

TD n° 5 : diagrammes potentiel-pH



Exercice 1 : diagramme potentiel-pH du chrome

Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est fourni à la fin de ce paragraphe (**Figure 1**). Les espèces considérées sont $\text{Cr}_{(s)}$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$. On y a superposé les droites correspondant aux deux couples de l'eau.

Le tracé a été réalisé pour une concentration totale en chrome dissous égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et en considérant qu'il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

1. En justifiant votre raisonnement, attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6. Indiquer s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
2. Etablir l'équation de la frontière entre Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$.
3. A partir des données, établir l'équation de la frontière entre $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ et Cr^{2+} .
4. Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ et CrO_4^{2-} . En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.
5. Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Ecrire la réaction correspondante.
6. 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.



Exercice 2 : diagramme E-pH du titane

A.1 Le numéro atomique du titane est $Z=22$. Quelle est la configuration du titane dans l'état fondamental ? A quel groupe appartient-il ? Énoncer le principe d'exclusion de Pauli, les règles de Hund et de Klechkowski.

Le diagramme potentiel-pH simplifié du titane (donné ci-dessous à 298 K) a été tracé :

- pour une concentration totale c de titane dissout par litre de solution (en l'absence de métal),
- pour un pH variant entre 0 et 15,
- en ne considérant que les espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} , HTiO_3^- ,
- en ne considérant que les espèces solides : Ti , $\text{Ti}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$,
- en utilisant les constantes : $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$.

Les courbes a et b correspondent aux limites du domaine de stabilité de l'eau. Les coordonnées de quelques points remarquables sont données dans le tableau suivant :

	A	B	C	D	E	F
pH	8,5	8,5	2,67	2,67	2,5	12,0
Potentiel (V)	-1,81	-1,42	-0,37	-0,24	-0,20	-0,80

B.1 Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux courbes a et b.

B.2 Indiquer dans chacun des domaines numérotés I, II, III, IV, V, VI, VII et VIII, l'espèce stable ou prédominante. Que peut-on dire de l'espèce VII ?

B.3 Déterminer la concentration c utilisée pour ce tracé.

B.4 Calculer le produit de solubilité de $\text{Ti}(\text{OH})_2$ qui sera noté K_{s2} . Justifier le parallélisme des courbes délimitant les domaines I / III et III / V.

B.5 Retrouver par le calcul les coordonnées de C et E en utilisant les données situées en annexe.

B.6 Montrer que le titane est instable dans l'eau. Écrire la (les) réaction(s) mise(s) en jeu. Quelles sont les espèces stables dans l'eau ?

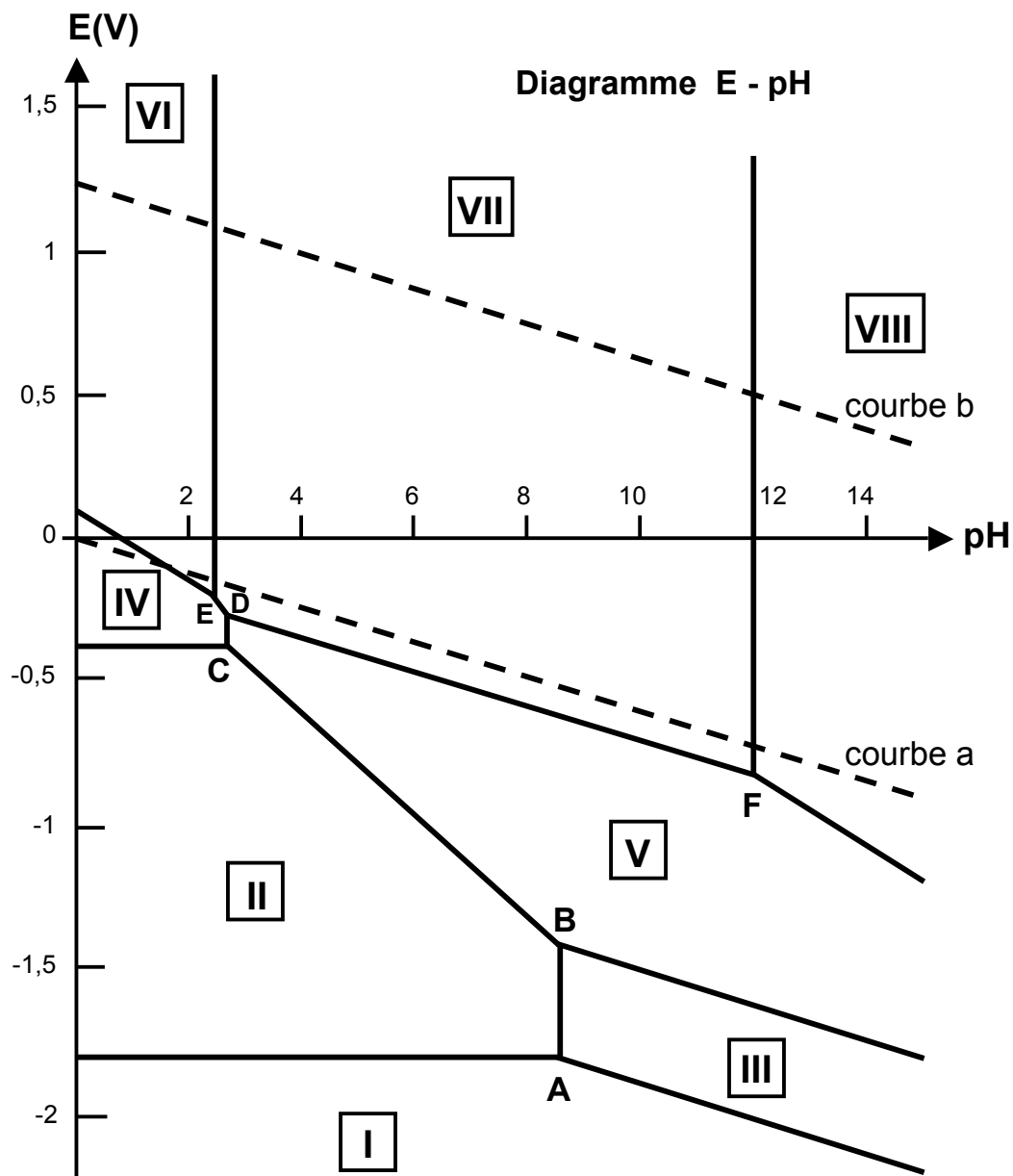
Données électrochimiques à 298 K :

couple	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$	$Ti^{2+}/Ti_{(s)}$	Ti^{3+}/Ti^{2+}	TiO^{2+}/Ti^{3+}
$E^\circ(V)$	0,00	1,23	-1,63	-0,37	0,10

Produits de solubilité :

$$K_s[Ti(OH)_3] = K_{s3} = 10^{-40}$$

$$K_s[TiO(OH)_2] = K'_s = 10^{-29}$$





Exercice 3 : diagramme E-pH du soufre ; utilisation pour un dosage

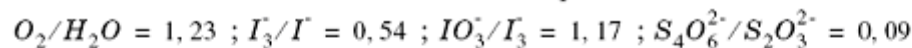
On précise les numéros atomiques : **H : 1** **O : 8** **S : 16** **I : 53**

II.A.1) Proposer un schéma de Lewis de la molécule H_2S et préciser la géométrie de cette molécule d'après la méthode VSEPR. Estimer l'angle de liaison HSH par une inégalité.

II.A.2) Proposer un schéma de Lewis pour l'ion iodate IO_3^- . Quelle est sa géométrie ?

II.B - Étude d'une méthode de titrage des ions sulfure

Potentils standard E° en V à 25° C (à $pH = 0$) :



On prendra $(RT/F) \ln 10 = 0,06V$ à 25° C.

II.B.1) Diagramme E - pH simplifié du soufre en solution aqueuse

Le diagramme E - pH du soufre est fourni en annexe. On a pris en compte les espèces suivantes : S (solide), HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2S , HS^- , et S^{2-} . Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Identifier, dans le graphe donné dans l'annexe à rendre avec la copie, chacune des espèces repérées par les lettres A, B, ... F.
- Retrouver la pente théorique de la frontière entre les espèces D et F.
- On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée, puis on introduit de la soude concentrée. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée.
- On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de H_2S . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.

II.B.2) Diagramme E - pH simplifié de l'iode en solution aqueuse

On prendra uniquement en compte les espèces suivantes I_3^- , I^- et IO_3^- .

Le diagramme potentiel-pH de l'iode est tracé et superposé à celui du soufre. Il n'y a donc pas de tracé à effectuer.

On trouve ainsi décrit le dosage d'une solution d'ions sulfure :

II.B.3) Titrage des ions sulfure

On lit le mode opératoire suivant :

1^{re} étape : dans 20,0 mL d'une solution de diiode à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans KI en excès, on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L^{-1} .

2^{me} étape : on introduit 20,0 mL de la solution de sulfure de sodium Na_2S à titrer (de concentration approximative $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). On chauffe légèrement pendant 10 min, tout en agitant.

3^{me} étape : après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué.

4^{me} étape : on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est de 22,4 mL.

Reprenons les différentes étapes – **toutes les réactions mises en jeu sont totales** :

II.B.3.1.) 1^{ère} étape : le diiode dans KI est sous forme complexe I_3^- . Ecrire la réaction de dismutation de I_3^- en milieu basique en ions iodure I^- et en ions IO_3^- .

II.B.3.2.1.) 2^{nde} étape : le milieu étant basique, utiliser les diagrammes potentiel-pH précédents afin de prévoir la réaction qui met en jeu les ions sulfure que l'on dose. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

II.B.3.2.2.) 2^{nde} étape : pourquoi chauffe-t-on au cours de cette étape ?

II.B.3.3.) 3^{ème} étape : l'ajout d'acide sulfurique dans la solution provoque la « reformation » de I_3^- par réaction entre les ions IO_3^- en excès et les ions I^- en excès. Ecrire l'équation-bilan et nommer ce type de réaction.

II.B.3.4.) 4^{ème} étape : écrire la réaction de dosage entre les ions I_3^- et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

II.B.3.4.) De la dernière réaction, en déduire la quantité d'ions I_3^- dosés.

II.B.3.5.) En déduire alors la quantité d'ions iodate IO_3^- restant qui a réagi lors de la troisième étape.

II.B.3.6.) Des étapes 1^{ère} et 2^{ème}, en déduire, par conservation de la quantité d'ions iodate, la concentration de la solution dosée en ions sulfure.

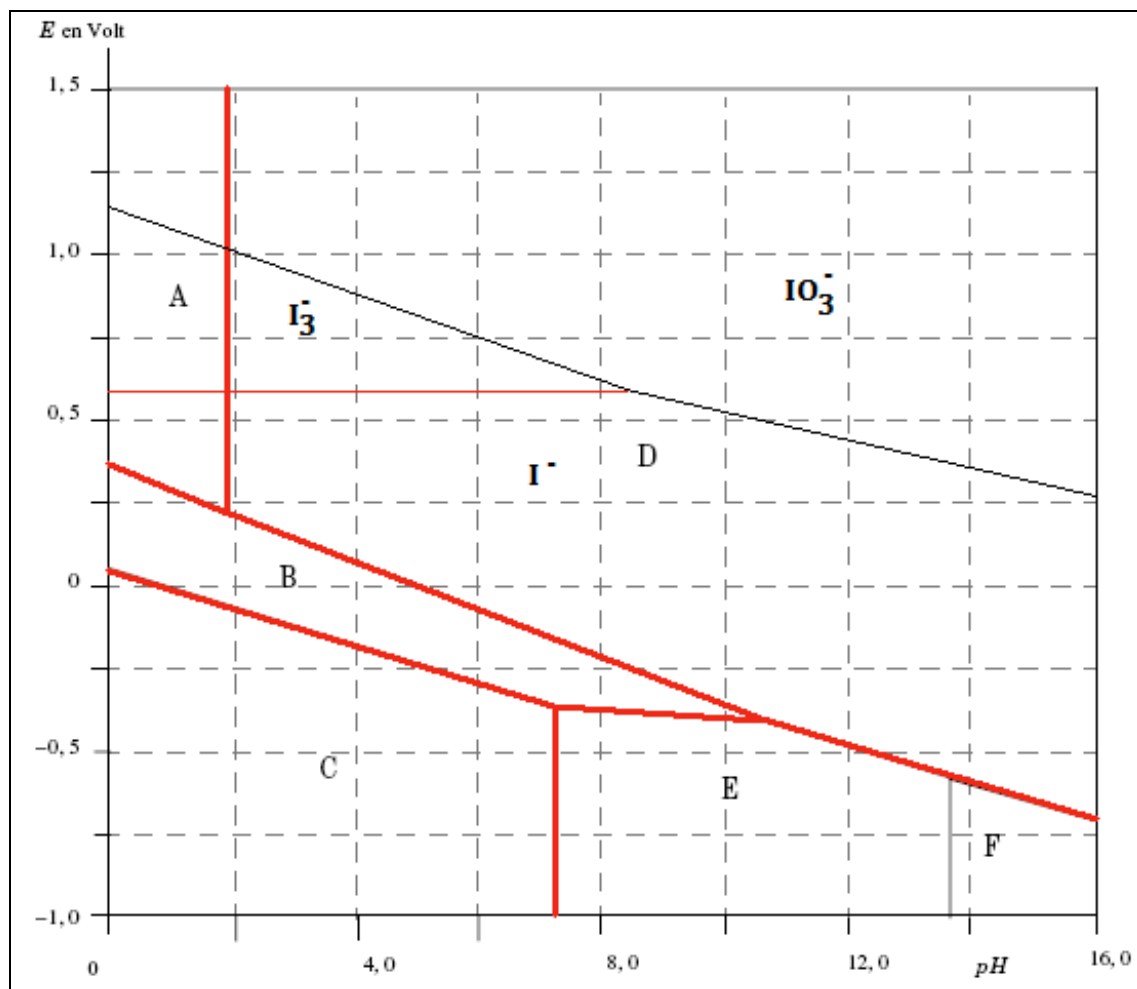


Diagramme potentiel-pH du soufre en traits gras et de l'iode en traits fins