

Acide baseExercice 1 : Acide fort, acide faible ?

Soit un acide que l'on dissout dans l'eau. La concentration en acide est de  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Si on dilue 10 fois la solution précédente, on obtient un pH de 4. L'acide est-il totalement dissocié ?

Si on suppose que l'acide est fort alors la concentration ion hydronium est de  $0,010 \text{ mol/L}$  puis  $0,0010 \text{ mol/L}$ . On trouve alors  $\text{pH} = 3,0$ : l'acide n'est pas totalement dissocié

Exercice 2 : Acide éthanóïque

On mélange de l'acide éthanóïque dans de l'eau. La concentration initiale en acide est alors de  $0,01 \text{ mol/L}$ . Un élève mesure le pH de la solution,  $\text{pH} = 3,4$ .

- 1) Écrire l'équation bilan de la réaction
- 2) Écrire le tableau d'avancement, puis donner les concentrations des espèces à la fin de la réaction.
- 3) Justifier que l'acide éthanóïque est un acide faible dans l'eau et calculer approximativement la constante d'acidité.

La réaction de dissociation de cet acide sur l'eau est :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat initial	0,01	Excès	0	0
Etat final	$0,01 - h$	excès	$h$	$h$

Si cet acide avait été fort alors le pH aurait été de 2. Ici  $h = 10^{-3,4} \text{ mol/L}$  et la concentration résiduelle en acide est  $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  et on trouve  $\text{pKa} = 4,8$ .

Exercice 3 : Hypothèses pour les calculs de pH

- 1) On va considérer un acide AH, dont la constante d'acidité est  $K_a$ , qui, pour la concentration envisagée, ne se dissocie pas totalement dans l'eau. On note  $C_0$  la concentration avant dissociation.
  - a) Si nous supposons une faible dissociation de manière à pouvoir écrire que  $[A^-] \leq \frac{C_0}{10}$ , quelle est alors l'inégalité imposée au pH ?

Il faut  $\text{pH} \leq \text{pKa} - 1$

- b) On considère du vinaigre et la dissociation de « son acide éthanóïque ». Le degré d'un vinaigre est

la masse, en gramme, d'acide acétique contenu dans 100g de vinaigre (soit 100mL de solution aqueuse). Le degré du vinaigre est  $d = 6$ . En déduire la concentration en acide acétique ainsi que le pH en supposant l'acide faiblement dissocié, dilué 10 fois.  $\text{pKa} = 4,8$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{6}{M_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}} \times 10$$

$$\text{Et } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \text{Log}([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])) = 2,9$$

- c) Les hypothèses de travail sont-elles justes ?

Hypothèses OK.

- 2) Une solution contient un acide AH de concentration  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$  et est de  $\text{pH} = 3,1$ 
  - a) Préciser si cet acide est fort.

Il s'agit d'un acide faible car pas totalement dissocié

- b) Calculer le  $\text{pKa}$  de cet acide en précisant vos approximations.

On néglige donc l'autoprotolyse. Si on néglige la dissociation alors :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \text{log}C_0)$  et  $\text{pKa} = 2\text{pH} + \text{log}C_0 = 3,2$ . L'approximation  $\text{pH} \leq \text{pKa} - 1$  n'est pas vérifiée. On ne peut donc pas négliger la dissociation de cet acide. Donc :  $\text{pKa} = -\text{log} \frac{h^2}{C_0 - h} = 2,5$

Exercice 4 : Problème de chimie

Soit un diacide  $\text{H}_2\text{A}$  caractérisé par deux constantes d'équilibre  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ . Les deux acidités sont dosées séparément lorsque la première équivalence de  $\text{H}_2\text{A}$  est dosé à 99% alors que  $\text{HA}^-$  commence à être dosé à moins de 1%. Quelle condition doit alors vérifier la différence  $\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1$  ?

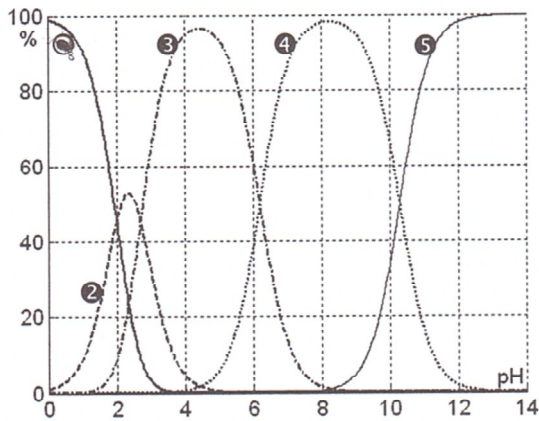
Les deux constantes s'écrivent :  $\frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{[A^{2-}][\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-][\text{HA}^-]}$

Si on veut que  $[\text{H}_2\text{A}] = \frac{1}{100}[\text{HA}^-]$  et que  $[A^{2-}] = \frac{1}{100}[\text{HA}^-]$

Alors :  $\frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4}$  soit  $\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 \geq 4$

Exercice 5 : Diagramme de prédominance

L'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique)  $\text{H}_4\text{Y}$  est un tétra-acide dont on donne le diagramme de répartition des espèces. Attribuer chaque courbe à une espèce et déterminer les  $\text{pKa}$ .



Courbe 1 représente  $[H_4Y]$

Courbe 2 représente  $[H_3Y^-]$

Courbe 3 représente  $[H_2Y^{2-}]$

Courbe 4 représente  $[HY^{3-}]$

Courbe 5 représente  $[Y^{4-}]$

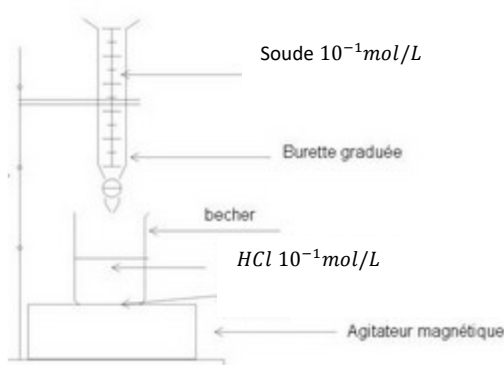
Lorsque les concentrations des espèces d'un même couple sont égales alors le  $pH = pK_a$

Donc  $pK_a(H_4Y/H_3Y^-) = 2$ ,  $pK_a(H_3Y^-/H_2Y^{2-}) \approx 2,7$ ,  
 $pK_a(H_2Y^{2-}/HY^{3-}) \approx 6,2$ ,  $pK_a(HY^{3-}/Y^{4-}) \approx 10,3$

A noter que  $H_3Y^-$  n'est jamais ultra majoritaire à cause de la proximité des  $pK_a$

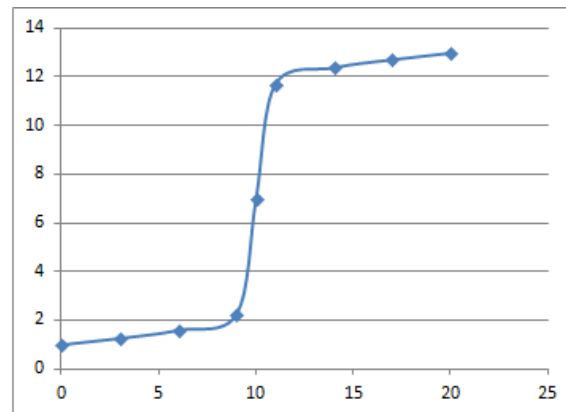
Exercice 6 : Dosage pH-métrique (\*)

A) Dosage de l'acide chlorhydrique

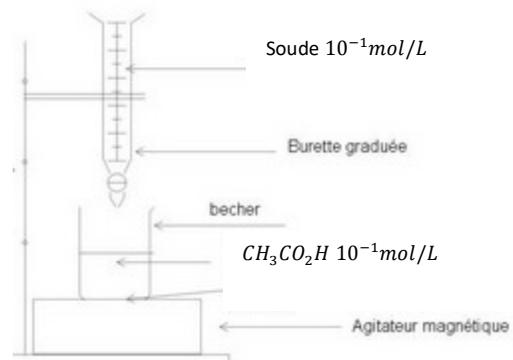


- 1) Le bécher contient initialement un volume de 10 mL d'acide chlorhydrique.
  - a) Ecrire la réaction de dosage et donner sa constante d'équilibre
  - b) Quel est le volume  $V_{OH}$  de soude introduit à l'équivalence ?
- 2) Remplir le tableau suivant et tracer la courbe  $pH(V_{OH})$

$V_{OH}$	0	3	6	9	10	11	14	17	20
$pH$									
$V_{OH}$	0	3	6	9	10	11	14	17	20
$pH$	1	1,3	1,6	2,3	7,0	12	12	12	13



B) Dosage de l'acide éthanóique



- 1) Le bécher contient initialement un volume de 10 mL d'acide acétique  $pK_a = 4,8$ .
  - a) Ecrire la réaction de dosage et donner sa constante d'équilibre
  - b) Quel est le volume  $V_{OH}$  de soude introduite à l'équivalence ?
- 2) Remplir le tableau suivant

$V_{OH}$	0	5	10	15	20
$pH$					

Pour  $V_{OH} = 0$  :

C'est le  $pH$  d'un acide faiblement dissocié :  $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0) = 2,9$

Pour  $V_{OH} = 5\text{mL}$

C'est le  $pH$  pour une solution qui contient autant de base que d'acide conjugué (si on néglige encore la dissociation) donc  $pH = 4,8$

Pour  $V_{OH} = 10\text{mL}$  :

C'est le  $pH$  d'une base faiblement dissociée :  $pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log C_0) = 8,8$  (autoprotolyse et dissociation négligées)

Pour  $V_{OH} = 15\text{mL}$  :

C'est le  $pH$  d'une base faiblement dissociée avec de la soude en plus :  $K_b = \frac{[h + \frac{C_0 h}{V_0 + 15}][h]}{\frac{C_0 V_0}{V_0 + 15}}$ . On trouve alors que c'est la base forte qui fixe le  $pH$  à 12,3

Et pour 20 mL, on trouve alors 12,5

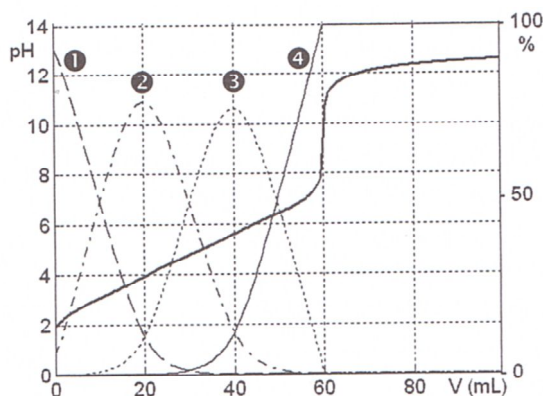
### Exercice 7 : Problème de chimie

Combien de moles d'ammoniac faut-il ajouter à 1L d'eau (à volume supposé constant) pour avoir un  $pH = 11,0$  ? On donne  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

A ce  $pH$  on peut négliger la dissociation de la base car  $pOH < pK_b - 1$  et  $K_b = \frac{h^{1/2}}{C_0}$  soit  $C_0 = 10^{-1,2} \text{mol/L}$

### Exercice 8 : Dosage d'un polyacide

L'acide citrique est un tétra-acide  $H_4A$  de  $pK_a$  approximatifs 3,5,6 et 16. On dose 10mL d'acide citrique par une solution de soude à 0,1mol/L. On donne la courbe de titrage ci-dessous :



- 1) Pourquoi n'observe-t-on qu'une seule équivalence ?
- 2) Calculer la concentration en  $H_4A$

La différence des  $pK_a$  permet de ne doser qu'une seule acidité séparément : c'est le saut de  $pH$  lié au troisième couple que l'on observe (le 4<sup>e</sup> couple est nivelé par l'eau)

Courbe 1 représente  $[H_4A]$

Courbe 2 représente  $[H_3A^-]$

Courbe 3 représente  $[H_2A^{2-}]$

Courbe 4 représente  $[HA^{3-}]$

$A^{4-}$  ne peut exister car il réagit avec l'eau pour donner  $HA^{3-}$

La concentration était de 0,2mol/L car on a dosé trois fois la même quantité.

### Exercice 9 : Problème de chimie

Lors d'un suivi conductimétrique d'un dosage ammoniac/acide chlorhydrique, vaut-il mieux mettre l'ammoniac dans le bécher ou dans la burette.

Les suivis conductimétriques sont appréciables lorsqu'il y a une rupture de pente notable (changement de signe).

- Ammoniac dans le bécher : on augmente la conductivité avant l'équivalence et après l'équivalence
- Ammoniac dans la burette : On diminue la conductivité (car l'ammonium est moins mobile que les protons) puis, après l'équivalence, on observe une conductivité quasi-constante. C'est cette dernière situation qu'il faut envisager.

### Précipités

#### Exercice 10 : Problème de chimie

Le chlorure d'argent  $AgCl_{(s)}$  est un sel peu soluble dans l'eau, de produit de solubilité  $pK_s \approx 10$  et de masse molaire  $M \approx 150 \text{ g.mol}^{-1}$ . On cherche à dissoudre une masse  $m = 0,01 \text{ g}$  de ce sel dans un volume d'eau. A partir de quelle valeur de ce volume  $V$  avons-nous dissolution totale ?

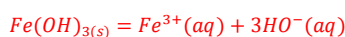
A la limite de la dissolution totale, on peut encore écrire la constante d'équilibre (produit de solubilité)  $K_s = [Ag^+]_e [Cl^-]_e = s^2$  soit  $s = \sqrt{10^{-pK_s}}$  et si tout est dissout alors  $s = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$  et donc  $V = \frac{m}{M \sqrt{10^{-pK_s}}} = \frac{0,01}{150} 10^5 = \frac{20}{3} \approx 7 \text{ L}$

#### Exercice 11 : Précipité et pH

Le produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_{3(s)}$  est égal à  $K_{s1} = 10^{-36}$  et celui de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_{2(s)}$  est égal à  $K_{s2} = 10^{-16}$ .

- 1) On utilise une solution contenant  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$  de chlorure ferrique  $FeCl_3$  (sel parfaitement soluble), pour quel  $pH$  l'hydroxyde ferrique apparaît-il ?
- 2) On utilise une solution contenant  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$  de nitrate ferreux  $Fe(NO_3)_2$  (sel entièrement soluble), pour quel  $pH$  l'hydroxyde ferreux apparaît-il ?

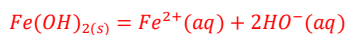
Pour l'hydroxyde ferrique :



A la limite d'apparition du précipité, on a encore

$$[Fe^{3+}] = C_0 \text{ et } K_{s1} = \frac{[Fe^{3+}][K_e^3]}{[H^+]^3} \text{ soit } [H^+] = \left( \frac{[Fe^{3+}][K_e^3]}{K_{s1}} \right)^{1/3} \text{ soit } [H^+] = 10^{-3} \text{ donc pour un } pH=3$$

Pour l'hydroxyde ferreux :



A la limite d'apparition du précipité, on a encore

$$[Fe^{2+}] = C_0 \text{ et } K_{s2} = \frac{[Fe^{2+}][K_e^2]}{[H^+]^2} \text{ soit } [H^+] = \left( \frac{[Fe^{2+}][K_e^2]}{K_{s2}} \right)^{1/2} \text{ soit } [H^+] = 10^{-7} \text{ donc pour un } pH=7$$

#### Exercice 12 : Quelques facteurs influençant l'équilibre de précipitation

##### a) Effet d'ion commun

Soit une solution de chlorure d'argent.

- 1) Donner la réaction de dissolution de ce sel.

- 2) Exprimer la constante d'équilibre  $K_s$  de cette réaction.
- 3) Que peut-on affirmer si le quotient de réaction  $Q < K_s$  ?
- 4) Que peut-on affirmer si initialement  $Q > K_s$  ?
- 5) On donne  $K_s \approx 10^{-10}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Calculer la solubilité  $s$  de ce sel.

Soit une solution aqueuse de chlorure d'argent contenant également du chlorure de sodium  $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- 6) Exprimer la nouvelle solubilité  $s'$  du chlorure d'argent
- 7) Justifier qu'a priori  $c_0 \gg s'$  et calculer  $s'$ . Conclusion.

##### b) Influence du pH

Soit une solution d'éthanoate d'argent  $AgCH_3CO_2$ .

- 1) Ecrire la réaction de dissolution de ce sel.
- 2) Ecrire également l'expression de la constante  $K_a$  (d'équilibre) d'acidité de l'acide éthanoïque
- 3) Donner l'expression de la solubilité  $s$  en fonction de  $K_s, K_a$  et de la concentration en proton  $H^+$
- 4) Tracer le comportement asymptotique de  $ps(pH)$ . Conclusion.

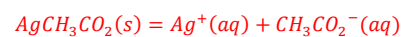
##### a) Effet d'ion commun

$$K_s = [Ag^+]_e [Cl^-]_e = s^2 \text{ soit } s = \sqrt{10^{-pK_s}}$$

Si  $Q < K_s$  alors il n'y a pas de précipité et si  $Q > K_s$  alors le précipité apparaît les concentrations sont nivelées par la constante d'équilibre donc  $s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

En présence d'ion chlorure alors  $K_s = s' \times (s' + c_0)$  mais le calcul précédent a montré que ce sel était peu soluble (et la présence de l'ion chlorure ne va pas arranger la situation) donc :  $K_s = s' \times c_0$  soit  $s' = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  (on vérifie l'approximation)

- L'effet d'ion commun diminue la solubilité du sel
  - Ce comportement est généralisable à tous les autres ions car les effets électriques sont alors plus faibles et les dissociations des sels moins marqués
- ##### b) Influence du pH



$$\text{Avec } K_a = \frac{[H^+]_e [CH_3CO_2^-]_e}{[CH_3CO_2H]_e}$$

$$\text{Donc } s = [Ag^+] = [CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2H] = [CH_3CO_2^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right) = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

Pour  $pH < pK_a$  :

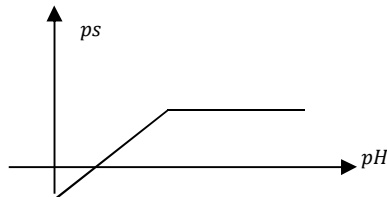
$$s = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right) \approx \frac{K_s}{s} (1 + 10^{pK_a - pH}) \approx \frac{K_s}{s} 10^{pK_a - pH}$$

$$\text{et } 2ps = pK_s + (pH - pK_a)$$

Pour  $pH > pK_a$  :

$$s = \frac{K_s}{s} (1 + 10^{pK_a - pH}) \approx \frac{K_s}{s}$$

$\frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right) \approx \frac{K_s}{s}$  est une constante (1/2pKs) indépendante du pH

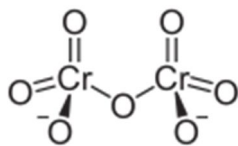
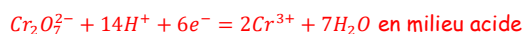


### Equilibre Redox

#### Exercice 13 : Savoir équilibrer une réaction d'oxydoréduction

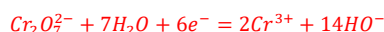
Équilibrer les demi-équations correspondant aux couples suivants et donner les nombres d'oxydation :

- $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  en milieu acide puis en milieu basique
- $Ag_2O/Ag$  en milieu acide puis en milieu basique



On pose donc de NO=+VI à +III (d'où l'échange de 3 électrons par atome)

En milieu basique :



Dans les deux cas, on passe d'un argent +I à un argent 0

#### Exercice 14 : NO

Prévoir le degré d'oxydation des éléments appartenant aux molécules suivantes :

- L'eau
- L'ion sulfate
- Dihydrogène
- Le dioxygène
- L'eau oxygénée  $H_2O_2$

- L'eau : n.o (H) =+I et n.o (O)=-II
- L'ion sulfate : n.o (O)=-II n.o (S)=+VI
- Dihydrogène : n.o (H)=0
- Le dioxygène : n.o(O)=0
- L'eau oxygénée  $H_2O_2$  : n.o (H) =+I et n.o (O)=-I

#### Exercice 15 : Potentiel de Nernst

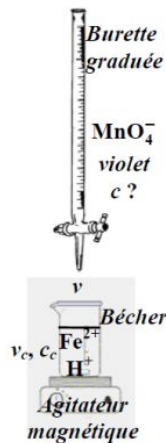
Équilibrer les équations Redox des couples suivants et donner l'expression du potentiel de Nernst associé (en logarithme décimal). On supposera les milieux dilués (l'activité des solutés s'identifie à leur concentration)

- $Ce^{4+}/Ce^{3+}$
- $Ag^+/Ag_{(s)}$
- $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$
- $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

- $Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$  et  $E = E^0 + 0,06 \text{Log} \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$
- $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$  et  $E = E^0 + 0,03 \text{Log}[Fe^{2+}]$
- $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :  $E = E^0 + 0,06 \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

#### Exercice 16 : Dosage Redox

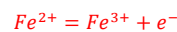
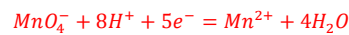
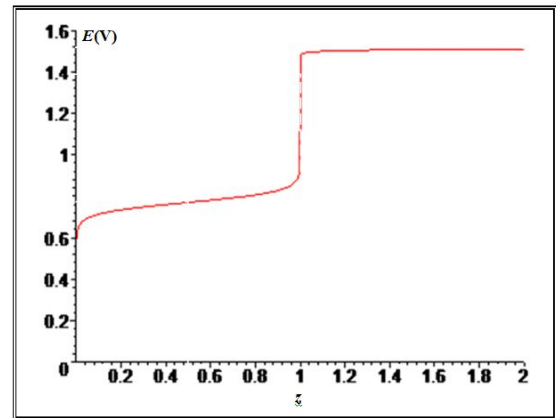
On désire doser une solution (violette) de permanganate de concentration  $c$  inconnue à l'aide d'un volume connu  $v_c$  de solution ferreuse de concentration connue  $c_c$  en milieu très acide (solution tamponnée à pH=0 et quasi-incolore). L'équivalence est obtenue dès que tous les ions ferreux sont oxydés, une goutte supplémentaire de permanganate teintant la solution en violet puisque ces ions supplémentaires ne sont plus réduits... ce qui permet de déterminer le volume à l'équivalence grâce au virage de couleur. On utilise le dispositif ci-dessous :



On donne les potentiels standards suivants :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51V \text{ et } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77V$$

- 1) Ecrire la réaction de dosage.
- 2) Exprimer le potentiel de Nernst associé à chaque couple. On se place en solution diluée (activité des solutés s'identifie à leur concentration).
- 3) Calculer la constante de réaction. Conclure.
- 4) Dresser un tableau d'avancement permettant d'apprécier les quantités de matière de chaque espèce avant l'équivalence, à l'équivalence et après l'équivalence. En déduire l'expression du volume  $v_e$  de permanganate à introduire à l'équivalence en fonction de  $c, v, c_c$ .
- 5) Donner la valeur du potentiel de la solution à la demi-équivalence.
- 6) A l'équivalence, le potentiel des deux couples divergent si l'on suppose la consommation complète des réactifs. En réalité, même si l'équilibre est fortement déplacé, il existe toujours une faible quantité de réactifs produits dans la proportion de la réaction inverse de celle du dosage. Montrer que potentiel à l'équivalence est donné par  $6E_{eq} = 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$
- 7) Donner la valeur du potentiel de la solution à la double équivalence.
- 8) Avec une électrode graphite et une électrode standard à hydrogène on mesure le potentiel de la solution en fonction de  $z = \frac{v}{v_{eq}}$ . Comment retrouver les potentiels des couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ?



La réaction de dosage est :  $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \text{Log} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$\text{et } E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

A l'équilibre, on a l'égalité des potentiels et ainsi :

$$\begin{aligned} E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \text{Log} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 \\ &+ 0,06 \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \text{Log} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 \\ &+ \frac{0,06}{5} \text{Log} \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)^5 \\ E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 &= \frac{0,06}{5} \text{Log} K^0 \\ \text{Soit : } K^0 &= 10^{\frac{5 \Delta E^0}{0,06}} \approx 10^{62} \end{aligned}$$

	$MnO_4^-$	$Fe^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$
Etat initial	0	$c_c v_c$	0	= 0
Etat intermédiaire	$cv - \xi = 0 \Rightarrow \xi = cv$	$c_c v_c - 5\xi = \dots$ $\dots = c_c v_c - 5cv$	$\xi = cv$	$5\xi = 5cv$
Equivalence	$cv_{eq} - \xi_{eq} = 0 \Rightarrow \xi_{eq} = cv_{eq}$	$c_c v_c - 5\xi_{eq} = 0 \Rightarrow 5\xi_{eq} = c_c v_c$	$\xi_{eq} = cv_{eq}$	$5\xi_{eq} = 5cv_{eq}$
Etat supplémentaire	$c(v' - v_{eq})$	0	$cv_{eq}$	$5cv_{eq}$

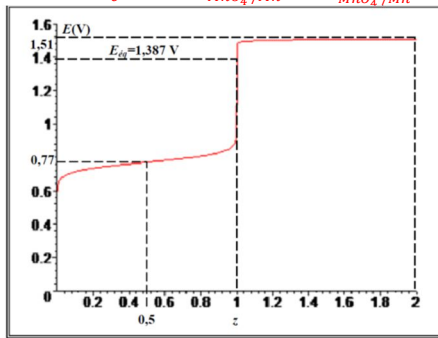
Donc à l'équivalence :  $n_{MnO_4^-} = \frac{1}{5} n_{Fe^{2+}}$  soit  $cv_e = \frac{c_c v_c}{5}$

Pour  $V = \frac{V_e}{2}$  alors :  $E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$

Pour  $V = V_e$  alors :  $6E = 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \text{Log} \left( \frac{[MnO_4^-][H^+]^8 [Fe^{3+}]}{[Mn^{2+}] [Fe^{2+}]} \right)_{eq}$

$$6E = 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \text{Log} \left( \frac{\varepsilon}{cV_e} \frac{5cV_e}{5\varepsilon} \right)_{eq} \text{ donc } E = \left( 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 \right) / 6$$

Pour  $V = 2V_e$  alors :  $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0$



Il s'agit de dihydrogène car le clou est attaqué par les protons  $H^+$

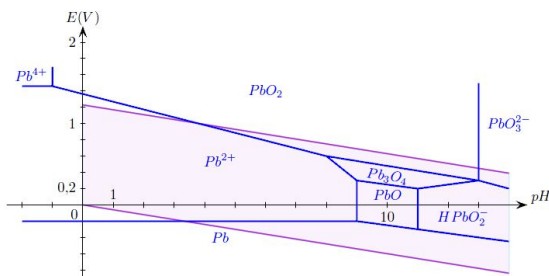
- Après son oxydation par l'acide chlorhydrique le clou est plongé dans de l'acide nitrique fumant (très concentré). On replonge le clou de l'acide chlorhydrique et aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer.

Le clou a été passivé car l'acide nitrique est un oxydant puissant formant, avec l'ion nitrate, un précipité passivant sur le clou empêchant toute attaque ultérieure.

Diagramme E(pH)

Exercice 17 : Utilisation d'un diagramme E(pH)

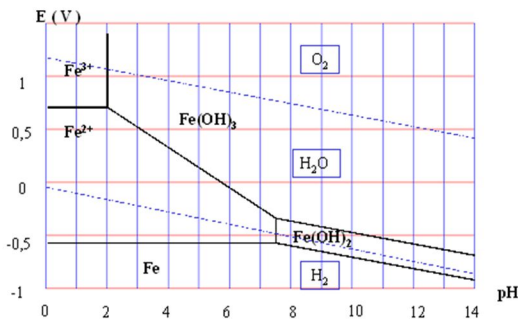
Ci-dessous sont représentés les diagrammes de l'eau et du plomb.



- A partir de quel pH le plomb est-il stable dans l'eau ?

Il faut un  $pH > 3,5$

Ci-dessous le diagramme potentiel pH du fer :



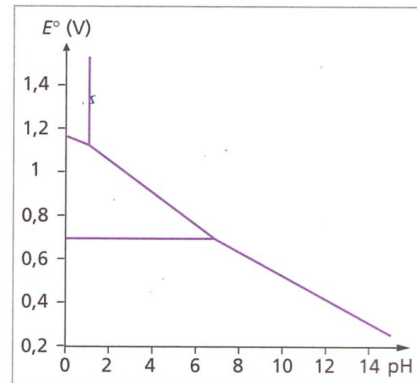
- On place un clou en fer dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe un dégagement gazeux. Expliquer

Exercice 18 : Diagramme de l'iode

La figure ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH de l'iode en solution aqueuse à une concentration de  $10^{-2} \text{mol/L}$ . On considère les couples Redox suivants :

Couples	$I_{2(aq)}/I^-_{aq}$	$IO_3^-_{aq}/I_{2(aq)}$	$HIO_3_{aq}/I_{2(aq)}$
$E^0(V)$	0,70	1,2	1,8

On donne le  $pKa$  du couple acide base ( $HIO_3/IO_3^-$ ) :  $pKa = 0,80$ .  $E_{H_2O/H_2}^0 = 0V$  et  $E_{O_2/H_2O}^0 = 1,2V$

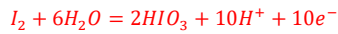


- Identifier l'espèce associée à chaque domaine de prédominance en analysant, entre autres, le nombre d'oxydation de chaque espèce.
- Donner les écritures des demi-équations redox de chacun des couples redox ainsi que le potentiel de Nernst associé.
- En déduire la pente de chaque droite frontière.
- Tracer sur le diagramme potentiel-pH de l'iode, le diagramme de prédominance du couple ( $O_2/H_2O$ ).
- Que peut-on conclure qualitativement, d'après ce diagramme, sur la stabilité de l'ion iodure  $I^-$  en solution aqueuse aérée ?



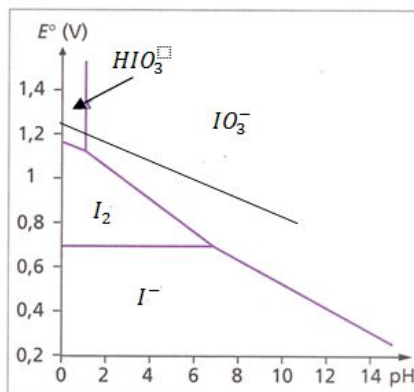
- 6) Toujours qualitativement, quelle est l'influence d'une augmentation du pH sur le diode  $I_2$  ?  
Ecrire la réaction remarquable.

$$I_2 + 2e^- = 2I^- \quad E = E_{I_2(aq)/I^-}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log}\left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}\right)$$



$$E = E_{HIO_3/I_2(aq)}^0 + \frac{0,06}{10} \text{Log}\left(\frac{[HIO_3]^2 [H^+]^{10}}{[I_2]}\right)$$

$$I_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \quad E = E_{IO_3^-/I_2(aq)}^0 + \frac{0,06}{10} \text{Log}\left(\frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[I_2]}\right)$$



Aux frontières, on trouve :

$$E = E_{I_2(aq)/I^-}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log}\left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}\right) \approx 0,77V$$

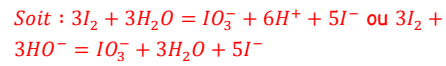
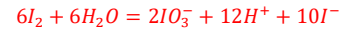
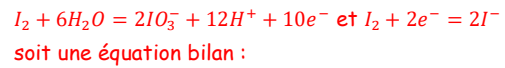
$$E = E_{HIO_3/I_2(aq)}^0 + \frac{0,06}{10} \text{Log}\left(\frac{[HIO_3]^2 [H^+]^{10}}{[I_2]}\right) = 1,78 - 0,06pH$$

$$E = E_{IO_3^-/I_2(aq)}^0 + \frac{0,06}{10} \text{Log}\left(\frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[I_2]}\right) = 1,18 - 0,072pH$$

L'ion iodure n'est donc pas stable en solution aqueuse. Son stockage se fait dans des bouteilles pleines fermées (permettant d'éviter le passage du dioxygène en solution) dans lesquelles on rajoute des ions thiosulfate qui vont réduire le diode formé en ions iodure.

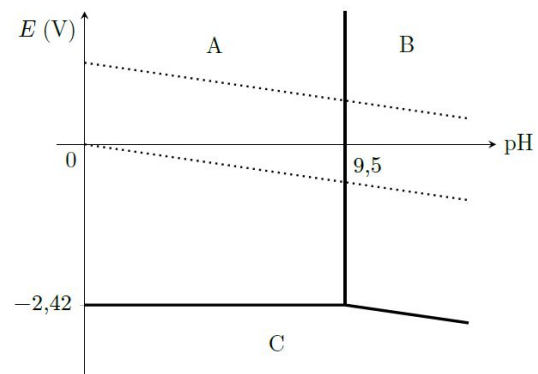
Bons oxydants ↑		Eo en Volts à 25 °C	
$MnO_4^-$	1,51	$Mn^{++}$	
$O_2$	1,23	$H_2O$	
$Fe^{+++}$	0,77	$Fe^{++}$	
$O_2$	0,88	$H_2O_2$	
$I_2$	0,62	$I^-$	
$S_4O_6^{--}$	0,08	$S_2O_3^{--}$	
$H_2O$	0	$H_2$	
$Na^+$	-2,71	$Na$	
		↓ Bons réducteurs	

Le diode se dismute en pH basique en ion iodate et en ion iodure :



### Exercice 19 : Diagramme du magnésium

On donne le diagramme de Pourbaix du magnésium pour une concentration de travail centimolaire en considérant les seules espèces  $Mg_{(s)}$ ,  $Mg^{2+}_{(aq)}$  et  $Mg(OH)_{2(s)}$ . On donne  $M_{Mg} = 24,3g \cdot mol^{-1}$  et  $M_{Cl} = 35,5g \cdot mol^{-1}$ .



- 1) Identifier les espèces A, B et C.
- 2) Déterminer la valeur du potentiel standard  $E_{Mg^{2+}/Mg}^0$
- 3) Déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde
- 4) On introduit 10,0g de  $MgCl_2$ , sel entièrement soluble dans l'eau à  $pH = 7$ . L'hydroxyde sera-t-il observable en solution ?

On a fait apparaître le diagramme de l'eau en pointillé.

- 5) Quelles sont les espèces stables et instables ? Donner les réactions en pH acide et basique pour les formes instables.



$$E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,36V$$

$$K_s = 10^{-11}$$

On n'observe pas le précipité car  $Q = 10^{-15} < K_s$

Le magnésium est instable : dégagement de  $H_2$  :

