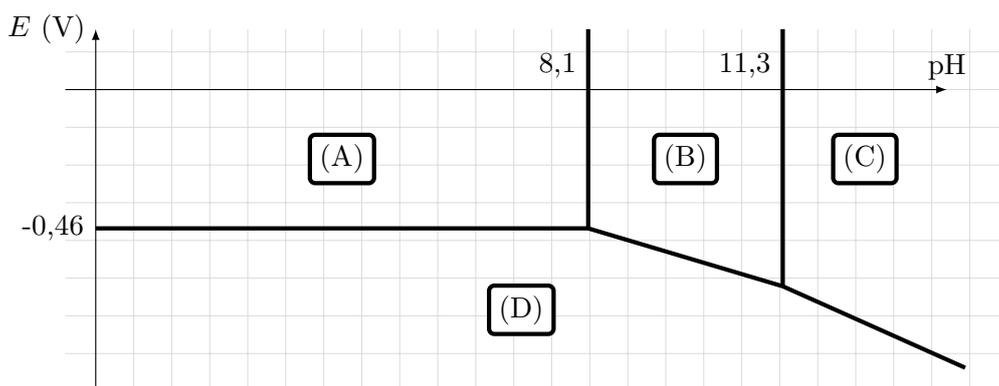


## 26 Équilibres d'oxydo-réduction & diagrammes E-pH

### 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  $\text{HCdO}_2^-$  (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  $\text{HCdO}_2^-$  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.

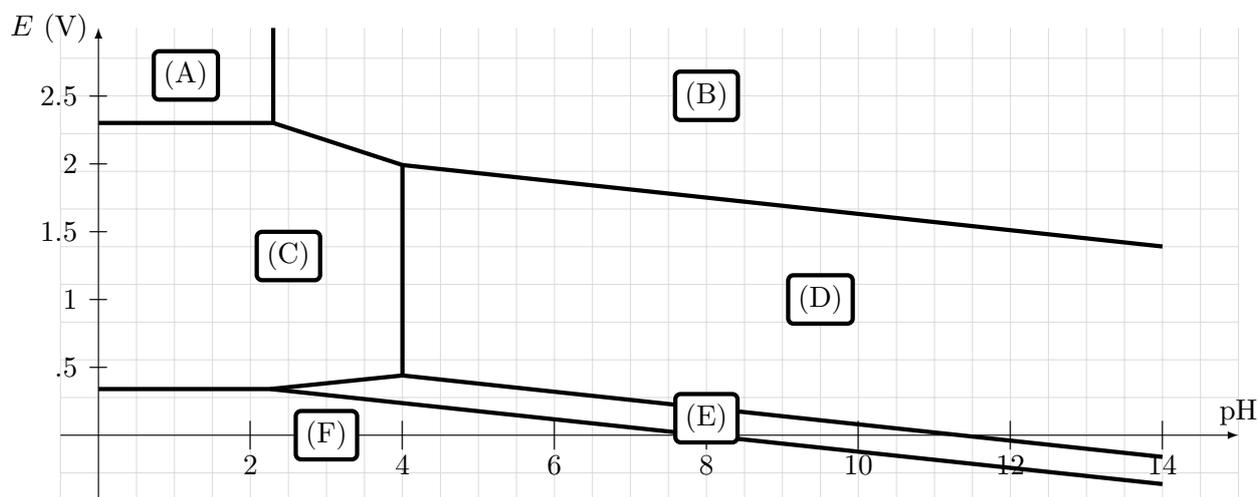
Données à 298 K :

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

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  $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ ,  $\text{CuO}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$ .
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  $\text{Cu}^{3+}$  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

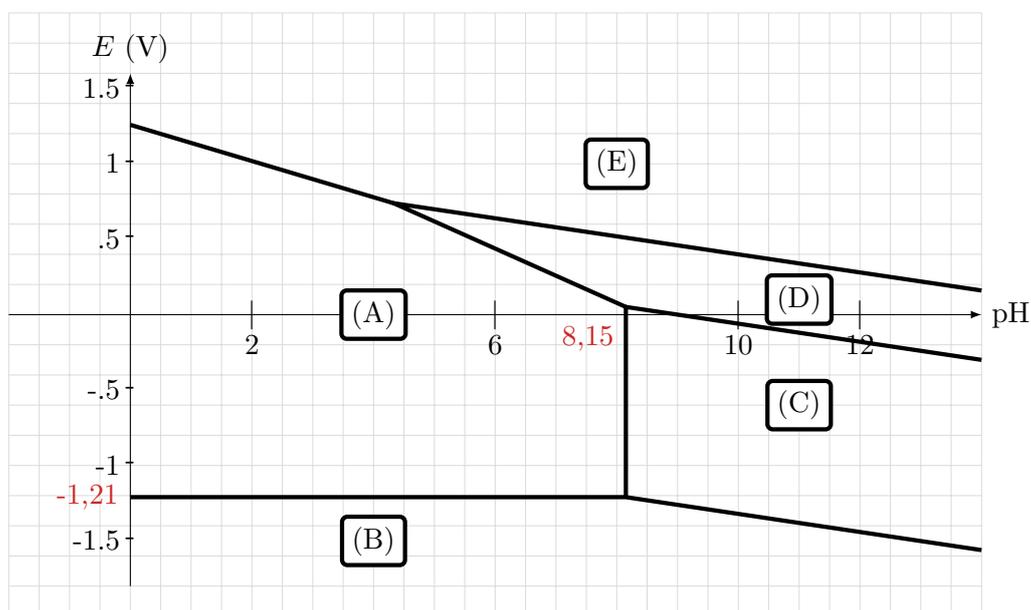
Le numéro atomique du manganèse est 25. Le diagramme E-pH fourni a été tracé avec comme convention une concentration pour chaque espèce dissoute égale à  $c_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Donner la configuration électronique de cet élément. À quelle famille appartient-il ?
2. Pourquoi l'espèce chimique  $\text{MnO}_4^-$  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