

Electrochimie des solutions

série 3

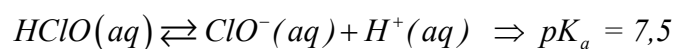
Exercice n°1

Soit le diagramme de Pourbaix du chlore. Les espèces listées dans le tableau suivant sont à 10^{-2} M et les solutions sont considérées comme diluées.

Espèce considérée	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{ClO}^-(\text{aq})$	$\text{HClO}(\text{aq})$
n.o.	Cl = -1	Cl = 0	Cl = +1	Cl = +1

Le pKa du couple $\text{HClO}(\text{aq}) / \text{ClO}^-(\text{aq})$ vaut 7,5.

Les équations à considérer sont les suivantes :



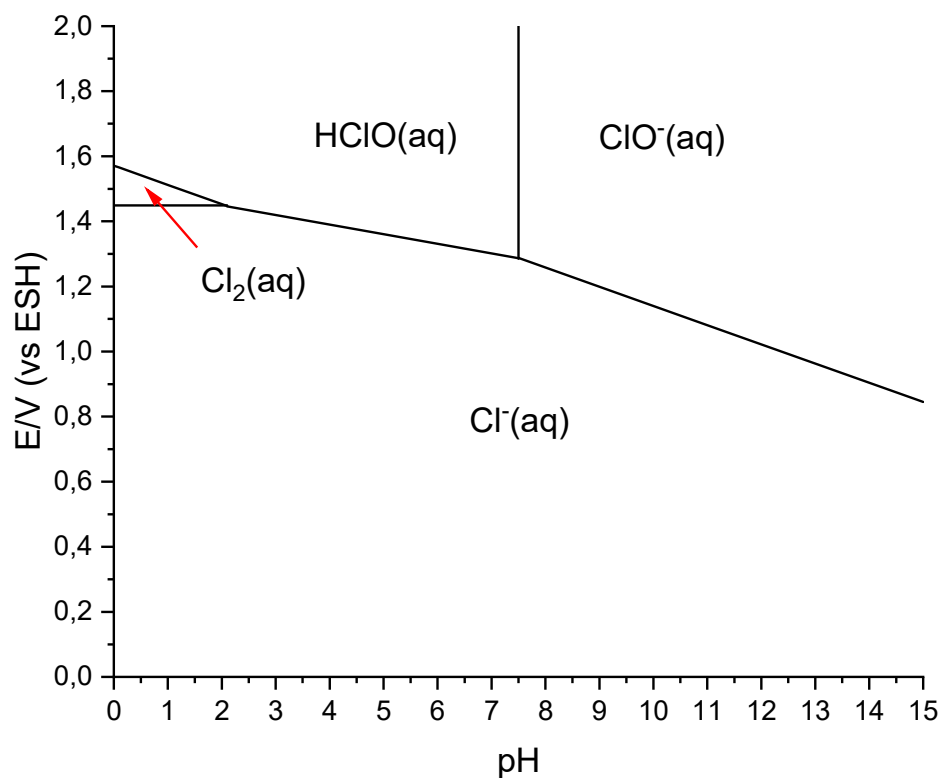
$$E_{eq(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1,449 \text{ V}$$

$$E_{eq(\text{HClO}/\text{Cl}_2)} = 1,571 - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_{eq(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 + 0,0295 \log \left(\frac{[\text{HClO}(\text{aq})]}{[\text{Cl}^-(\text{aq})]} \right) - 0,0295 \text{ pH}$$

$$E_{eq(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = 1,73 - 0,059 \text{ pH}$$

A l'aide de ces équations et du diagramme de Pourbaix suivant, déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{HClO} / \text{Cl}^-$.



Exercice n°2

Tracer le diagramme de Pourbaix de H_2O_2 . H_2O_2 est un liquide miscible à l'eau en toute proportion et est considéré comme un soluté. Les espèces à considérer sont : H_2O_2 (aq), HO_2^- (aq), $O_2(g)$ et $H_2O(l)$. Les solutés seront considérés à 10^{-2} M et les gaz à $P = 1$ Bar. Les données sont les suivantes :

$$E_{H_2O_2/H_2O}^0 = 1,763 \text{ V (vs ESH)} ; \quad E_{O_2/H_2O}^0 = 1,229 \text{ V (vs ESH)} ;$$

$$E_{O_2/H_2O_2}^0 = 0,690 \text{ V (vs ESH)} ; \quad E_{HO_2^-/H_2O}^0 = ? ; \quad E_{O_2/HO_2^-}^0 = ? ; \quad pK_a(H_2O_2) = 11,6$$

H_2O_2 est-il stable ?

Exercice n°3

Tracer le diagramme de Pourbaix de Fe. Les espèces à considérer sont : Fe(s), Fe²⁺(aq), Fe³⁺(aq), Fe(OH)₂(s), Fe(OH)₃(s). Les solutés seront considérés à 10⁻² M. Les données sont les suivantes :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,770 \text{ V (vs ESH)} ; \quad E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ V (vs ESH)} ; \quad pK_s(Fe(OH)_2) = 15,1 ; \\ pK_s(Fe(OH)_3) = 38,0$$

En superposant au diagramme de Pourbaix du fer celui de l'eau, répondre aux questions suivantes.

Le fer est-il stable dans l'eau ?

Quelles sont les composés du fer observable à pH acide et à pH basique ?