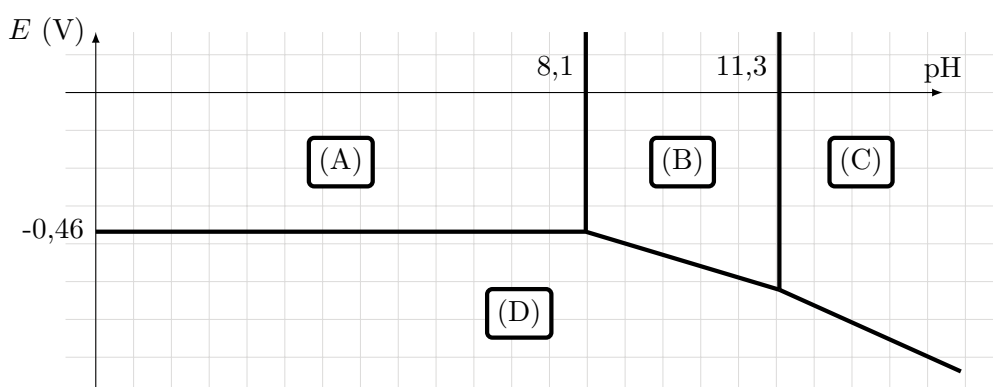


26 Équilibres d'oxydo-réduction & diagrammes E-pH

26.1 Problèmes de khôlle

26.1.1 Diagramme E-pH du cadmium

On donne ci-dessous le diagramme E-pH du cadmium Cd construit avec une concentration en espèces dissoutes égale à $C_{tr} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces en présence sont $\text{Cd}_{(s)}$, $\text{Cd}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ et HCdO_2^- (aq).



1. Associer les lettres A, B, C et D dans le diagramme à chacune des espèces données.
2. Établir la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd})$.
3. Établir la valeur du produit de solubilité pK_s de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ainsi que la constante d'équilibre de la réaction de formation de HCdO_2^- à partir de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en milieu basique.
4. Établir l'équation de la frontière entre les espèces Cd et $\text{Cd}(\text{OH})_2$.
5. Superposer à ce diagramme celui des couples de l'eau. En déduire la stabilité des diverses espèces du cadmium en solution aqueuse.

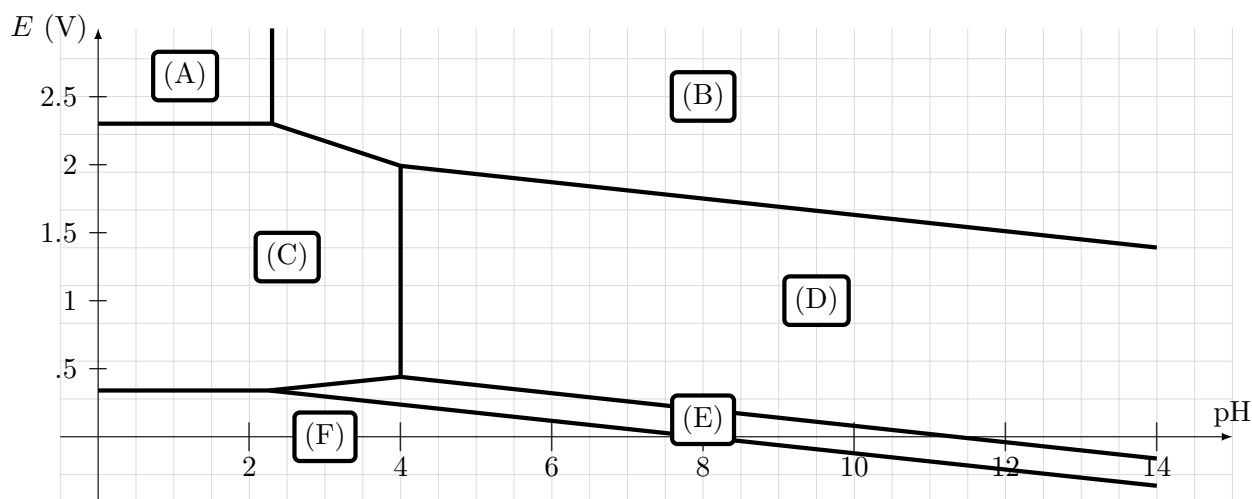
Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

Banque PT

26.1.2 Diagramme E-pH du cuivre

On donne ci-dessous le diagramme E-pH du cuivre construit avec une concentration de travail $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces en présence sont $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$, Cu^{2+} , Cu^{3+} et $\text{Cu}_2\text{O}_3_{(s)}$.



1. Placer chacune des espèces et préciser s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.
2. Calculez les pentes des frontières relatives aux espèces Cu^{2+} et Cu^{3+} .
3. On donne $\text{p}K_s = -8$ pour $\text{CuO}_{(s)}$. Justifier la valeur du pH de frontière.
4. Quelle réaction a lieu lorsqu'on place Cu^{3+} dans l'eau à $\text{pH} = 0$. Cette réaction n'a pas lieu à basse température. Pourquoi ?

Banque PT

26.1.3 Éthylotest

Lorsque nous consommons de l'alcool, ce dernier se retrouve sous la forme $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ dans notre sang et dans l'air expiré. La concentration dans l'air expiré est 2100 fois inférieure à celle dans le sang. Un éthylotest est composé d'une poche d'air et d'un tube contenant des cristaux $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de couleur jaune ; en présence d'alcool, on observe l'apparition d'une couleur verte.

1. Écrivez l'équation de la réaction chimique responsable du changement de couleur.
2. Calculez sa constante de réaction. Commentez.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V}.$$

Banque PT

26.1.4 Manganèse

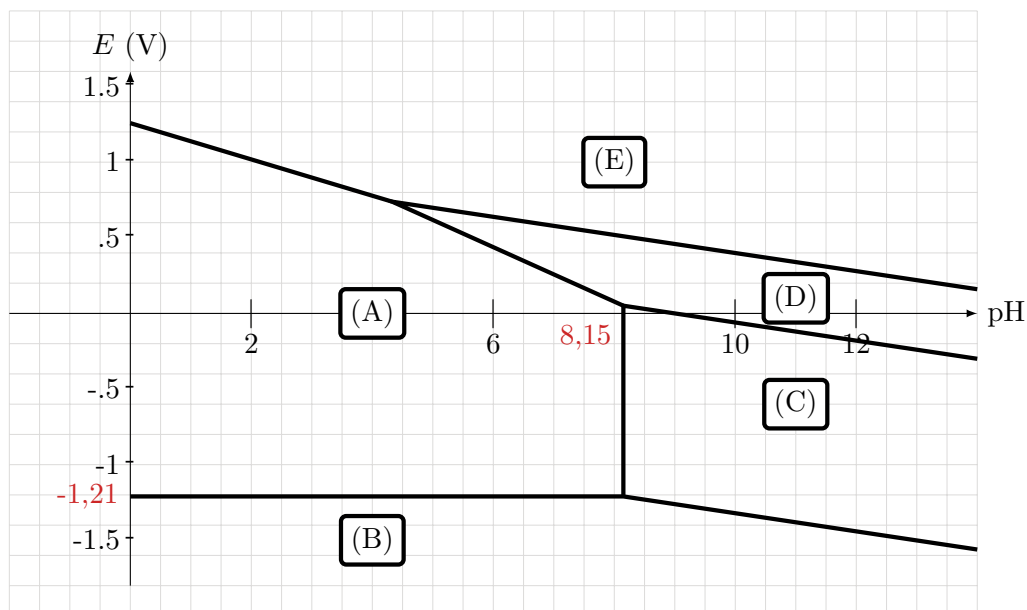
Le numéro atomique du manganèse est 25. Le diagramme E-pH fourni a été tracé avec comme convention une concentration pour chaque espèce dissoute égale à $c_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Donner la configuration électronique de cet élément. À quelle famille appartient-il ?
2. Pourquoi l'espèce chimique MnO_4^- correspond à l'un des états les plus stables du manganèse électroniquement ?
3. Attribuer chaque domaine du diagramme à une des espèces suivantes : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{MnO}_{2(s)}$, $\text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}$.
4. En s'appuyant sur la frontière entre $\text{Mn}_{(s)}$ et $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$, retrouver la concentration de tracé.
5. Calculer le produit de solubilité de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$.

6. Que se passe-t-il si l'on ajoute quelques gouttes d'acide dans une solution contenant du $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$?

Données :

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$$



Banque PT