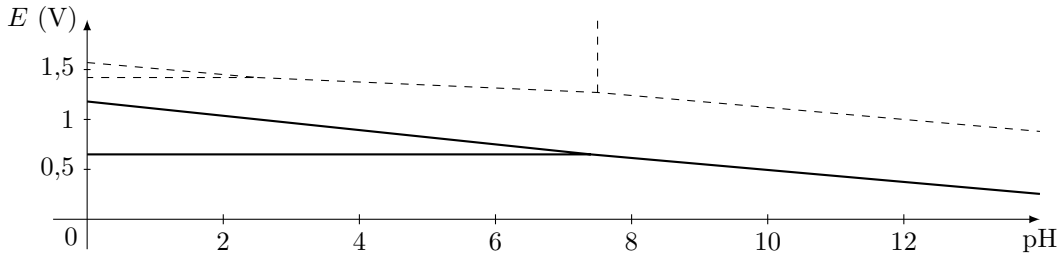
L'eau de Javel est une solution aqueuse constituée d'un mélange d'hypochlorite de sodium $\left(Na^+_{(aq)}; ClO^-_{(aq)}\right)$ et de chlorure de sodium $\left(Na^+_{(aq)}; Cl^-_{(aq)}\right)$. L'ion hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ est un oxydant puissant, qui possède des propriétés désinfectantes. Nous souhaitons déterminer la concentration C_0 (de l'ordre de $0{,}5\ mol \cdot L^{-1}$) en ions hypochlorite dans une eau de Javel commerciale. Un titrage direct n'est pas possible car il n'existe pas de réaction faisant intervenir les ions hypochlorite qui soit quantitative, rapide, et dont l'équivalence peut facilement être repérée. On va donc réaliser un dosage indirect en 3 étapes :

— On introduit dans un bécher de 100 mL : $V_1 = 10{,}0$ mL de la solution d'eau de Javel diluée d'un facteur $\alpha = 10$, environ 30 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ et un barreau aimanté.

— On ajoute environ 10 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration $1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$.

— On titre le diiode produit avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ en présence d'empois d'amidon (qui indiquent la présence de diiode). La solution se décolore pour $V_{eq} = 9{,}7$ mL.

1. La figure ci-dessous donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces du chlore d'une part et de l'iode d'autre part. Indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes. Le diagramme relatif au chlore fait intervenir les espèces $HClO_{(aq)}$, $ClO^-_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$ et $Cl_{2\,(g)}$ (en trait pointillés). Le diagramme relatif à l'iode fait intervenir les espèces $I_{2\,(aq)}$, $IO^-_{3\,(aq)}$ et $I^-_{(aq)}$ (en traits pleins).



2. Déterminer la réaction se produisant pendant la première étape. Justifier qu'elle est quantitative. Exprimer la quantité d'ions iodate IO^-_3 produite en fonction de C_0, α et V_1.
3. Faire de même pour la deuxième étape. Exprimer la quantité de diiode produite en fonction de C_0, α et V_1.
4. On donne $E^\circ\left(S_4O^{2-}_{6\,(aq)}/S_2O^{2-}_{3\,(aq)}\right) = 0{,}09$ V : construire le diagramme du couple $S_4O^{2-}_{6\,(aq)}/S_2O^{2-}_{3\,(aq)}$ pour $c_t = 0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$ et en déduire la réaction de dosage.
5. En déduire une relation entre C_2, V_{eq}, C_0, α et V_1. En déduire l'expression de C_0.
6. Il est indiqué sur l'eau de Javel le degré chlorométrique, c'est-à-dire le nombre de litres de dichlore Cl_2 que peut produire 1 L d'eau de Javel en réagissant avec l'acide chlorydrique selon la réaction :

$$ClO^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(liq)} + Cl_{2\,(g)}$$

Calculer le volume de dichlore produit en supposant H^+ et Cl^- en excès. On donne le volume molaire des gaz $V_m = 22{,}4\ L \cdot mol^{-1}$. On indique de 15 degrés chlorométriques. Proposer une explication à l'écart observé.

7. Expliquer à l'aide du diagramme potentiel-pH du chlore le danger que représente le fait de mélanger de l'acide chlorhydrique avec de l'eau de Javel.