

Diagrammes potentiel-pH

3 Exercices

3.1 Composés azotés

1) Placer sur une échelle des no les divers composés : N_2 diazote ; NH_3 ammoniac ; NO monoxyde d'azote ; NO_2 dioxyde d'azote ; HNO_2 acide nitreux ($pK_A = 3,2$) ; NO_2^- ion nitrite ; HNO_3 acide nitrique ($pK_A < 0$) ; NO_3^- ion nitrate.

2) Ecrire les demi-équations électroniques, puis l'équation redox, correspondant à la dismutation de N^{+III} en N^{+II} et N^{+V} :

a) en milieu acide

b) en milieu basique.

3.2 Formules de Nernst

Appliquer la formule de Nernst (à 25°C) aux couples redox suivants :

1) $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$ 2) IO_3^-/I^- 3) $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ 4) $HClO/Cl_{2(g)}$

3.3 Sens d'évolution

On plonge une lame d'argent dans une solution contenant, outre des ions indifférents, les ions suivants : $[Ag^+]_0 = [Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 0,10 mol.L^{-1}$

Quelle réaction se produit et dans quel sens ? On utilisera les données suivantes :

$$E^0(Ag^+ / Ag) = 0,80V \quad E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77V$$

3.4 Etude de pile

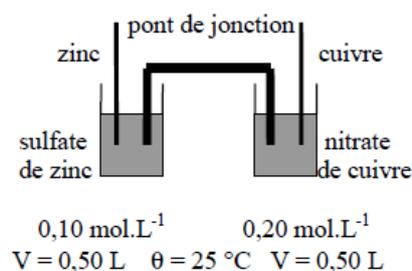
1) Déterminer les potentiels redox de chaque électrodes.

2) Donner les polarités.

3) Déterminer la fem de cette pile.

On relie les deux électrodes par un fil conducteur.

4) Déterminer lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations finales en Zn^{2+} et Cu^{2+} dans les béchers. Les masses des lames sont suffisantes.



5) Déterminer la quantité d'électricité qui a traversé le fil conducteur.

6) Déterminer la durée de vie de la pile si $I = 0,50 A$.

7) Le pont de jonction est constitué par une solution de nitrate d'ammonium gélifiée ($NH_4^+ + NO_3^-$). Analyser les déplacements des charges à l'intérieur du pont.

Données : $E_{Cu}^0 = 0,34V$ $E_{Zn}^0 = -0,76V$

3.5 Couple acido-basique

On étudie les propriétés acido-basiques des ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ et des ions chromate CrO_4^{2-} .

1) Montrer que le couple $\left(\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}, CrO_4^{2-}\right)$ constitue un couple acide-base.

2) Déterminer la valeur de son 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 : $pK'_A(HCrO_4^- / CrO_4^{2-}) = 7,2$; $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2HCrO_4^-$ $K = 10^{-1,6}$

3.6 Existence du précipité d'iodure d'argent

On considère une solution de (Ag^+, NO_3^-) de concentration $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute, sans variation de volume, une solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) . On note $c_1 = [I^-]$ la concentration en ions iodure dans la solution.

1) Pour quelle valeur de c_1 y-a-t-il formation de AgI ($pK_s = 16,2$) ?

3.7 Solubilité et effet d'ions communs

Déterminer la solubilité :

1) du chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure ($pK_s = 9,7$) ?

2) du chlorure d'argent dans une solution de (Na^+, Cl^-) à $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$?

3) du chlorure de plomb $PbCl_2$ dans l'eau pure ($pK_s = 4,6$) ?

3.8 Etude de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau

On étudie la dissolution de n moles de carbonate de calcium $CaCO_3$ 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 CO_3^{2-} est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate 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 $(CO_{2(aq)} / HCO_3^-)$, 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 : - $pK_3 = 6,37$; $pK_2 = 10,33$; $pK_s = 8,4$; $pK_e = 14$

- le dioxyde carbone, à saturation, a une concentration maximale de $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3.9 Construction et lecture du diagramme potentiel-pH du chlore

1) Tracer le diagramme E-pH du chlore relatif aux composés : $Cl_{2(aq)}$, Cl^- , $HClO$ et ClO^- .

On donne :

$$Cl_2 / Cl^- : E_1^0 = 1,40V \quad HClO / Cl_2 : E_2^0 = 1,59V \quad HClO / ClO^- : pK_A = 7,5$$

$c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ représente la concentration de tracé

2) Déterminer la composition exacte d'une solution à $pH = 5$ et $E = 1,3 \text{ V}$.

3) De la lecture du diagramme, déduire la nature de l'eau de chlore ($Cl_{2(g)}$ dissout dans l'eau) selon le pH puis ses propriétés chimiques.