

Exercice n°1 • Diagramme du fer

cours

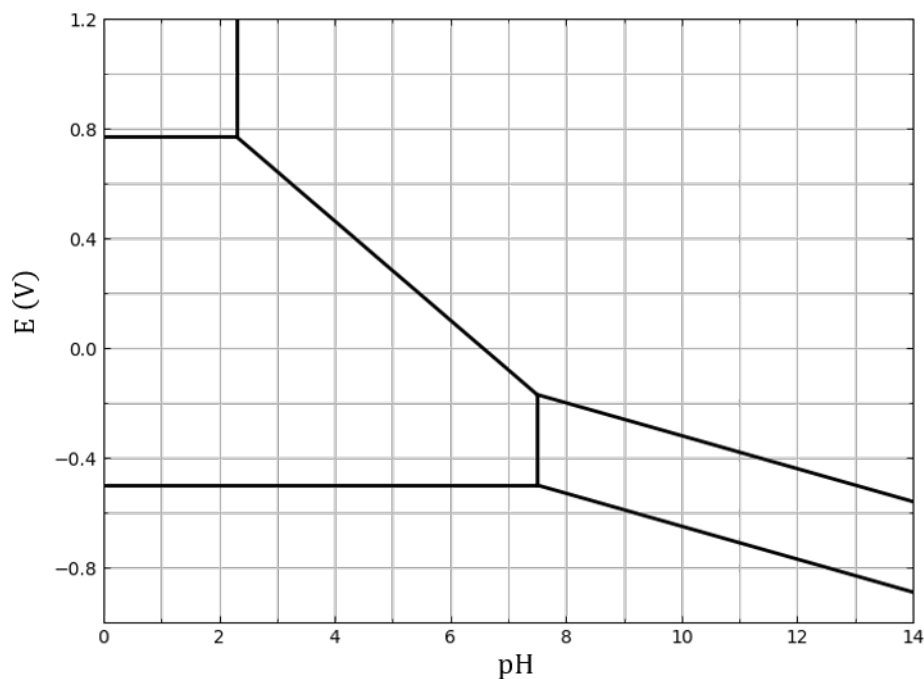
On considère le fer sous les formes suivantes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

Convention de tracé :

En tout point du graphique, la concentration totale en fer dissous est égale à $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec égalité des concentrations aux frontières.

Données :

- $E_1^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$
- $E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
- $pK_{s,3} = pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 37$
- $pH_2 = 7,5$ le pH de la « deuxième » frontière verticale



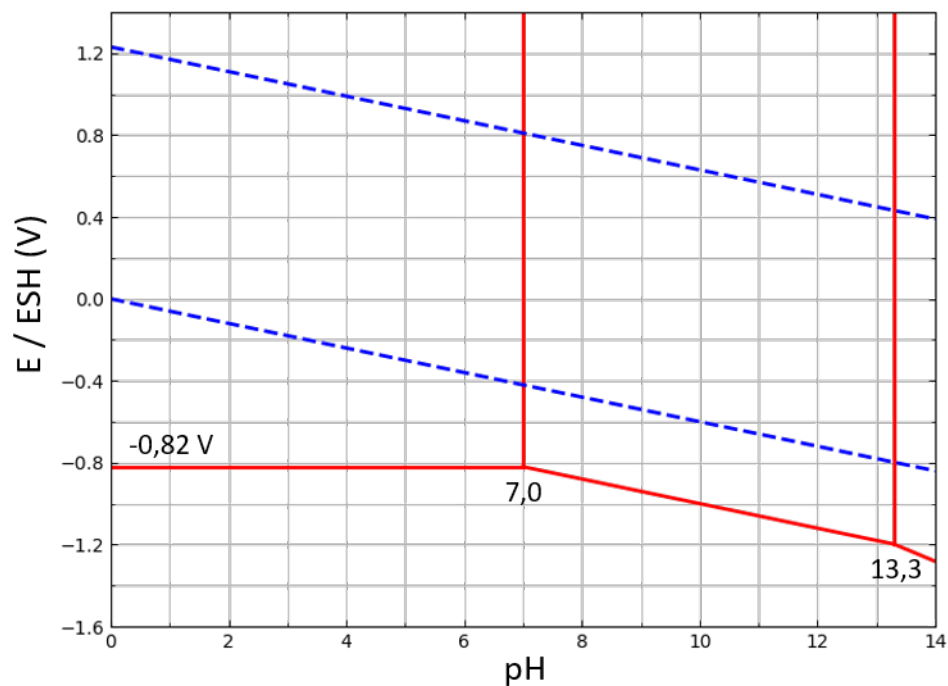
1) Attribuer un domaine à chaque espèce.

- 2) Déterminer le potentiel de frontière entre Fe^{2+} et Fe .
- 3) Déterminer le potentiel de frontière entre Fe^{3+} et Fe^{2+} .
- 4) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$, noté E_3° .
- 5) Déterminer le pK_s de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, noté $pK_{s,2}$.
- 6) Déterminer la pente de la frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe^{2+} .
- 7) Déterminer le pH de la frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe^{2+} , noté pH_1 .

Exercice n°2 • Diagramme du zinc



On peut étudier les aspects thermodynamiques de la corrosion du zinc par voie humide à l'aide du diagramme $E - pH$ du zinc à 25°C . Le zinc peut se trouver sous les formes $\text{Zn}_{(s)}$, $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(aq)}$. On choisit la convention suivante : la concentration totale des espèces dissoutes est de $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec égalité des concentrations sur les frontières.



- 1) Déterminer le nombre d'oxydation du zinc dans les différentes espèces.
- 2) Attribuer à chaque domaine son espèce. Préciser s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

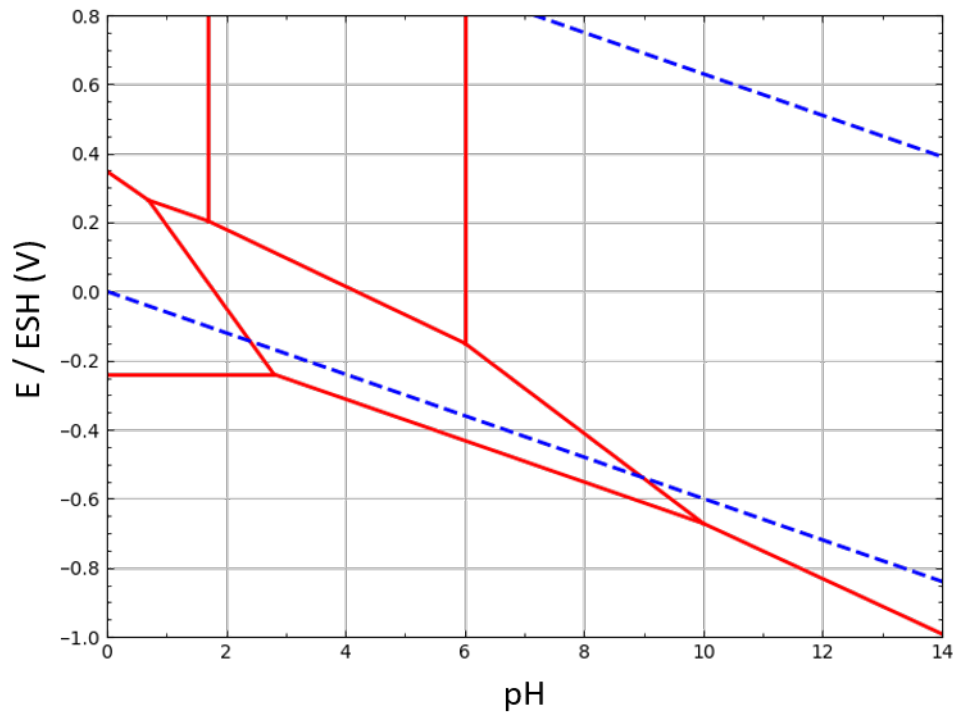
- 3) Déterminer la valeur des pentes des trois frontières non verticales.
- 4) Les droites en pointillés délimitent le domaine de stabilité de l'eau. Établir l'équation des deux droites en prenant une pression partielle des espèces gazeuses égale à 1 bar sur la frontière.
- 5) Déterminer la/les zones d'immunité, de passivation et de corrosion du zinc.
- 6) On place une lame de zinc dans de l'eau, le zinc est-il corrodé ?
- 7) Le diagramme permet-il de savoir si la corrosion est rapide ?
- 8) Déterminer le pK_s de $Zn(OH)_2$ et le E° du couple Zn^{2+}/Zn .

Exercice n°3 • Diagramme du molybdène



Le diagramme $E - pH$ simplifié du molybdène est tracé ci-dessous. Il est limité aux espèces les plus stables $Mo_{(s)}$, $Mo^{3+}_{(aq)}$, $MoO_{2(s)}$, $MoO_{3(s)}$, $HMoO_4^-_{(aq)}$, et $MoO_4^{2-}_{(aq)}$. On choisit la convention suivante : la concentration totale des espèces dissoutes est de $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec égalité des concentrations sur les frontières.

Donnée : $E^\circ(Mo^{3+}/Mo) = -0,20 \text{ V}$.

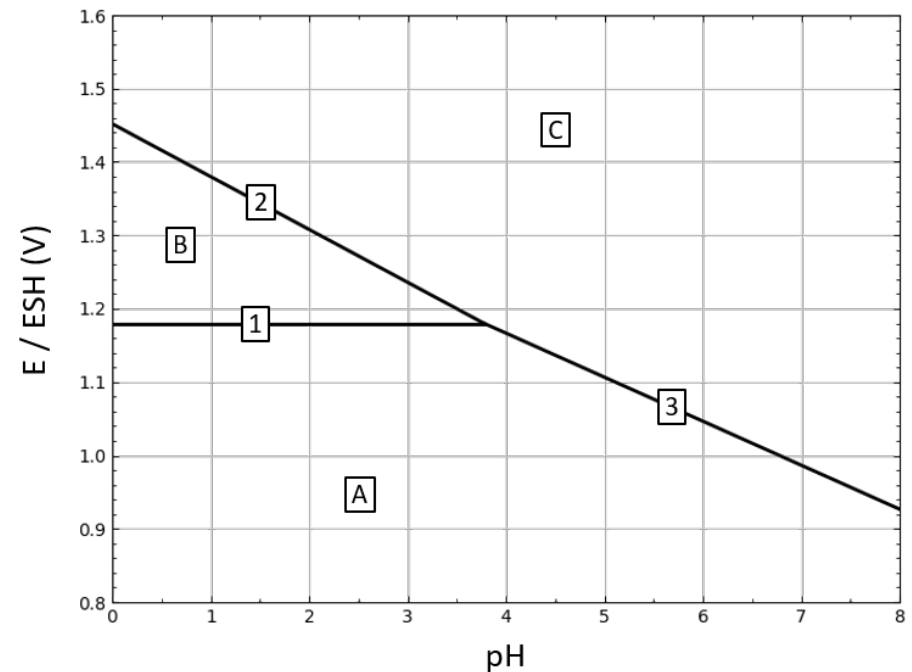


- 1) Déterminer le nombre d'oxydation du molybdène dans chacune des espèces prises en compte.
- 2) Indiquer, pour chaque domaine du diagramme, l'espèce chimique à laquelle il correspond en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.
- 3) Dédire du diagramme la valeur approchée de la concentration de tracé utilisée C_{tr} .
- 4) Dédire du diagramme la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion MoO_4^{2-} .
- 5) Quelle type de réaction se produit si on met du MoO_2 en solution à $pH = 12$ fixe ?
- 6) Quelle type de réaction se produit si on mélange $HMoO_4^-$ et Mo à $pH = 4$ fixe ?

Exercice n°4 • Diagramme du brome



La figure ci-dessous représente le diagramme simplifié $E - pH$ du brome où seuls les nombres d'oxydation $-1, 0$ et $+V$ sont considérés. Toutes les espèces étudiées, Br_2 , Br^- et BrO_3^- sont en solution aqueuse. Les frontières ont été tracées pour une même concentration C_{tr} des espèces en solution.



Données :

- $E_1^\circ = E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$
- $E_2^\circ = E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1,47 \text{ V}$
- $E_4^\circ = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V}$
- $E_5^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

- 1) Identifier les espèces A, B, C.
- 2) Que se passe-t-il pour l'espèce B à partir d'un certain pH ? Écrire la réaction correspondante.
- 3) A l'aide du diagramme, déterminer la valeur de C_{tr} .
- 4) Déterminer l'équation des frontières 2 et 3.
- 5) Déterminer la valeur de $E_3^\circ = E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$.
- 6) Avec la même convention, déterminer l'équation de la frontière entre H_2O_2 et H_2O . Tracer le segment correspondant sur le graphe du brome et indiquer les domaines de prédominance des deux espèces.
- 7) En milieu très acide, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 oxyde les ions bromure en dibrome. Écrire l'équation bilan de cette réaction. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.
- 8) Discuter de la stabilité thermodynamique des solutions aqueuses de dibrome, de bromate de potassium, de bromure de potassium, de peroxyde d'hydrogène.

Exercice n°5 • [Dosage] Dosage d'un biocarburant



L'épuisement des ressources fossiles ainsi que l'augmentation de l'effet de serre impliquent de trouver des solutions économes en consommation de pétrole notamment dans le domaine des transports. Une voie consiste à mélanger l'essence à des carburants issus de plantes agricoles, appelés abusivement biocarburants. Le « bioéthanol » (de l'éthanol en fait) est ainsi présent à hauteur de 10 % dans l'essence SP95-E10, et jusqu'à 85 % dans le superéthanol E85.

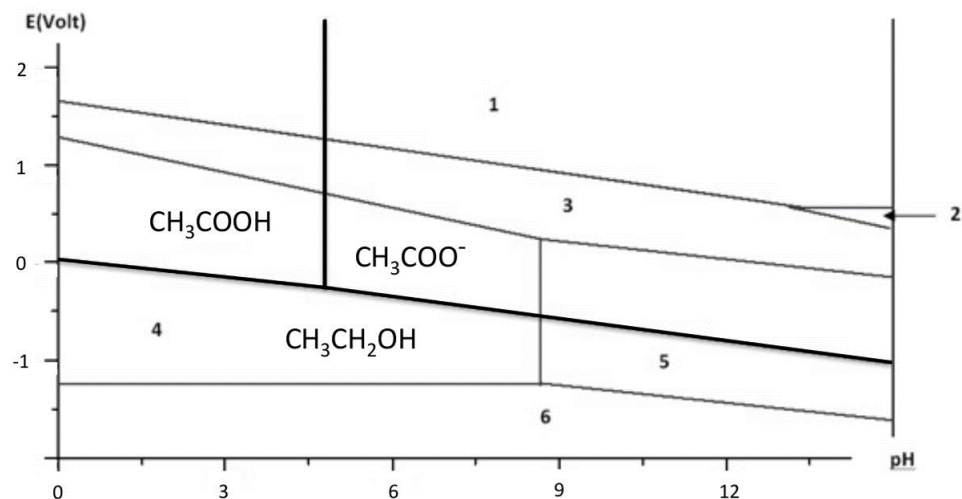
Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources ligno-cellulosiques (bois, feuilles, pailles). Afin de fabriquer le biocarburant, la cellulose contenue dans ces végétaux est tout d'abord séparée de la lignine et de l'hémicellulose par cuisson acide puis par explosion à la vapeur. La cellulose, polymère de glucose, est ensuite transformée en glucose (sucre à six atomes de carbone de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

Ont été superposés ci-après les diagrammes $E - pH$ du manganèse (traits fins) et

de l'éthanol (traits épais). Conventions de tracé : concentration totale en espèce dissoute : $C = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec égalité des concentrations aux frontières séparant deux espèces en solution.

Données :

- Numéro atomique : $Z_{\text{Mn}} = 25$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Produit de solubilité à 25 °C : $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$
- Constante d'acidité à 25 °C : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- Potentiels redox standards à 25 °C : $E_1^\circ = E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,037 \text{ V}$
- $E_2^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- $E_3^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$



- 1) Associer aux différents domaines du diagramme $E - pH$ de l'élément manganèse les espèces solides $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{MnO}_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ ainsi que les ions en solution $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{MnO}_4^-_{(aq)}$ et $\text{MnO}_4^{2-}_{(aq)}$. Justifier. On précisera pour chaque espèce du manganèse son degré d'oxydation.
- 2) Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 4 de l'espèce 5.
- 3) Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant CH_3COOH et CH_3COO^- ainsi que celle de la frontière séparant CH_3COOH et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
- 4) En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$.

On souhaite doser l'éthanol contenu dans un flacon étiqueté « équivalent biocarburant ». Le protocole à suivre est le suivant.

1^{ère} étape : Extraction de l'éthanol du mélange initial

Placer le biocarburant dans une ampoule à décanter, introduire 20 mL d'eau distillée, agiter et laisser décanter. Récupérer la phase aqueuse. Renouveler cette opération 2 fois. Mélanger les 3 phases aqueuses obtenues dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on obtient ainsi la solution S_1 de concentration molaire C_1 en éthanol. Cette solution contient a priori tout l'éthanol provenant du biocarburant.

2^{ème} étape : Préparation de la solution à titrer

La solution S_1 étant trop concentrée, il est nécessaire de réaliser une dilution. On veut obtenir 50 mL de solution S_2 de concentration $C_2 = C_1/10$.

3^{ème} étape : Oxydation de l'éthanol

Dans un erlenmeyer, introduire : précisément $V_3 = 100$ mL de solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, un volume $V_2 = 2,00$ mL de S_2 prélevé à la pipette jaugée, environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes. Aucun solide n'est présent en solution.

4^{ème} étape : Dosage de l'excès d'ions MnO_4^- dans la solution

Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration $C_4 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Noter le volume V_E versé à l'équivalence. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO_2 qui se forme pendant la réaction.

5) Décrire un protocole pour l'étape de dilution en précisant la verrerie et le matériel utilisé.

6) Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO_4^- en milieu acide.

7) Écrire l'équation de la réaction de dosage entre Fe^{2+} et MnO_4^- en milieu acide.

8) Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'éthanol par MnO_4^- ?

9) Sachant que $V_E = 10$ mL, calculer la quantité d'éthanol n_2 contenue dans la solution S_2 . En déduire la concentration C_1 en éthanol de la solution S_1 .

10) À l'aide du diagramme $E - pH$, expliquer pourquoi on doit rajouter de l'acide sulfurique concentré dans le mélange pour réaliser la 3^{ème} étape. Comment peut-on s'assurer que la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien

possible grâce à ce diagramme ?

Exercice n°6 • Diagramme du cuivre



On souhaite construire le diagramme $E - pH$ du cuivre. On envisage les espèces suivantes : $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}^+_{(aq)}$, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

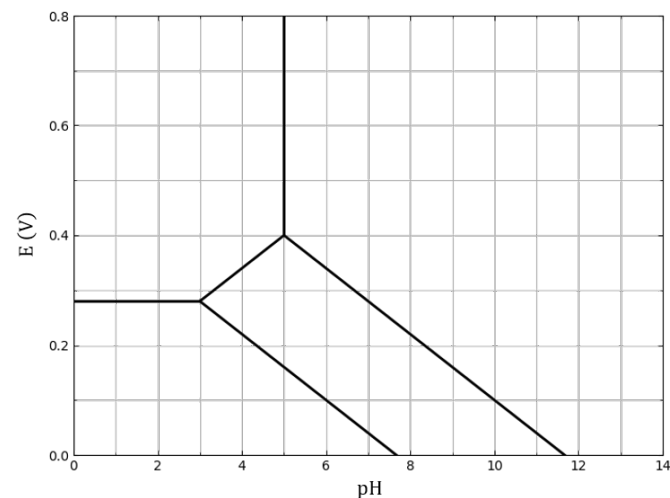
Données :

- $E_1^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$
- $E_2^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
- $E_3^\circ = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$
- $E_4^\circ = E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}) = 0,46 \text{ V}$
- $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20$

1) Construire le diagramme simplifié le cuivre : nombre d'oxydation de l'élément cuivre en fonction du pH .

2) Montrer que Cu^+ n'est pas stable thermodynamiquement. Quelle réaction se produit spontanément ? Comment s'appelle cette réaction.

En tenant compte des résultats précédents, il est possible de tracer le diagramme $E - pH$ du cuivre. On prend comme conventions de tracé une concentration totale en espèce dissoute $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et l'égalité des concentrations des espèces sur une frontière. On obtient :



3) Attribuer une espèce à chaque domaine.

4) Déterminer par le calcul :

- la valeur du potentiel de la frontière horizontale,
- la valeur du pH de la frontière verticale,
- la valeur des pentes des trois autres frontières.

Éléments de correction

1 Cf. cours. **2** 1) 0 pour Zn et +II pour Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$. 2) Bas : Zn. Haut : Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$. 3) 0, -0,06 pH et -0,12 pH . 4) $E = -0,06 pH$ et $E = E^\circ(O_2/H_2O) - 0,06 pH$. 5) Immunité : Zn. Passivation : $Zn(OH)_2$. Corrosion : Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$. 6) Oui. 7) Non. 8) $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$ et $pK_s(Zn(OH)_2) = 16$. **3** 1) Dans l'ordre : 0, +III, +IV, +VI, +VI, +VI. 2) MoO_2 zone du milieu. 3) $C_{tr} = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$. 4) $pK_a = 6$. 5) Dismutation de MoO_2 en Mo et MoO_4^{2-} . 6) Médiamutation de $HMoO_4^-$ et Mo en MoO_2 . **4** 1) Dans l'ordre : 0, -I, +V. 2) $6 Br_2 + 6 H_2O = 2 BrO_3^- + 10 Br^- + 12 H^+$. 3) $C_{tr} = 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$. 4) $E = 1,452 - 0,072 pH$ et $E = E_3^\circ - 0,06 pH$. 5) $E_3^\circ = 1,41 V$. 6) $E = 1,67 - 0,06 pH$. 7) $H_2O_2 + 2 Br^- + 2 H^+ = Br_2 + 2 H_2O$. 8) cf. correction. **5** 1) Dans l'ordre : 0, +IV, +II, +II, +VII, +VI. 2) $pH = 8,65$. 3) $pK_a = 4,8$. 4) $E_4^\circ = 1,24 V$. 6) $4 MnO_4^- + 12 H^+ + 5 CH_3CH_2OH = 4 Mn^{2+} + 11 CH_3COOH + 11 H_2O$. 7) $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4 H_2O + 5 Fe^{3+}$. 8) Réaction lente. 9) $n_2 = 18,75 \cdot 10^{-3} mol$ et $C_1 = 3,75 mol \cdot L^{-1}$. **6** 1) Dans l'ordre : 0, +I, +II, +I, +II. 2) Pas de zone de prédominance pour tout pH . 3) $E_{fr} = 0,28 V$, $pH_{fr} = 3$ et pentes de $\pm 0,06 V$ par unité de pH .