

Diagramme potentiel-pH**Exercice 1 : Etude du diagramme potentiel-pH de l'élément mercure**

La figure ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH du mercure à 25°C. Il a été tracé en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : mercure métal Hg (liquide pur), oxyde de mercure (II) HgO (solide pur), ion mercure (II) Hg^{2+} et ion mercure (I) Hg_2^{2+} . Les courbes ont été tracées pour une concentration $C_0 = 10\text{mmol.L}^{-1}$.

1°) Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit du domaine de stabilité ou de prédominance de l'espèce étudiée.

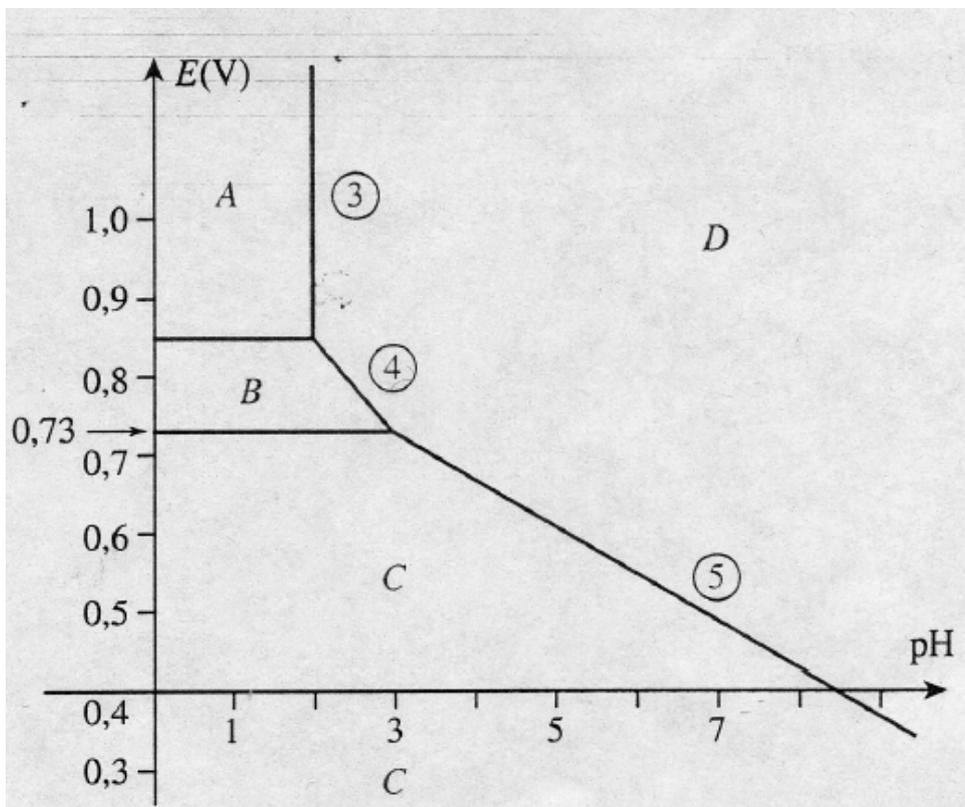
2°) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E°_1 et E°_2 des couples Hg(II)/Hg(I) et Hg(I)/Hg(0).

3°) Déterminer le produit de solubilité de HgO.

4°) Equilibrer l'équation redox $B = C + D$. Calculer sa constante d'équilibre.

5°) Superposer le diagramme de l'eau et déduire :

- Le métal mercure est-il attaqué par un acide fort non-oxydant comme l'acide sulfurique dilué ?
- Existe-t-il une espèce pouvant oxyder l'eau ?
- Quelles sont les espèces susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air ? Ecrire les réactions d'oxydation éventuelles à $\text{pH} = 5$.

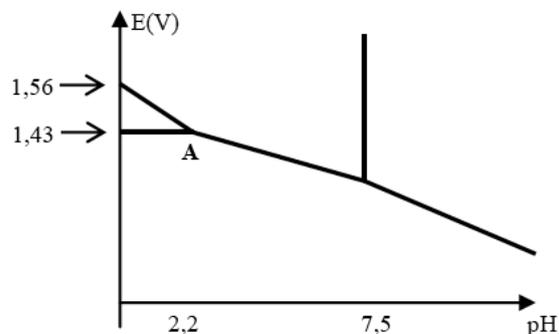
**Exercice 2 : Eau de Javel (d'après Mines-Ponts-PSI-2003)**

On donne le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à $0,1\text{ mol.l}^{-1}$.

Les seules espèces considérées sont HClO , ClO^- , Cl_2 et Cl^- en solution aqueuse.

a) Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.

b) On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il au-delà du pH du point A ?
L'eau de javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium.



c) Ecrire la réaction bilan de formation de l'eau de Javel.

d) L'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier.

e) Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Conclusion ?

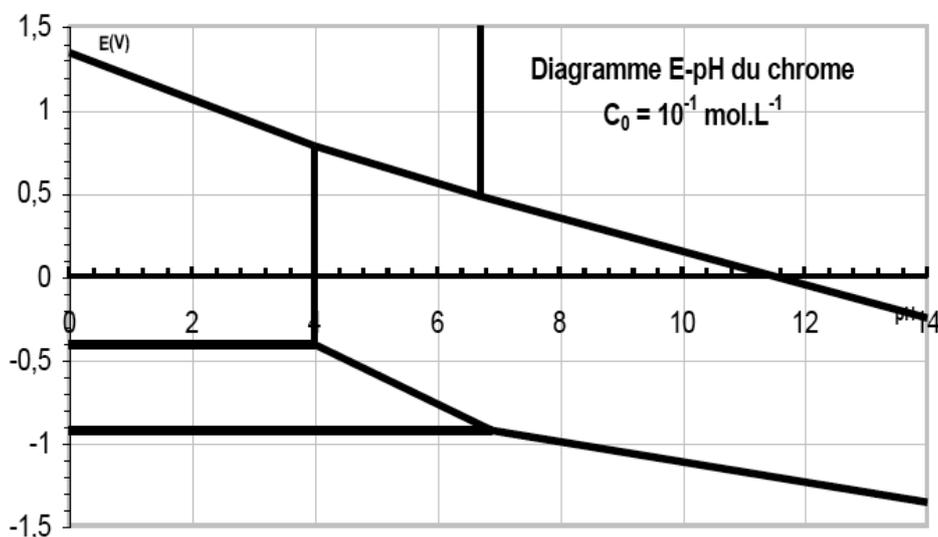
Données à 298 K et à pH = 0 : $E^{\circ}_1 (Cl_2 / Cl^-) = 1,39 V$; $E^{\circ}_2 (HClO/Cl_2aq) = 1,59 V$.

Exercice 3 : Etude du diagramme potentiel-pH du Chrome (d'après CCP-PC-2005)

Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est donné ci-contre.

Les espèces considérées sont Cr (s), Cr^{2+} , Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $Cr(OH)_3$ (s).

Superposer les droites correspondant aux deux couples de l'eau.



Le tracé a été réalisé pour une concentration totale en chrome dissous égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et en considérant qu'il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

a) Attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6.

b) Etablir l'équation de la frontière entre Cr^{3+} et $Cr(OH)_3$ (s).

c) A partir des données, établir l'équation de la frontière entre $Cr(OH)_3$ (s) et Cr^{2+} à une constante près.

d) Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre $Cr(OH)_3$ (s) et CrO_4^{2-} . En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.

e) Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Ecrire la réaction correspondante.

f) On constate expérimentalement que le chrome métal ne réagit pas avec l'eau dans un vaste domaine de pH. Expliquez ce phénomène en vous appuyant sur la lecture du diagramme potentiel-pH.

g) Ecrire la réaction du dichromate de potassium $Cr_2O_7^{2-}$ sur l'eau. A quelle condition sur le pH les solutions de dichromate de potassium sont-elles stables (aucun calcul n'est attendu) ?

Données à 298 K :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à pH = 0

couple	$Cr^{2+} / Cr(s)$	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$O_2 (g) / H_2O$
E° (en V)	-0,91	-0,41	1,33	1,23

$pK_s (Cr(OH)_3 (s)) = 31,0$; $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2 CrO_4^{2-} + 2 H^+$ $K = 10^{-14,4}$