

# Exercices :

## Diagrammes potentiel-pH

---

### 1.5 Exercices d'application

#### 1.5.1 Couple acido-basique

On étudie les propriétés acido-basiques des ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et des ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

- 1) Montrer que le couple  $\left(\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}\right)$  constitue un couple acide-base.
- 2) Déterminer la valeur de son  $\text{pK}_A$ .
- 3) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions dichromate et les ions hydroxyde, et calculer la constante d'équilibre associée.

Données :  $\text{pK}'_A(\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}) = 7,2$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4^-$   $K = 10^{-1,6}$

#### 1.5.2 Existence du précipité d'iodure d'argent

On considère une solution de  $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute, sans variation de volume, une solution d'iodure de potassium  $(\text{K}^+, \text{I}^-)$ . On note  $c_i = [\text{I}^-]$  la concentration en ions iodure dans la solution.

- 1) Pour quelle valeur de  $c_i$  y-a-t-il formation de  $\text{AgI}$  ( $\text{pK}_s = 16,2$ ) ?
- 2) Représenter le domaine d'existence du précipité  $\text{AgI}$  sur un axe repéré par :  $p_i = -\log[\text{I}^-]$

#### 1.5.3 Solubilité et effet d'ions communs

Déterminer la solubilité :

- 1) du chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  dans l'eau pure ( $\text{pK}_s = 9,7$ ) ?
- 2) du chlorure d'argent dans une solution de  $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$  à  $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ?
- 3) du chlorure de plomb  $\text{PbCl}_2$  dans l'eau pure ( $\text{pK}_s = 4,6$ ) ?

#### 1.5.4 Etude de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau

On étudie la dissolution de  $n$  moles de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  dans un volume  $V$  d'eau, à la température  $T$  et à la pression  $P$ . On suppose que la phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse en ce qui concerne les échanges de dioxyde de carbone. Les activités des ions sont pratiquement égales aux concentrations molaires des ions.

- 1) Ecrire l'équation de dissolution (1) et donner la constante d'équilibre associée.
- 2) L'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ . Ecrire la réaction (2) de l'acide avec l'eau. Donner la constante d'équilibre associée.
- 3) L'ion hydrogénocarbonate est la base conjuguée du couple  $(\text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-)$ , Ecrire la réaction (3) de l'acide avec l'eau. Donner la constante d'équilibre associée.
- 4) Donner l'expression de la solubilité du calcium dans l'eau. L'exprimer en fonction du pH de la solution.
- 5) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acides et basiques en fonction du pH. Dans chacun des domaines, donner la valeur de la solubilité du calcium. Quelle est sa valeur minimale ? Pour quel domaine de pH la solubilité du calcium est-elle meilleure ?

Données :  
 -  $\text{pK}_3 = 6,37$  ;  $\text{pK}_2 = 10,33$  ;  $\text{pK}_s = 8,4$  ;  $\text{pK}_e = 14$   
 - le dioxyde carbone, à saturation, a une concentration maximale de  $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

### 1.5.5 Complexe perchloratofer (III)

On prépare 100 mL de solution en dissolvant, dans de l'eau, une quantité  $n_1$  de nitrate de fer (III) et une quantité  $n_2$  de perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$ . Déterminer la composition de la solution dans les trois cas suivants :

1)  $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol et  $n_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$  mol

2)  $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol et  $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol

1)  $n_1 = 3,0 \cdot 10^{-3}$  mol et  $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol

Donnée :  $\log \beta([\text{FeClO}_4]^{2+}) = 1,15$

### 1.5.6 Complexe cuivre (II)-ammoniac

L'ion cuivre (II) donne avec l'ammoniac plusieurs complexes de formule  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ ,  $n$  allant de 1 à 4, tels que  $\log \beta_1 = 4,1$  ;  $\log \beta_2 = 7,6$  ;  $\log \beta_3 = 10,5$  ;  $\log \beta_4 = 12,6$  ; en outre  $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

1) Placer sur un axe gradué en  $\text{pNH}_3$  les domaines de prédominance des espèces contenant du cuivre (II).

2) On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et 10,0 mL d'ammoniac à  $0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminant, en considérant qu'il ne se forme que le complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , les concentrations en ce complexe, en  $\text{Cu}^{2+}$  et en  $\text{NH}_3$  dans le mélange.

3) Calculer alors le pH de la solution.

### 1.5.7 Solubilité et complexation

Quelle quantité  $n$  de  $\text{NH}_3$  concentré faut-il ajouter à 1L d'une solution contenant  $10^{-3}$  mol de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  pour observer la disparition totale du précipité ?

Données :

$\text{Cd}(\text{OH})_2$  :  $\text{p}K_s = 14$  ;  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  :  $\log \beta_4 = 7$

### 1.5.8 Mesure du produit ionique de l'eau

1) Rappeler à quel équilibre est associée la constante d'équilibre  $K_e$ , ainsi que son expression.

2) On construit une première pile  $\text{Pt} | \text{H}_{2(\text{g})} | \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}, \text{Cl}^-_{(\text{aq})} | \text{AgCl}_{(\text{s})} | \text{Ag}_{(\text{s})}$  avec  $P_{\text{H}_2} = 1$  bar et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.a) Quelles sont les réactions aux électrodes ? Quel est le pôle positif ?

2.b) Quelle est la force électromotrice de cette pile ?

3) On réalise une deuxième pile :  $\text{Ag}_{(\text{s})} | \text{AgCl}_{(\text{s})} | (\text{K}^+_{(\text{aq})}, \text{HO}^-_{(\text{aq})}) + (\text{K}^+_{(\text{aq})}, \text{Cl}^-_{(\text{aq})}) | \text{H}_{2(\text{g})} | \text{Pt}$  avec  $P_{\text{H}_2} = 1$  bar et  $[\text{Cl}^-] = [\text{HO}^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

3.a) Quelles sont les réactions aux électrodes ? Quel est le pôle positif ?

3.b) Donner l'expression littérales des potentiels d'oxydoréduction des deux électrodes.

3.c) Exprimer la force électromotrice de cette pile en fonction des potentiels standard et de  $\text{p}K_e$ .

4) Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent, la mesure de la force électromotrice de la pile double conduit à 0,472 V à 25°C. Quelle est la valeur de  $\text{p}K_e$  à cette température ?

Données :  $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,222\text{V}$  ;  $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00\text{V}$

## 1.6 Exercices

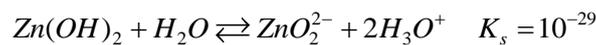
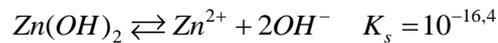
### 1.6.1 pH d'une solution d'ions fer (III)

En solution aqueuse, les ions fer (III) sont présents sous forme du complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , qui se comporte comme un diacide, de  $pK_a$  successifs 2,2 et 3,4.

- 1) Ecrire les couples acido-basiques successifs associés au complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .
- 2) Ecrire l'équation de la réaction entre le complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  et l'eau et calculer sa constante d'équilibre.
- 3) On dispose d'une solution de chlorure de fer (III), de concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - 3.a) En considérant uniquement la première acidité de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
  - 3.b) Calculer le pH de la solution.
  - 3.c) Quelles espèces prédominent dans la solution ? Etait-il justifié de ne pas prendre en compte la seconde acidité de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ?

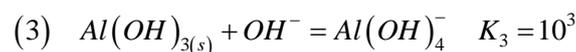
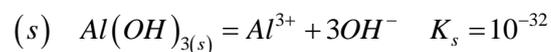
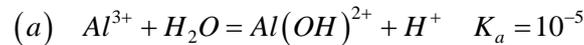
### 1.6.2 Influence du pH : hydroxyde amphotère

L'hydroxyde de zinc participe aux deux équilibres :



- 1) Exprimer la solubilité  $s$  de l'hydroxyde en fonction de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Quel pH conduit à  $s$  minimale ?
- 2) On part d'une solution  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 0$ , et on ajoute progressivement NaOH concentrée. Tracer la courbe  $ps = f(\text{pH})$ .

### 1.6.3 Solubilité de l'aluminium en solution aqueuse

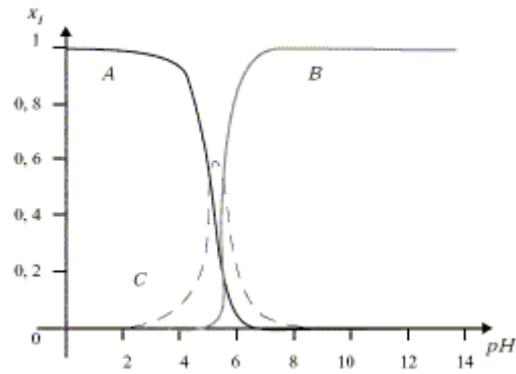


On considère que l'aluminium en solution aqueuse se trouve sous l'une des formes suivantes :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

On désigne par  $s$  la concentration totale de l'aluminium en solution aqueuse en présence du précipité d'hydroxyde d'aluminium et on pose :

$$x_1 = [\text{Al}^{3+}]/s ; x_2 = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}]/s ; x_3 = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]/s$$

- 1) Exprimer  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  en fonction de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $K_a$ ,  $K_s$ ,  $K$  et  $K_e$ .
- 2) Le graphe ci-dessous représente les variations des  $x_i$  en fonction du pH. Identifier les différentes courbes. Justifier.



- 3) On ajoute progressivement de la soude concentrée à une solution de chlorure d'aluminium de concentration  $c_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (le volume de la solution peut être considéré comme constant)
- Un précipité apparaît pour  $\text{pH}_1$  et disparaît pour  $\text{pH}_2$ . Interpréter et calculer  $\text{pH}_1$  et  $\text{pH}_2$ .
  - Déterminer la valeur  $\text{pH}_3$  pour laquelle la quantité de précipité est maximale.
  - Montrer que si  $c_0$  est inférieure à une limite  $s_m$  que l'on calculera, il est impossible de former le précipité.

#### 1.6.4 Influence du pH

On considère le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

- 1) Calculer le potentiel standard de ce couple, sachant que  $E^\circ_1(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)}) = 1,70 \text{ V}$  et  $E^\circ_2(\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$ .
- 2) Le potentiel standard apparent est le terme dans l'expression de Nernst qui regroupe le potentiel standard et un terme dépendant du pH.
  - a) Donner l'expression du potentiel standard apparent  $E^{\text{or}}$  pour le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .
  - b) Comment varie le pouvoir oxydant des ions permanganate en fonction du pH ?

