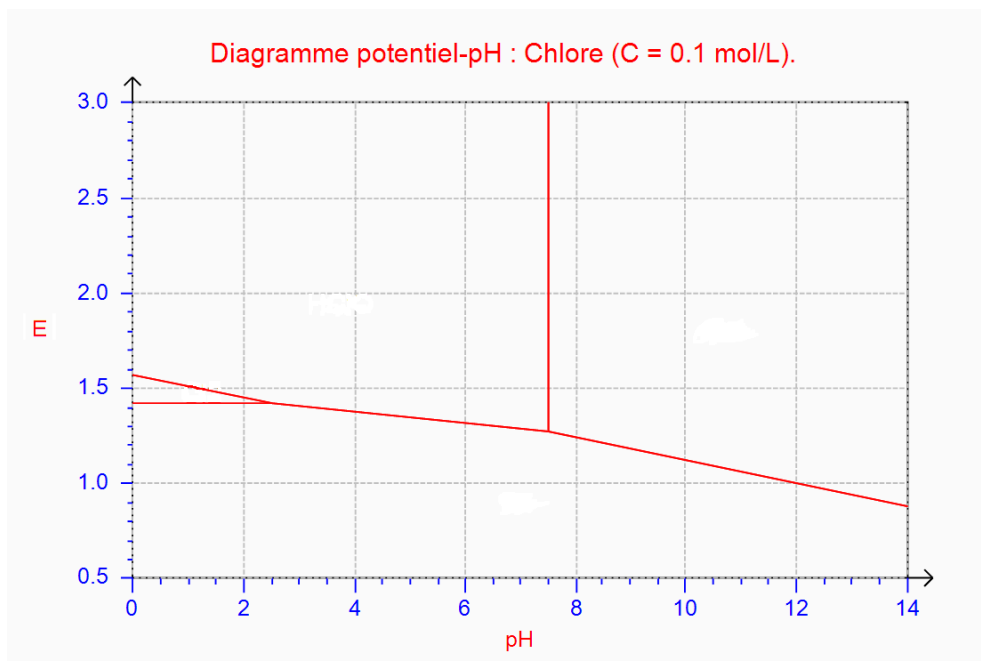


TD Solutions aqueuses 04 : Diagrammes E pH

Exercice 1 – Diagramme E pH du chlore

Le diagramme E – pH de l'élément chlore à 25 °C est donné pour les espèces suivantes en solution : $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$. La convention adoptée pour ce tracé est la suivante : sur la frontière entre deux espèces, les concentrations des deux espèces en solution sont, chacune, égales à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On dispose des données suivantes :

- $\text{HClO}/\text{ClO}^- \text{ p}K_A = 7,5$
- $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,39 \text{ V}$, $E^\circ(\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{aq})) = 1,60 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$



1. Étude du diagramme E-pH du chlore

- 1.1 Complétez le diagramme donné en indiquant les domaines de prédominance des espèces considérées.
- 1.2 Déterminez l'abscisse de la frontière entre $\text{HClO}(\text{aq})$ et $\text{ClO}^-(\text{aq})$.
- 1.3 Déterminez l'expression du potentiel d'oxydoréduction à la frontière correspondant au couple $\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$.
- 1.4 Déterminez le coefficient directeur de la frontière entre $\text{Cl}_2(\text{aq})$ et $\text{HClO}(\text{aq})$.

2. Stabilité du chlore dans l'eau

- 2.1 Élaborez le diagramme E – pH de l'eau en prenant les pressions partielles du dioxygène et du dihydrogène égales à $P_0 = 1,00 \text{ bar}$. Reportez le diagramme de l'eau sur le diagramme précédent.
- 2.2 L'élément chlore est utilisé pour désinfecter l'eau des piscines. Une des méthodes actuelles pour réaliser cette opération est de procéder à l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Les électrodes sont en titane et les compartiments anodique et cathodique ne sont pas séparés. Écrivez les équations des réactions électrochimiques qui peuvent se produire à chacune des électrodes lors de l'électrolyse, en précisant les positions de l'anode et de la cathode.
- 2.3 On observe un dégagement de dichlore gazeux sur l'une des électrodes et de dihydrogène sur l'autre. Proposez une explication à ce phénomène.
- 2.4 Une réaction se produit entre certains produits de l'électrolyse. Nommez cette réaction et écrivez son équation bilan, sachant que le pH des eaux de piscine doit être compris entre 7,0 et 7,4.

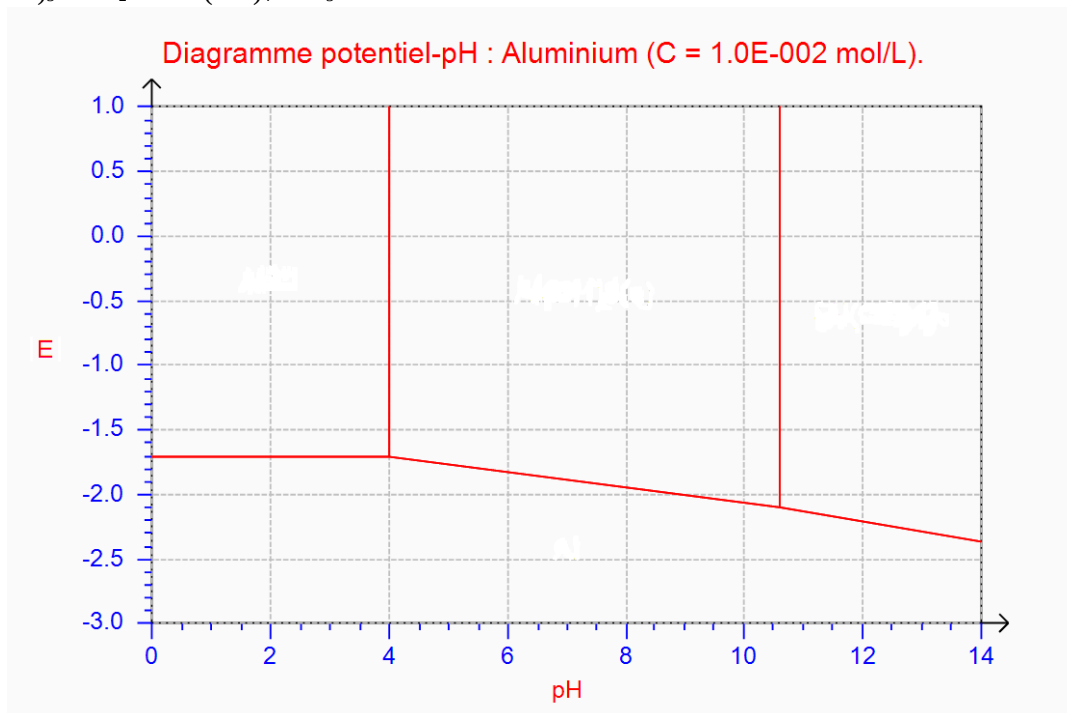
3. Désinfection de l'eau d'une piscine

- 3.1 Quelle est l'espèce chlorée responsable de la désinfection de l'eau de la piscine ?
- 3.2 Une piscine a pour volume 63 m^3 . La concentration massique initiale est de $c_0 = 3,1 \text{ g.L}^{-1}$ en chlorure de sodium NaCl . L'intensité moyenne du courant I qui traverse l'électrolyseur est égale à 11 A . Calculez, après une année de fonctionnement à raison de 8 heures par jour, la quantité d'ions chlorure consommée par électrolyse. Si on ne tenait compte que de la consommation des ions chlorure par l'électrolyse, quelle serait la nouvelle concentration massique en chlorure de sodium de l'eau au bout d'un an ?
- 3.3 Sur le boîtier de la cellule d'électrolyse, on peut lire la recommandation suivante : « Ne pas ouvrir en fonctionnement. Risque d'explosion. » Justifiez cette recommandation.

Exercice 2 – Diagramme E – pH de l'aluminium

Le diagramme E – pH de l'aluminium est tracé ci-dessous. Pour le tracé du diagramme, les données suivantes étaient à disposition.

- Concentration de tracé en élément aluminium $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Potentiels redox standard H^+/H_2 : 0 V ; Al^{3+}/Al : -1,66 V ; $\text{Al(OH)}_3/\text{Al}$: -1,55 V ; $\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al}$: -2,47 V à pH 14.
- Produit de solubilité de Al(OH)_3 $K_S = 10^{-36,3}$
- $\text{Al(OH)}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K = 10^{-14,6}$



1. Diagramme potentiel pH primitif de l'aluminium

- 1.1 Déterminez le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans les quatre espèces chimiques Al , Al^{3+} , Al(OH)_3 , Al(OH)_4^- .
- 1.2 Donnez le nom de Al(OH)_3 .
- 1.3 Dressez le diagramme potentiel pH primitif de l'aluminium. Placez chaque espèce dans sa zone de prédominance /existence.

2. Exploitation du diagramme E pH

Pour chacune des frontières suivantes, établissez l'équation de la droite frontière.

- 2.1 Frontière $\text{Al} / \text{Al}^{3+}$. Vous indiquerez en particulier les coordonnées du point I d'intersection avec la frontière suivante.
- 2.2 Frontière $\text{Al(OH)}_3 / \text{Al}$. Vous indiquerez en particulier les coordonnées du point J d'intersection avec la frontière suivante.
- 2.3 Frontière $\text{Al(OH)}_4^- / \text{Al}$.

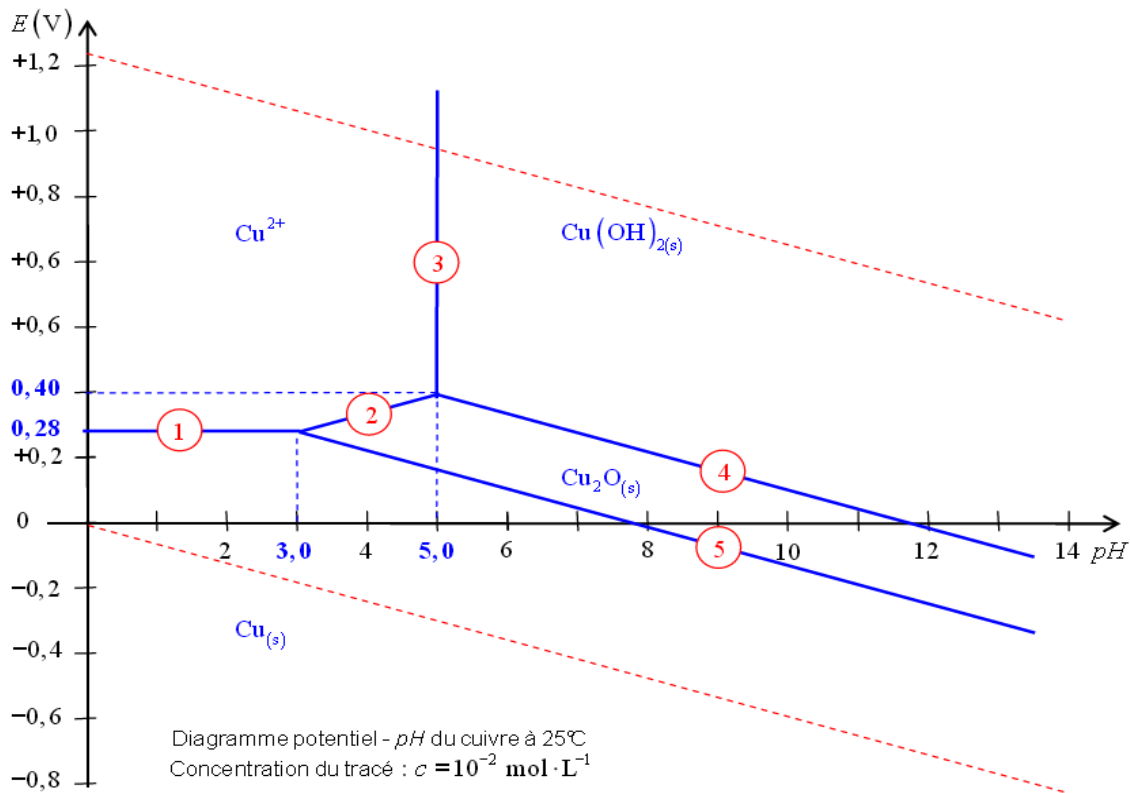
3. Stabilité de l'aluminium dans l'eau

Le couple redox $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(\text{g})$ est équivalent en milieu acide au couple $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$.

- 3.1 Écrivez la demi-équation électronique de ce couple et exprimer son potentiel redox en fonction du pH pour une pression de dihydrogène égale à 1 bar.
- 3.2 Représentez la droite frontière de ce couple et placer les domaines de stabilité de l'eau et de H_2 .
- 3.3 Quelle réaction peut avoir lieu si on met de l'eau dans un récipient en aluminium ? En réalité on n'observe aucune réaction, proposer une explication à ce phénomène.

Exercice 3 – Diagramme E pH du cuivre

Le diagramme E pH du cuivre à 25°C pour une concentration de tracé de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est présenté ci-dessous.



1. Exploitation

1.1 Déterminez les degrés d'oxydation du cuivre pour les quatre espèces chimiques apparaissant dans le diagramme potentiel-pH représenté ci-dessus.

1.2 Le diagramme E-pH est tracé pour une concentration de référence en cuivre $c = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminez le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$.

1.3 Déterminez le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

1.4 L'ion Cu^+ existe en solution aqueuse, mais il n'est jamais prédominant. La constante de la réaction de dismutation de $\text{Cu}^+_{(aq)}$ en $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ a pour valeur $K = 5,105$. Calculez la concentration en ions $\text{Cu}^+_{(aq)}$ au niveau des frontières 1, 2 et 3.

1.5 Déterminez les potentiels standard des couples $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Pourquoi l'ion $\text{Cu}^+_{(aq)}$ ne peut-il pas être prédominant en milieu acide ?

1.6 Déterminez les pentes des frontières 2, 4 et 5.

2. Stabilité du cuivre dans l'eau

2.1 Le diagramme potentiel pH de l'eau est superposé à celui du cuivre et est représenté en pointillés. Exprimez les couples redox correspondant aux frontières et identifiez sur le diagramme les domaines de prédominance des différentes espèces.

2.2 Que peut-on en conclure concernant la stabilité chimique du cuivre vis-à-vis de l'eau ?

Exercice 4 – Diagramme E pH du vanadium (QCM)

Le diagramme E-pH du vanadium est représenté ci-dessous. Le facteur prélogarithmique de la formule de Nernst sera pris égal à 0,059/n (en volts) et la concentration maximale en élément vanadium en solution est $[V] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. A_(s) à D_(s) représentent les oxydes de vanadium à l'état solide. Dans l'ordre, ce sont :

- (a) V₂O₅, V₂O₄, VO, V₃O₅.
- (b) V₃O₅, V₂O₄, V₂O₅, VO.
- (c) VO, V₂O₃, V₂O₄, V₃O₅.
- (d) VO, V₂O₃, V₃O₅, V₂O₄.

2. La constante de réaction entre VO²⁺ et D(s) est égale à :

- (a) $6,3 \cdot 10^8$
- (b) 1
- (c) $1,6 \cdot 10^{-8}$
- (d) $1,6 \cdot 10^{-9}$

3. La pente de la frontière entre B_(s) et H₂VO₄⁻ est en V/pH égale à :

- (a) -0,059
- (b) -0,0855
- (c) -0,118
- (d) -0,177

