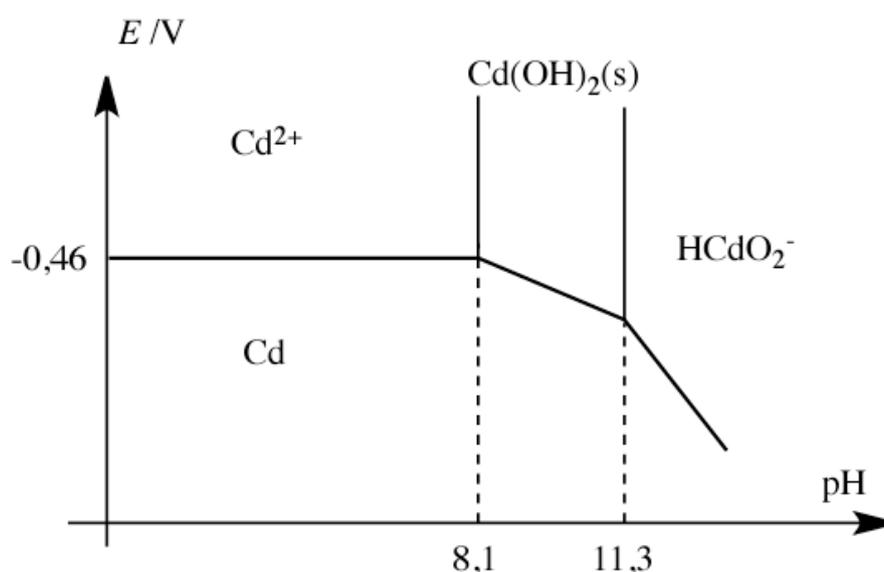


Diagramme potentiel-pH

Exercice n°1 (★★)

On fournit à 298 K le diagramme potentiel-pH du cadmium tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

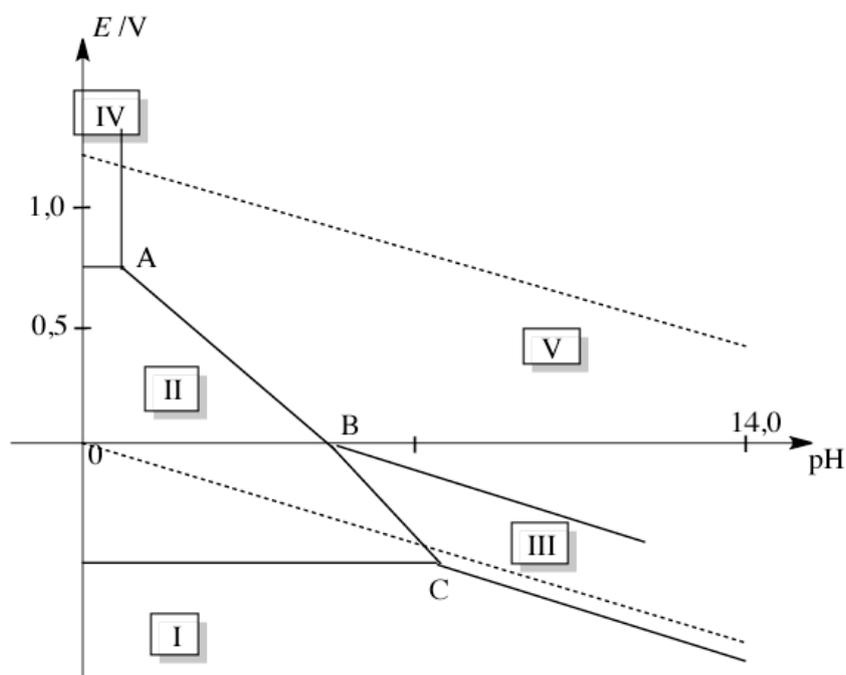


- Déterminer le potentiel standard du couple $(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}_{(s)})$ en utilisant à bon escient le diagramme ci-dessus.
- Calculer le produit de solubilité $K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2)$ et la constante de formation β de HCdO_2^- à partir du solide $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ et des ions hydroxydes.
- Donner l'équation de la droite E_2 séparant le domaine $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ du domaine $\text{Cd}_{(s)}$.
- Que se passe-t-il en principe si on met du cadmium dans l'eau ? Discuter suivant les valeurs du pH .

Exercice n°2 (★★)

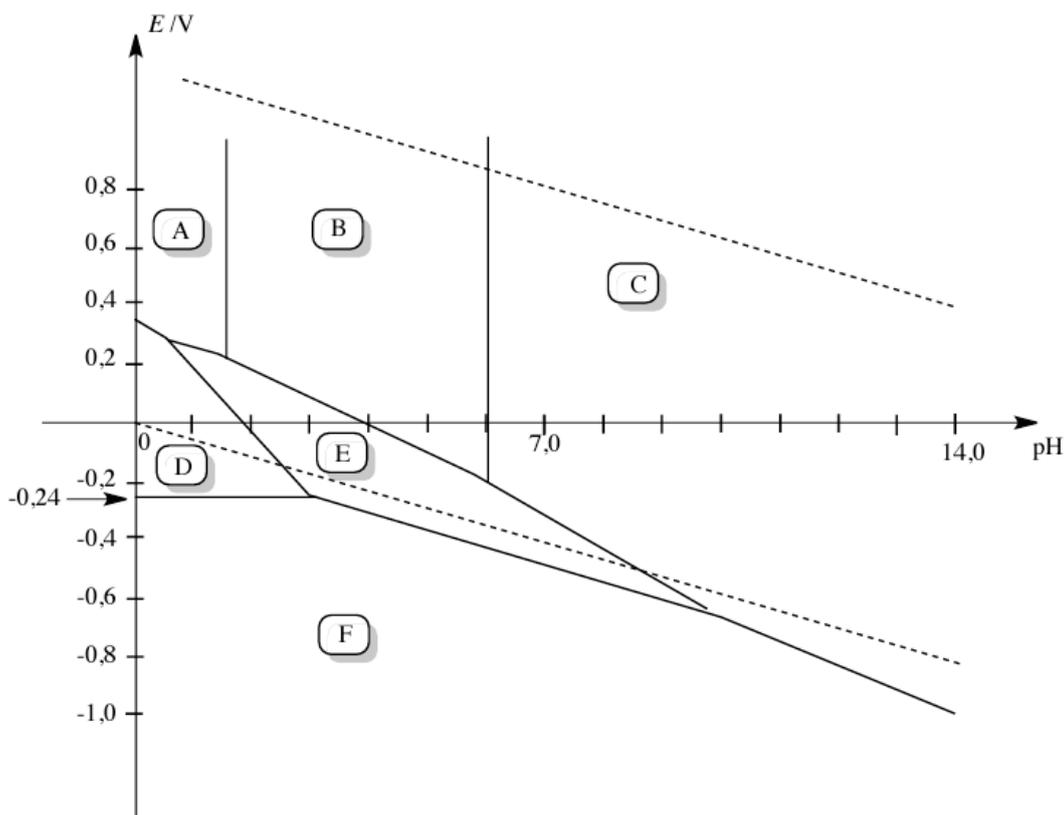
L'allure du diagramme potentiel-pH du fer et de ses oxydes est donnée ci-dessous pour une concentration totale en fer dissous égale à $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A ce diagramme potentiel-pH du fer est superposé celui de l'eau représenté en pointillé. Ce diagramme tient compte des espèces les plus stables du fer et de ses oxydes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)}$, $\text{FeO}(\text{OH})_{(s)}$.

- Identifier chacun des domaines de prédominance d'existence des espèces du fer prises en compte.
- Déterminer le coefficient directeur des segments de droite (AB) et (BC) .
- Donner les équations des réactions d'oxydation du fer par une solution aqueuse basique ainsi que par une solution basique et aérée (présence de dioxygène dissous).



Exercice n°3 (★★)

Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté ci-dessous. Il est limité aux espèces les plus stables : $\text{Mo}_{(s)}$, $\text{Mo}_{(aq)}^{3+}$, $\text{MoO}_{2(s)}$, $\text{MoO}_{3(s)}$, HMoO_4^- et MoO_4^{2-} .



1. Déterminer le nombre d'oxydation du molybdène dans chaque espèce prise en compte dans le diagramme.

- Indiquer pour chacun des domaines du diagramme l'espèce chimique à laquelle il correspond en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance, en justifiant brièvement les réponses et sans reproduire le diagramme.
- Déduire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée pour le tracé C_{tra} . Déduire de même la constante d'acidité du couple faisant intervenir l'ion MoO_4^{2-} .
- Sur le diagramme ont été portées en pointillé, les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.
- Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à la solution aqueuse désaérée (pas de dioxygène dissous) d'une suspension de dioxyde de molybdène ? Écrire les équations-bilans correspondantes.

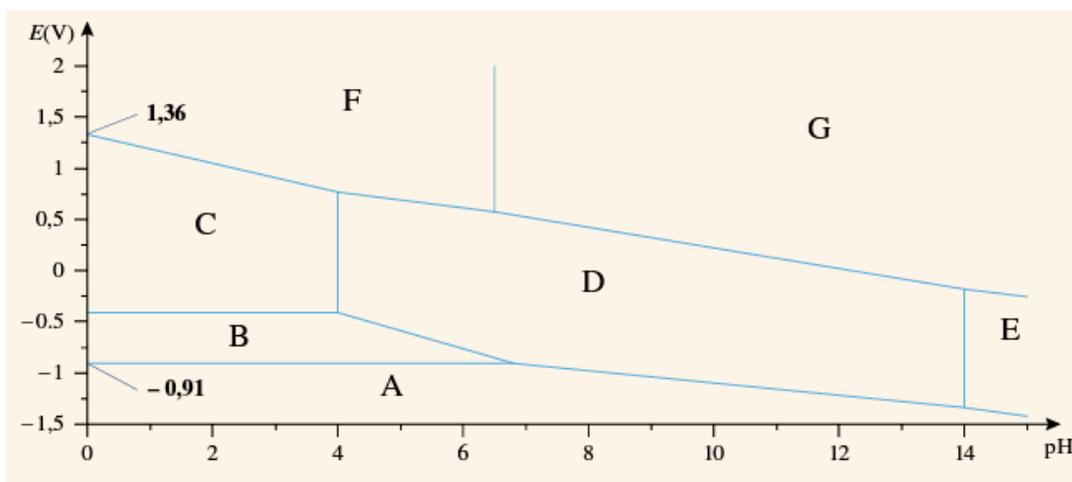
Donnée : à 298 K, $E^\circ(\text{Mo}^{3+} / \text{Mo}) = -0,2 \text{ V}$

Exercice n°4 (★★)

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du chrome limité aux espèces suivantes :

- en solution aqueuse : Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, Cr^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- solides : $\text{Cr}_{(s)}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$

Le diagramme a été tracé en prenant la concentration totale en élément chrome dissous égale à C_{tra} .



- Attribuer à chaque domaine du diagramme une des espèces considérées.
- En exploitant le diagramme, déterminer C_{tra} .
- Déterminer le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$.
- Déterminer le potentiel standard du couple $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})$.
- Déterminer la pente de la frontière entre A et D.
- Superposer les droites correspondant aux couples de l'eau et discuter la stabilité des différentes espèces dans l'eau.
- Quel phénomène se produit quand on augmente le pH d'une solution contenant l'espèce B ? Écrire l'équation bilan de la réaction.

Données : à 298 K, $E^\circ(\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}) = -0,91 \text{ V}$

Résolution de problème (★★★)

Tout étudiant effectuant le ménage dans son studio devrait savoir qu'il ne faut pas associer l'eau de Javel à un produit d'entretien acide.

- Expliquer pourquoi en écrivant l'ensemble des réactions se produisant.
- Estimer le pH à partir duquel le phénomène indésirable a lieu.

DOCUMENT 1 : Données toxicologiques des différentes espèces du chlore

Dichlore	H270 Peut provoquer ou aggraver un incendie; comburant. H280 Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur. H315 Provoque une irritation cutanée. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H331 Toxique par inhalation. H335 Peut irriter les voies respiratoires. H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.	
Ion chlorure	Pas de risque en utilisation normale.	
Acide hypochloreux	Pas de risque en utilisation normale.	
Solution d'hypochlorite de sodium	H314 Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H400 Très toxique pour les organismes aquatiques.	

DOCUMENT 2 : Composition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). L'eau de Javel est une solution basique, dont le pH varie en fonction de la concentration : pH = 11,5 pour l'eau de Javel à 2,6 % de chlore actif ; pH = 12,5 pour l'eau de Javel concentrée à 9,6 % de chlore actif.

DOCUMENT 3 : Diagramme E-pH de l'élément chlore

Les espèces considérées sont $\text{Cl}_2(\text{g})$, Cl^- , HClO , ClO^- . Le diagramme est tracé pour une concentration en espèces dissoutes $C_{\text{tra}} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et une pression des espèces gazeuses $P_{\text{tra}} = 1,0 \text{ bar}$.

Données thermodynamiques à 298 K :

- $E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$
- $E^\circ(\text{HClO} / \text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{HClO} / \text{Cl}^-) = 1,49 \text{ V}$
- $\text{p}K_{\text{A}}(\text{HClO} / \text{ClO}^-) = 7,3$

Diagramme E-pH à compléter :

