

## 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  $C = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, limité aux nombres d'oxydation (-II) et (0).

Données :  $pK_a(H_2S/HS^-) = pK_1 = 7$  ;  $pK_a(HS^-/S^{2-}) = pK_2 = 15$  ;  $E^0(S/H_2S) = 0,14$  V.

#### II. Diagramme potentiel-pH du mercure

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

◊ indication : en milieu basique, il se forme non pas un précipité d'hydroxyde  $Hg(OH)_2$  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 :  $E^0(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91$  V ;  $E^0(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,76$  V ;  $pK_s(HgO) = 25,3$ .

### B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

#### III. Diagramme potentiel-pH du manganèse

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

◊ indication : en milieu basique, il se forme le précipité d'hydroxyde  $Mn(OH)_2$  ; par contre : d'une part il se forme non pas un précipité d'hydroxyde  $Mn(OH)_4$  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  $pK_s(MnO_2)$  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  $pH < 0$ ).

Données :  $E^0(Mn^{2+}/Mn) = -1,18$  V ;  $E^0(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,24$  V ;  
 $E^0(MnO_4^-/MnO_2) = 1,70$  V ;  $E^0(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) = 0,56$  V ;  
 $pK_s(Mn(OH)_2) = 13$ .