

DIAGRAMMES E-pH - exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Diagramme potentiel-pH du soufre

• Tracer le diagramme potentiel-pH (partiel) du soufre, à la concentration $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, limité aux nombres d'oxydation (-II) et (0).

Données : $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = \text{pK}_1 = 7$; $\text{pK}_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = \text{pK}_2 = 15$; $E^0(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0,14 \text{ V}$.

II. Diagramme potentiel-pH du mercure

a) Tracer le diagramme potentiel-pH (partiel) du mercure, à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, limité aux nombres d'oxydation (0), (I) et (II).

♦ indication : en milieu basique, il se forme non pas un précipité d'hydroxyde $\text{Hg}(\text{OH})_2$ mais un précipité d'oxyde HgO ("version déshydratée" de l'hydroxyde).

b) En milieu basique, l'ion Hg_2^{2+} se dismute ; quelle est la constante d'équilibre de la réaction de dismutation ?

Données : $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$; $E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,76 \text{ V}$; $\text{pK}_s(\text{HgO}) = 25,3$.

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

III. Diagramme potentiel-pH du manganèse

a) Tracer le diagramme potentiel-pH du manganèse, à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

♦ indication : en milieu basique, il se forme le précipité d'hydroxyde $\text{Mn}(\text{OH})_2$; par contre : d'une part il se forme non pas un précipité d'hydroxyde $\text{Mn}(\text{OH})_4$ mais un précipité d'oxyde MnO_2 ("version déshydratée" de l'hydroxyde), d'autre part le produit de solubilité correspondant est tel que ce précipité apparaît dès les pH acides.

b) Calculer la limite qu'on peut déduire pour $\text{pK}_s(\text{MnO}_2)$ compte tenu du fait que ce précipité apparaît dès les pH acides (c'est-à-dire que la limite d'apparition théorique serait forcément à $\text{pH} < 0$).

Données : $E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$; $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,24 \text{ V}$;
 $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$; $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ V}$;
 $\text{pK}_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 13$.