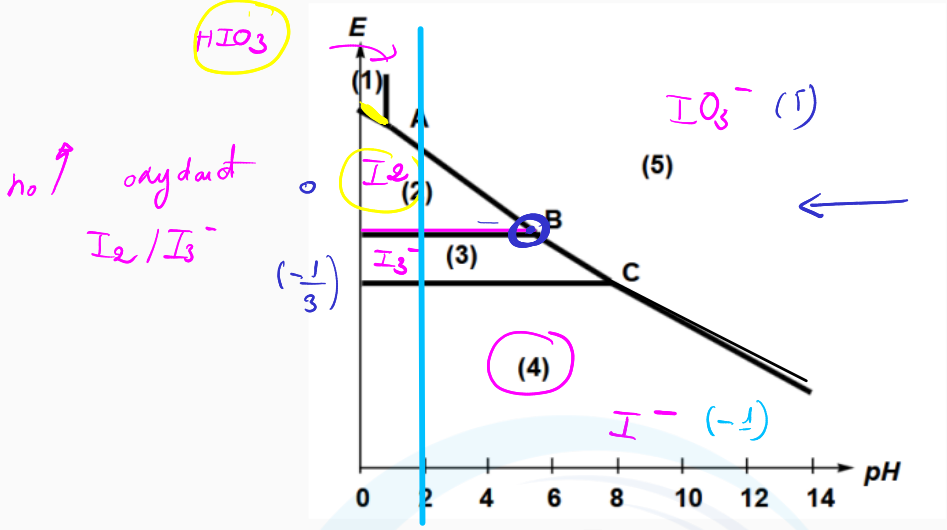
Diagramme potentiel-pH de l'iode à 298 K (Concours Communs Polytechniques)

Les espèces chimiques prises en compte pour la construction du diagramme *E-pH* de l'iode sont les suivantes :

$$I_{2(aq)},\ I^-,\ I_3^-(aq),\ IO_3^-(aq) \text{ et } HIO_3(aq).$$

L'allure du diagramme *E-pH* de l'iode est représentée ci-dessous :



Convention de tracé du diagramme *E-pH* :À la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. On note C la concentration totale en élément iode dissous : $C = 1,0 \times 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 Estimer la valeur de *pH* d'une solution aqueuse d'acide iodique HIO_3 de concentration molaire $C = 1,0 \times 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Justifier vos hypothèses pour ce calcul.

2 Attribuer chacun des domaines du diagramme *E-pH* à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.

3 Établir l'équation de la droite frontière du couple redox $I_{2(aq)}/I_3^-(aq)$. Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière du couple redox $HIO_3(aq)/I_{2(aq)}$.

4 Écrire l'équation de la réaction ayant lieu au point B. Comment se nomme ce type de réaction ? Dans un litre d'eau, on introduit 1,0 mmol d'ions iodure I^-, 1,0 mmol d'ions iodate IO_3^- et 1,0 mmol d'hydroxyde de sodium.

5 Calculer la valeur du pH de cette solution aqueuse ainsi que la valeur du potentiel d'équilibre de la solution.
On acidifie progressivement le mélange précédent jusqu'à obtenir un *pH* final égal à 2.

6 Écrire l'équation de la réaction ayant lieu. On admet que seul I_2 se forme dans ces conditions. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

La constante d'acidité du couple HIO_3/IO_3^- est donnée par :

$$K_a = 10^{-0,8}.$$

Les couples redox et leurs potentiels standards sont les suivants :

Couple redox	$H^+/H_2(g)$	I_3^-/I^-	$I_2(aq)/I^-$	$I_2(aq)/I_3^-$	IO_3^-/I^-	$IO_3^-/I_2(aq)$
E° (en volt)	0	0,5	0,6	0,8	1,1	1,2

ex1 :

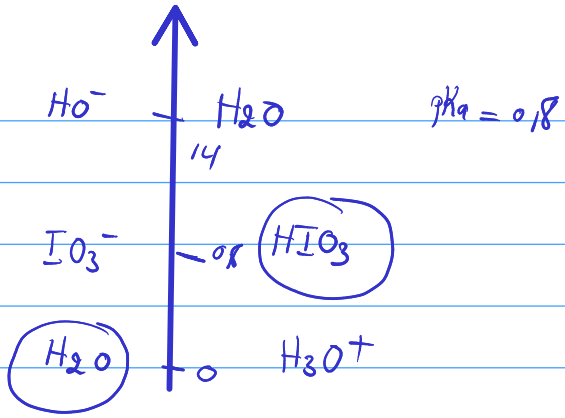
*on neglige l'autoprotolyse de l'eau.

$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + H_3O^+$

$C_0 \quad - \quad 0 \quad 0$

$C_0 - \xi \quad - \quad \xi \quad \xi$

$K_a = \frac{\xi^2}{C_0 - \xi} \Rightarrow$ equation de deuxième degré



$K_A C_0 - K_A \xi = \xi^2$

$\xi = 9,43 \times 10^{-3}$ mol/L

$pH = 2 = -\log \xi = -\log 9,43 \times 10^{-3}$

$pH < 6,5 \Rightarrow$ hypothèse est vérifiée.

$I \rightleftharpoons I$

$Cl_2 ; O_2, Br_2$

(2) : I_2 : $n_0 = 0$

I^- $\quad n_0 = -I$

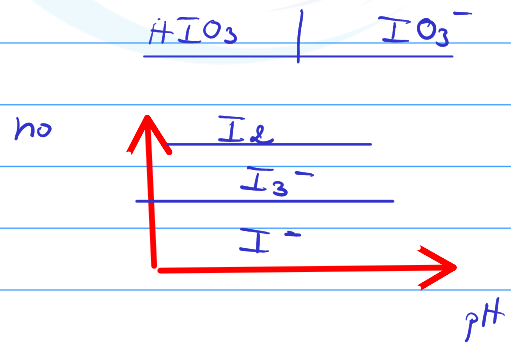
I_3^- $\quad -1 = x \times 3 \Rightarrow n_0 = \frac{-I}{3}$

c'est un couple Acido-Base

IO_3^- $\quad -1 = x + 3 \times (-2)$

$x = -1 + 6 = 5 \Rightarrow n_0(I) = +V$

HIO_3 $\quad 0 = 1 + x - 3 \times 2 \Rightarrow x = 5 \quad n_0(I) = +V$



(3) I_2 / I_3^- $\quad 3I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I_3^-$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2}$

à la frontière $[I_2] = [I_3^-]$

$\boxed{C = 2 \times [I_2] + 3 \times [I_3^-] = C}$

$C = 2[I_2] + 3[I_2] = 5[I_2] = 5[I_3^-]$

$[I_2] = \frac{C}{5} = [I_3^-]$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{\left(\frac{C}{1}\right)^3}{\left(\frac{C}{5}\right)^2} = E^\circ + 0,03 \log \frac{C}{5}$$

AN $E = 0,8 + 0,03 \log \frac{10^{-2}}{5} = 0,72\,V$

HIO_3 / I_2

$2HIO_3 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{10} \log \frac{(HIO_3)^2 \cdot h^{10}}{(I_2)}$$

$$E = \underbrace{E^\circ + \frac{0,06}{10} \log \frac{HIO^2}{I_2}}_{\text{te}} - \underbrace{\frac{0,06}{10} \times 10\ pH}_{\text{pente}} \qquad E = f(pH)$$

$-0,06$ E / unité de pH.

I_2 / I_3^- $\qquad$ IO_3^- / I_2

$(3I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I_3^-) \times 5 \qquad 1 \times (2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O)$

$16I_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 10I_3^- + 2IO_3^- + 12H^+$

$8I_2 + 6H_2O \rightarrow 5I_3^- + IO_3^- + 6H^+$

réduction

oxydation $\qquad$ dismutation.

par HO^- $\qquad pH = 14 + \log [HO^-] = 14 + \log 10^{-3}$

$pH = 11$

$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-]}$$

$E = E^\circ - 0,06 \times pH$ AN.

$E = 1,1 - 0,06 \times 11 = 0,44\,V$

I_2 / I^- $\qquad$ IO_3^- / I_2

$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-) \times 5$ $\qquad$ $1\times(2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O)$

$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$

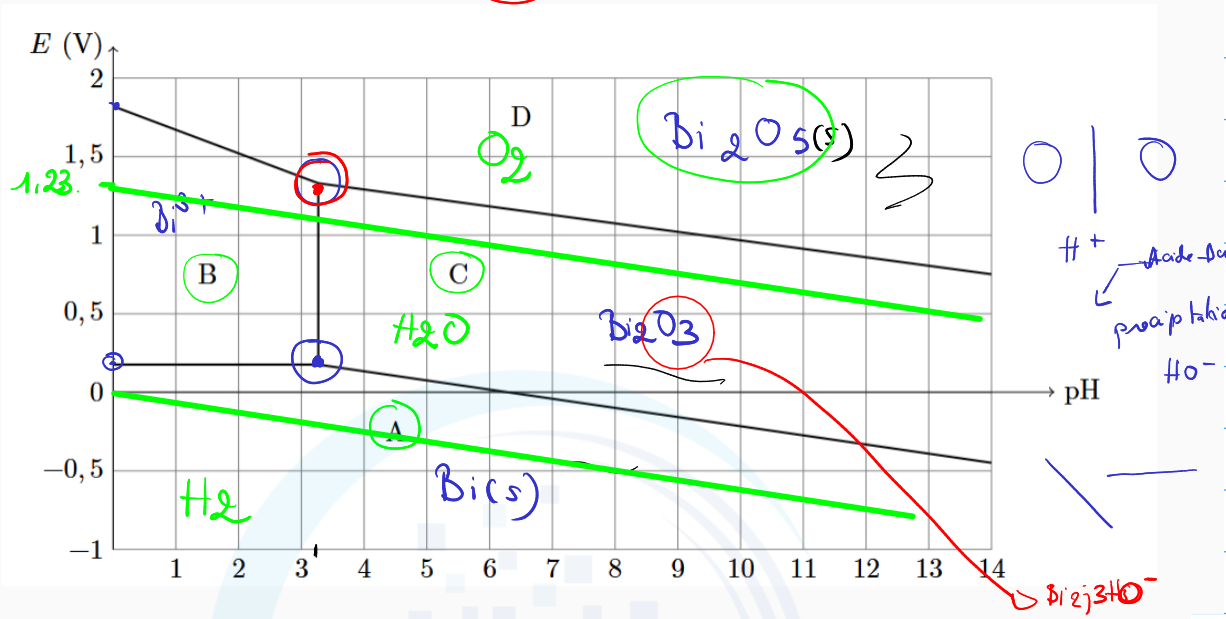
médiamutation

$K = 10^{\frac{5}{0,06}(E^\circ_{IO_3^-/I_2} - E^\circ_{I_2/I^-})}$

$K = 10^{50}$ quasi totale.

Diagramme potentiel-pH du bismuth (Concours Centrale-Supélec)

Le diagramme simplifié du bismuth est tracé à $T = 298\,\text{K}$, en prenant sur les frontières et pour les espèces concernées, la concentration des espèces dissoutes égale à $C_0 = 0,01\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en ne considérant que les espèces suivantes : $Bi(s)$, $Bi_2O_5(s)$, $Bi_2O_3(s)$ et $Bi^{3+}(aq)$. Le point d'intersection des domaines A, B, C a pour abscisse $3,37$ et pour ordonnée $0,175\,\text{V}$ et celui des domaines B, C, D a pour ordonnée $1,33\,\text{V}$. La frontière B/D a pour ordonnée $1,82\,\text{V}$ à $\text{pH} = 0$.



1 Donner le nombre d'oxydation de l'élément bismuth dans chacune des espèces envisagées.

2 Identifier les espèces A et D sur le diagramme. On justifiera la réponse.

3 L'oxyde $Bi_2O_3(s)$ se dissout dans l'eau selon la réaction :

$$Bi_2O_3(s) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Bi^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

À l'aide du diagramme, calculer la constante de l'équilibre de dissociation K_s de $Bi_2O_3(s)$. Établir les domaines de chaque espèce puis identifier B et C.

4 À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple $Bi^{3+}(aq)/Bi(s)$.

5 Écrire l'équation de la demi-réaction électronique entre les espèces C et A. Établir l'équation de la frontière entre ces deux espèces.

6 À l'aide du diagramme déterminer le potentiel standard du couple $Bi_2O_5(s)/Bi^{3+}(aq)$, écrire la demi-équation entre ces deux espèces puis établir l'équation de la frontière.

7 Écrire la demi-réaction entre les espèces C et D. Établir l'équation de la frontière entre ces deux espèces.

8 Préciser pour chacun des domaines A, B, C et D s'il s'agit d'un domaine d'existence et dans le cas contraire, préciser la signification de l'appartenance à ce domaine.

9 L'eau intervient dans deux couples rédox. Écrire la demi-réaction électronique associée à chaque couple puis établir l'équation correspondant à sa frontière. Tracer sommairement ces deux courbes du diagramme potentiel-pH de l'eau et indiquer les domaines associés à chacune des espèces intervenant dans les deux couples de l'eau. La pression partielle de toutes les espèces gazeuses sera prise égale à 1 bar. On prendra $E°(H^+(aq)/H_2(g)) = 0,00\,\text{V}$ et $E°(O_2(g)/H_2O(l)) = 1,23\,\text{V}$.

10 En utilisant le diagramme potentiel-pH du bismuth superposé à celui de l'eau, discuter de la stabilité du bismuth dans l'eau.

Q2 : ① $Bi_{(s)}$: $n_O = 0$

Bi_2O_3 : $2x - 5 \times 2 = 0$

$x = V$

Bi_2O_3 $\quad 2x - 6 = 0$

$x = III$

Bi^{3+} $\quad n_O = +III$

② : $K_S = \dfrac{(Bi^{3+})^2}{(H^+)^6} = \dfrac{(0,01)^2}{(10^{-3,37})^6} = 10^{16}$

Lorsque. $K_S > 10^{16}$

$(Bi^{3+})^2 > (H^+)^6$

$-2 \log Bi^{3+} < -\log H^+ 6$ $\quad$ pH ↓ faibles.

③ $Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi_{(s)}$ $\quad E = E^\circ_{Bi^{3+}/Bi} + \dfrac{0,06}{3} \log (Bi^{3+}) = 0,17$

$E^\circ = 0,17 - \dfrac{0,06}{3} \log 0,01 = \boxed{0,21}$

④ Bi_2O_3 / Bi $\quad Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Bi + 3H_2O$

$E = E^\circ + \dfrac{0,06}{6} \log \dfrac{1}{h^6}$

$E = E^\circ - 0,06\, pH$

$E = 0,37 - 0,06\, pH$.

⑦ : $Bi_2O_{5(s)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Bi_2O_{3(s)} + 2H_2O$

$E = E^\circ + \dfrac{0,06}{4} \log h^4 = E^\circ - 0,06\, pH$

E° par continuité $\quad pH = 3,37 \quad E = 1,33$

$1,33 = E^\circ - 0,06 \times 3,37$

$$E^\circ = 1{,}33 + 0{,}06 \times 3{,}37 = 1{,}53\,V$$

$$E = 1{,}53 - 0{,}06\,pH$$

(1) H^+/H_2 $\quad H^+ + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$ $\quad E_1 = -0{,}06\,pH$

O_2/H_2O $\quad O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $\quad E_2 = 1{,}23 - 0{,}06\,pH$

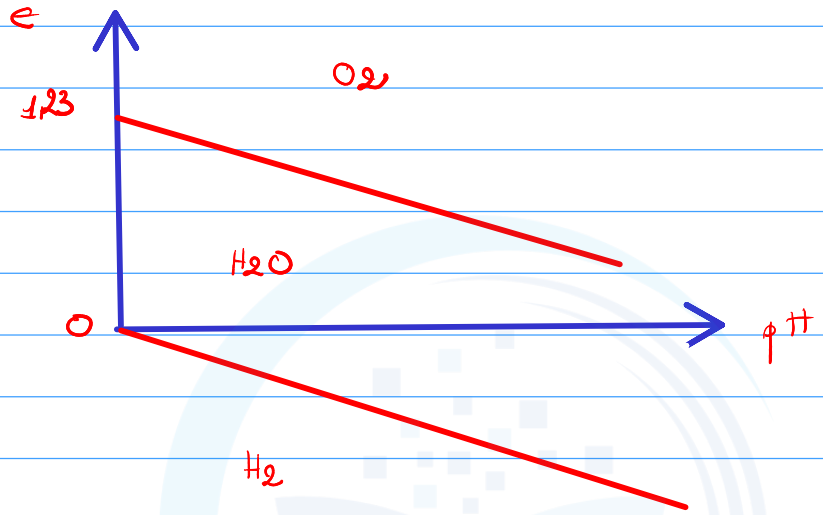
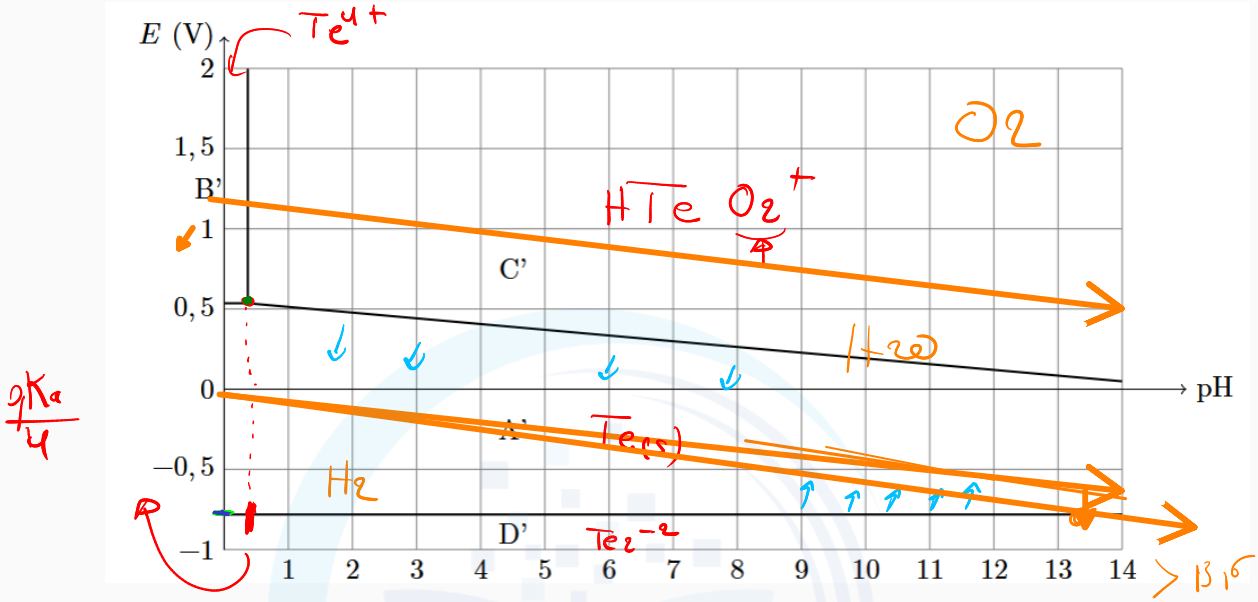


Diagramme potentiel-pH du tellure (Concours Centrale-Supélec)

On étudie le diagramme simplifié du tellure faisant intervenir les espèces $\mathrm{Te}(s)$, $\mathrm{Te_2^{2-}}(aq)$, $\mathrm{Te^{4+}}(aq)$ et $\mathrm{HTeO_2^+}(aq)$ tracé pour la température $T = 298\,\mathrm{K}$, en prenant sur les frontières, et pour les espèces concernées, la concentration de toutes les espèces dissoutes égale à $C = 0,01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
Le point d'intersection des frontières des domaines A', B', C' a pour abscisse 0,37 et pour ordonnée 0,537 V. L'ion $\mathrm{Te^{4+}}(aq)$ appartient au couple acide-base $\mathrm{Te^{4+}}(aq)/\mathrm{HTeO_2^+}(aq)$ de constante K_a. La frontière entre les domaines A' et D', à pH = 0, a pour ordonnée $-0,780\,\mathrm{V}$.



11 Donner le nombre d'oxydation de l'élément tellure dans chacune des espèces envisagées.

12 Écrire l'équation de la réaction d'équilibre acido-basique associée au couple $\mathrm{Te^{4+}/HTeO_2^+}$. Établir l'espèce prédominante de ce couple en fonction des valeurs du pH. Représenter ces domaines sur un axe gradué en pH où l'on fera intervenir pK_a.

13 À partir du diagramme, déterminer la valeur de pK_a. Commenter sa valeur.

14 Identifier les espèces A', B', C', D' sur le diagramme. Préciser la signification de chacun de ces domaines.

15 l'aide du diagramme, déterminer la valeur du potentiel standard du couple B'/A' puis déterminer l'équation des frontières entre A' et B' puis A' et C'.

16 À partir du diagramme, déterminer la valeur du potentiel standard du couple A'/D'. Comment se déplace la frontière A'/D' lorsque la concentration de travail C_0 diminue ? De même, comment se déplace la frontière C'/A' lorsque la concentration de travail C_0 diminue ? Lorsque les deux frontières se coupent, que peut-on prévoir pour l'espèce A' au-delà du croisement de ces deux frontières ? Écrire l'équation chimique correspondante et nommer cette réaction. Conclure, dans les conditions du tracé de cette figure , quant à la stabilité de l'espèce A' pour $0 < \mathrm{pH} < 14$.

17 Étudier la stabilité du tellure dans l'eau.

Q3 : (11) TeO_2 $n_o = -II$

Te $n_o = 0$

Te^{4+} $n_o = +IV$

$HTeO_2^+$ $1 + x + 2\times(-2) = +1$

$x = +1 - 1 + 4 = 4$

$n_o = +IV$

(12) $Te^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons HTeO_2^+ + 3H^+$

$K_a = \dfrac{h^{+3} \cdot [HTeO_2^+]}{[Te^{4+}]}$ la frontière

(13) $K_a = h^3 \xrightarrow{-\log} pK_a = 3 \times pH$

$\dfrac{pK_a}{3} = pH$

Te^{4+} ——— $HTeO_2^+$

$\dfrac{pK_a}{3}$

$\dfrac{pK_a}{3} = 0,37 \hookrightarrow pK_a = 3 \times 0,37 = 1,1$ Acide fort.

$K_A \uparrow$ Acide fort

$pK_a \downarrow$

(15) : $0,537 = E^\circ_{Te^{4+}/Te} + \dfrac{0,06}{4} \log [Te^{4+}]$ (Te^{4+} | $Te_{(s)}$)

$E^\circ = 0,537 - \dfrac{0,06}{4} \log 0,01 = 0,567$ V.

C'/A' : $HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Te + 2H_2O$

$E = E^\circ + \dfrac{0,06}{4} \log \dfrac{[H^+]^3 \cdot [HTeO_2^+]}{\quad}$

$E = E^\circ - 0,045\, pH + \dfrac{0,06}{4} \log [HTeO_2^+]$

par continuité de pH E.

$pH = 0,37 \qquad \epsilon = 0,537$

$0,537 = \epsilon^\circ - 0,045 \times 0,37 + \frac{0,06}{4} \log 0,01$

$\epsilon^\circ = 0,554$

$\epsilon = 0,554 - 0,045\ pH$

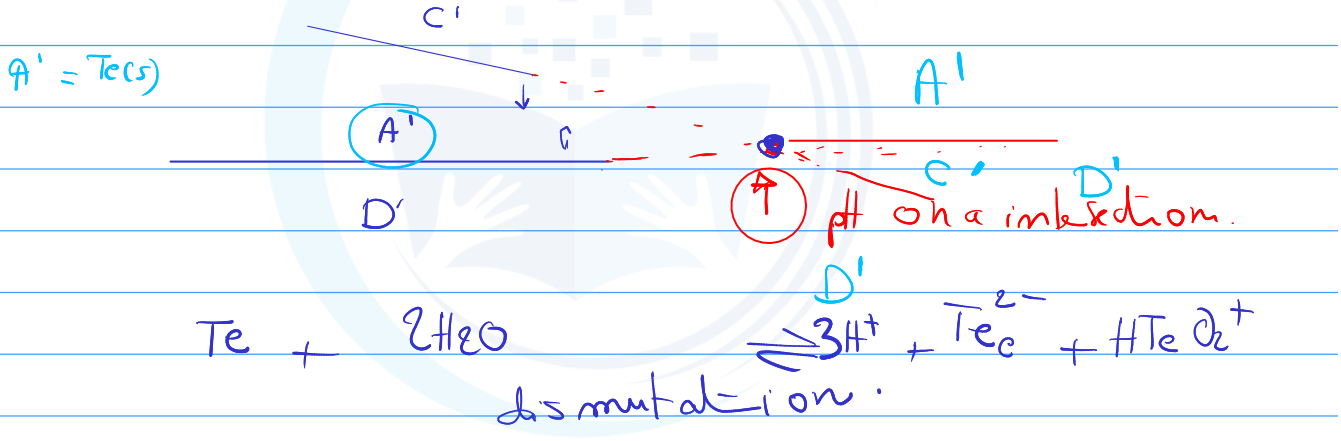
16

$2Te + 2e^- \rightleftharpoons Te_2^{2-}$

$\epsilon = \epsilon^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Te_2^{2-}]} = \epsilon^\circ - 0,03 \log [Te_2^{2-}]$

$\epsilon^\circ = \epsilon + 0,03 \log 0,01 = -0,780 + 0,06 \log 0,01$

$\epsilon^\circ = -0,840\ V$



$Te + 2H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + Te_C^{2-} + HTeO_2^+$

dismutation.

l'eau de Javel (Banque PT)

On donne en annexe 1 le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à 0,10 mol.L^{-1}. Les seules espèces à considérer sont HClO, ClO^-, Cl^- et Cl_2 en solution aqueuse.

Données à 298 K et à pH = 0 :

$E°_1(Cl_{2(aq)}/Cl^-_{(aq)}) = 1,4$ V ; $E°_2(HClO_{(aq)}/Cl_{2(aq)}) = 1,6$ V.

$\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,06\ V$

Q1. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.

Q2. On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre pH_A et pH_B ? Ecrire une équation pour la réaction correspondante.

Q3. Donner la pente de la droite (AB).

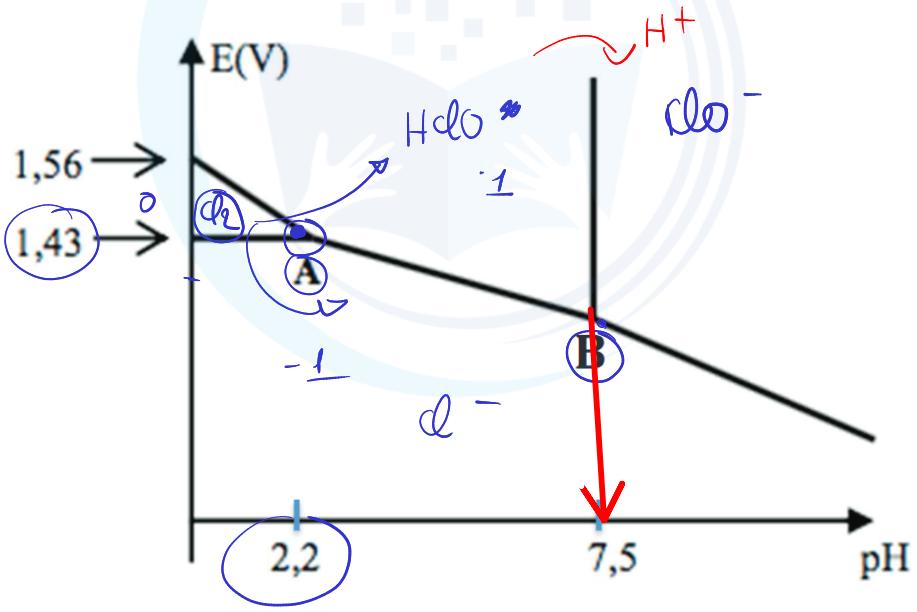
Q4. Déterminer le pKa du couple $HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}$.

Q5. Déterminer le potentiel standard $E°_3$ du couple $HClO_{(aq)}/Cl^-_{(aq)}$.

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre du dichlore et de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

Q6. Ecrire une réaction de formation de l'eau de Javel.

Q7. Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Quel est le gaz toxique qui se dégage ? Que pouvez-vous en conclure ?



$Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Cl^- + HClO + 2H_3O^+$

dismutation.

(3) $HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HClO]\,h}{[Cl^-]}$

$E = E^\circ - 0,03\,pH$.

$0,03\,V$ / unité de pH

(4) $HClO \rightleftharpoons ClO^- + H^+$

$K_a = \frac{[ClO^-]\,h}{[HClO]}$ or $K_a = [H^+]$

$pH = pK_a$.

$pK_a = 7,5$ donc $K_a = 10^{-7,5}$.

(5) $HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{h \cdot [HClO]}{[Cl^-]}$

$E = E^\circ - 0,03\,pH$

A $\begin{cases} pH = 2,2 \\ E = 1,43\,V \end{cases}$

$\Rightarrow 1,43 = E^\circ - 0,03 \times 2,2$

$E^\circ = 1,42 - 0,03 \times 2,2$

$E^\circ = 1,5\,V$

$E = 1,5 - 0,03\,pH$