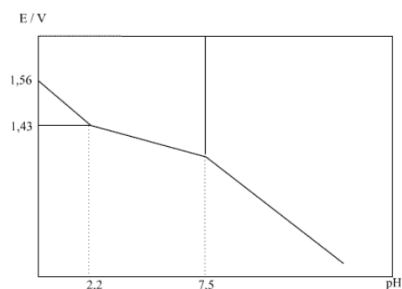


## Application directe du cours

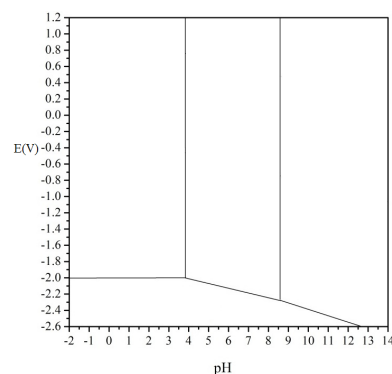
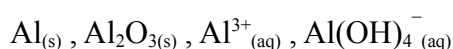
### Exercice 1 Diagramme du Chlore

En justifiant, placer sur le diagramme les espèces suivantes :



### Exercice 2 Diagramme de l'Aluminium

Placer sur le diagramme les espèces suivantes :



### Exercice 3 Frontières horizontales

Déterminer la position des frontières suivantes (on prendra  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P_0 = 10^{-3} \text{ bar}$ ) :

- |  |   |
|--|---|
| 1 ) entre $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ | $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ |
| 2 ) entre $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Fe}_{(s)}$       | $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$    |
| 3 ) entre $\text{Cl}_{2(g)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$         | $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,38 \text{ V}$       |

### Exercice 4 Frontières obliques

Déterminer la pente des frontières suivantes :

- 1 ) entre  $\text{Al}(\text{OH})_3_{(s)}$  et  $\text{Al}_{(s)}$
- 2 ) entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}$  et  $\text{Cr}^{2+}_{(aq)}$
- 3 ) entre  $\text{HCrO}_4^-_{(aq)}$  et  $\text{CrO}_2_{(s)}$

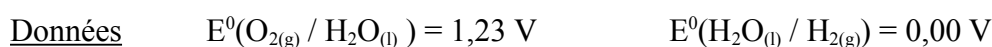
### Exercice 5 Frontières verticales

Déterminer le pH des frontières suivantes (on prendra une concentration de tracé  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

- 1 ) entre  $\text{HClO}_{(aq)}$  et  $\text{ClO}^-_{(aq)}$  ( $\text{pKa}(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3$ )
- 2 ) entre  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2_{(s)}$  ( $\text{pKs}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,3$ )
- 3\* ) entre  $\text{Zn}(\text{OH})_2_{(s)}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(aq)}$  (pour la réaction  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{HO}^-_{(aq)} = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(aq)}$ ,  $K_3 = 10^{15,3}$ )

### Exercice 6 Couples de l'eau

1 ) Déterminer l'équation des frontières pour les couples de l'eau (pression de tracé :  $P_0 = 1 \text{ bar}$ ).



2 ) Indiquer la position des trois espèces par rapport à ces frontières.

## C1 - Diagrammes potentiel-pH - TD

### Exercice 7 Dismutation du peroxyde d'hydrogène

Les solutions d'eau oxygénée, qui contiennent du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ , perdent de leur efficacité au cours du temps, en raison d'une réaction lente de dismutation.

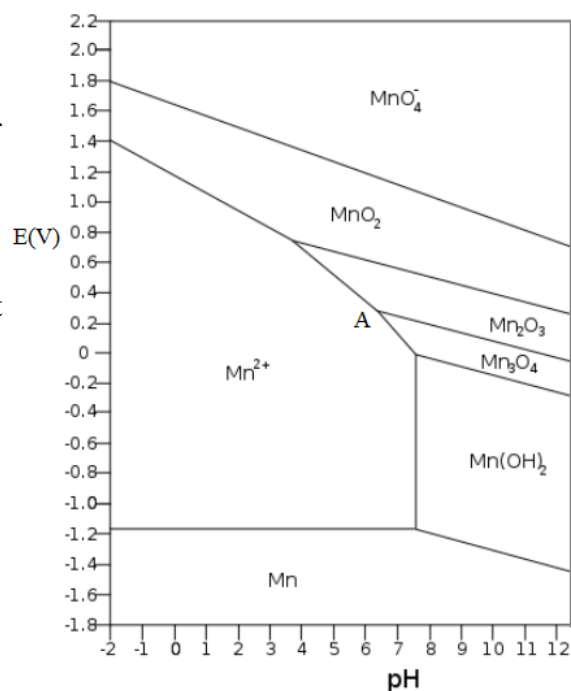
Les couples qui interviennent sont  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  ( $E^0_1 = 1,77 \text{ V}$ ) et  $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  ( $E^0_2 = 0,69 \text{ V}$ )

- 1 ) Ecrire l'équation-bilan de la dismutation de l'eau oxygénée.
- 2 ) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Commenter la valeur obtenue.
- 3 ) On conseille de conserver l'eau oxygénée dans un flacon opaque et à basse température. Quelle peut être l'influence de la lumière et de la température sur la réaction de dismutation ?

### Exercice 8 Repérage d'une dismutation

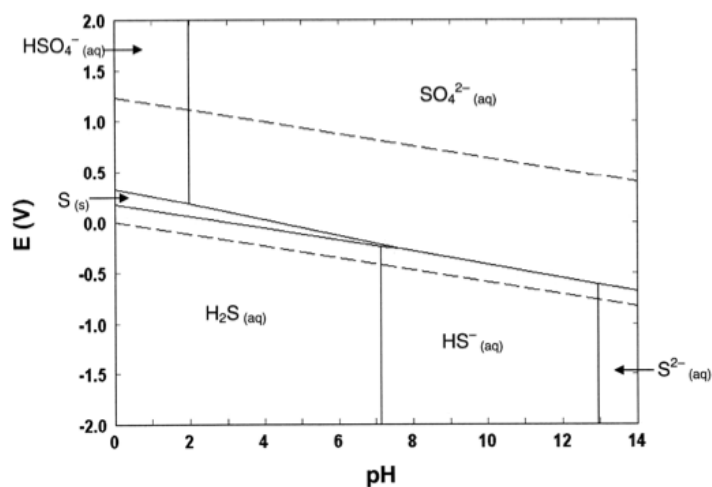
Le diagramme potentiel-pH du Manganèse (Mn) est fourni ci-contre.

- 1 ) Quelle est l'espèce qui se dismute à partir du point A ?
- 2 ) Ecrire l'équation-bilan de la réaction en milieu acide en précisant le degré d'oxydation des espèces mises en jeu.



### Exercice 9 Le soufre en solution

- 1 ) Ecrire l'équation-bilan de dismutation du soufre en milieu basique, pour un pH compris entre 8 et 13.
- 2 ) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit entre  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  et  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  en milieu acide. Quel est le nom donné à ce type de réaction ?

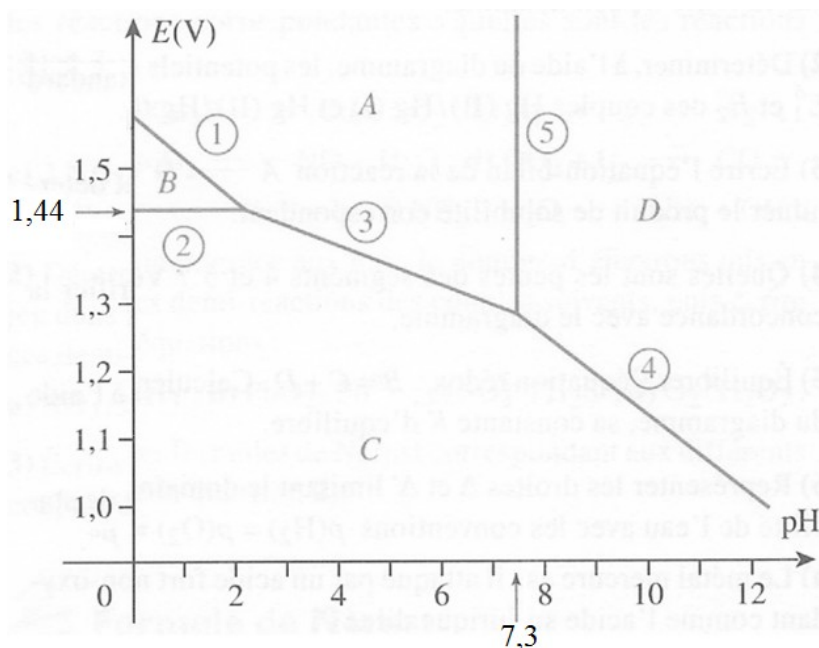


Travaux dirigés

**Exercice 10** Diagramme du chlore et eau de Javel

Le diagramme E-pH du chlore à 25°C est donné ci-dessous. Les frontières sont tracées pour une concentration des espèces dissoutes égales à  $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , et pour une pression partielle  $P_0 = 1 \text{ bar}$  pour les espèces gazeuses.

On ne considère que les quatre espèces chimiques suivantes : dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ , acide hypochloreux  $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ , ion hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  et ion chlorure  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ . Le dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  est un gaz toxique par inhalation.



- 1) En justifiant, identifier chacun des domaines repérés de A à D.
- 2) A partir du diagramme, déterminer :
  - le potentiel standard  $E^0$  du couple  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
  - le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$
- 3) Retrouver par le calcul la valeur de la pente de la frontière A/C.
- 4) Quel phénomène observe-t-on pour  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  lorsque  $\text{pH} > 2,1$  ? Etablir l'équation-bilan de cette réaction.

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Elle présente un pH supérieur à 8.



5) Il est fortement déconseillé d'acidifier l'eau de Javel (en l'associant avec un anticalcaire, par exemple) : justifier cette mise en garde en écrivant l'équation-bilan de la réaction qui se produit. Quel est le nom donné à ce type de réaction ?

L'eau de Javel ne peut pas être conservée très longtemps, car l'un des ions qu'elle contient n'est pas stable en solution aqueuse.

6) Retrouver l'équation de la droite frontière du couple  $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  ( $E^0 = 1,23 \text{ V}$ ) et représenter les domaines de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  sur le diagramme. En déduire l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans l'eau de Javel.

7) Peut-on prévoir la vitesse de cette réaction à l'aide du diagramme ?

**Exercice 11** Calcul d'un  $E^0$  inconnu à partir d'autres  $E^0$ ...

Déterminer les potentiels standards suivants :

- 1 )  $E^0(\text{Cu}^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})})$  (on donne  $E^0(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^0(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^+_{(\text{aq})}) = 0,16 \text{ V}$ )  
 2 )  $E^0(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})})$  (on donne  $E^0(\text{MnO}_2_{(\text{s})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = 1,23 \text{ V}$  et  $E^0(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{MnO}_2_{(\text{s})}) = 1,69 \text{ V}$ )

**Exercice 12** ... ou à partir d'un  $E^0$  et d'une autre constante

Déterminer les potentiels standards suivants :

- 1 )  $E^0(\text{Cu}(\text{OH})_2_{(\text{s})} / \text{Cu}_{(\text{s})})$  (on donne  $E^0(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$  et  $\text{pK}_s(\text{Cu}(\text{OH})_2_{(\text{s})}) = 18,7$ )  
 2 )  $E^0(\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} / \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})})$  (on donne  $E^0(\text{HCrO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}) = 1,38 \text{ V}$  et  $\text{pK}_a(\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$ )

**Exercice 13** Le Manganèse (Centrale-Supélec TSI 2002)

### **Partie II - Oxydoréduction en solution aqueuse**

Dans cette partie toutes les réactions étudiées le sont à  $25, 0^\circ \text{ C}$ . Le diagramme  $E = f(\text{pH})$  donné en annexe est relatif aux espèces suivantes :  $\text{Mn}_{(\text{s})}$  ;  $\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{MnO}_4^{2-}$  ;  $\text{MnO}_2_{(\text{s})}$  ;  $\text{MnO}_4^-$  ;  $\text{Mn}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$ . Il a été tracé pour une somme des concentrations des espèces dissoutes égales à  $C(\text{mol.L}^{-1})$ .

#### **II.A -**

En justifiant votre réponse, attribuer chaque domaine  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  et  $F$  à l'une des espèces mentionnées ci-dessus.

#### **II.B -**

En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme, en annexe, et éventuellement certaines des données numériques fournies, déterminer :

- II.B.1) la valeur de  $C(\text{mol.L}^{-1})$  utilisée pour le tracé,  
 II.B.2) le produit de solubilité de  $\text{Mn}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$ ,  
 II.B.3) le potentiel redox du couple  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}(\text{OH})_2$ . Retrouver cette valeur par le calcul.

#### **II.C -**

Après avoir écrit les demi-équations électroniques correspondantes, déterminer les pentes des frontières entre les espèces :

- II.C.1)  $E$  et  $C$   
 II.C.2)  $B$  et  $C$

#### **II.D -**

II.D.1) Écrire l'équation-bilan de la réaction, relativement lente, qui se produit naturellement, à  $\text{pH} = 0$ , entre les ions permanganate et les ions manganèse (II).

II.D.2) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

#### **II.E -**

L'expérience montre que lors du dosage d'une solution d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  la réduction des ions permanganate donne les ions manganèse (II).

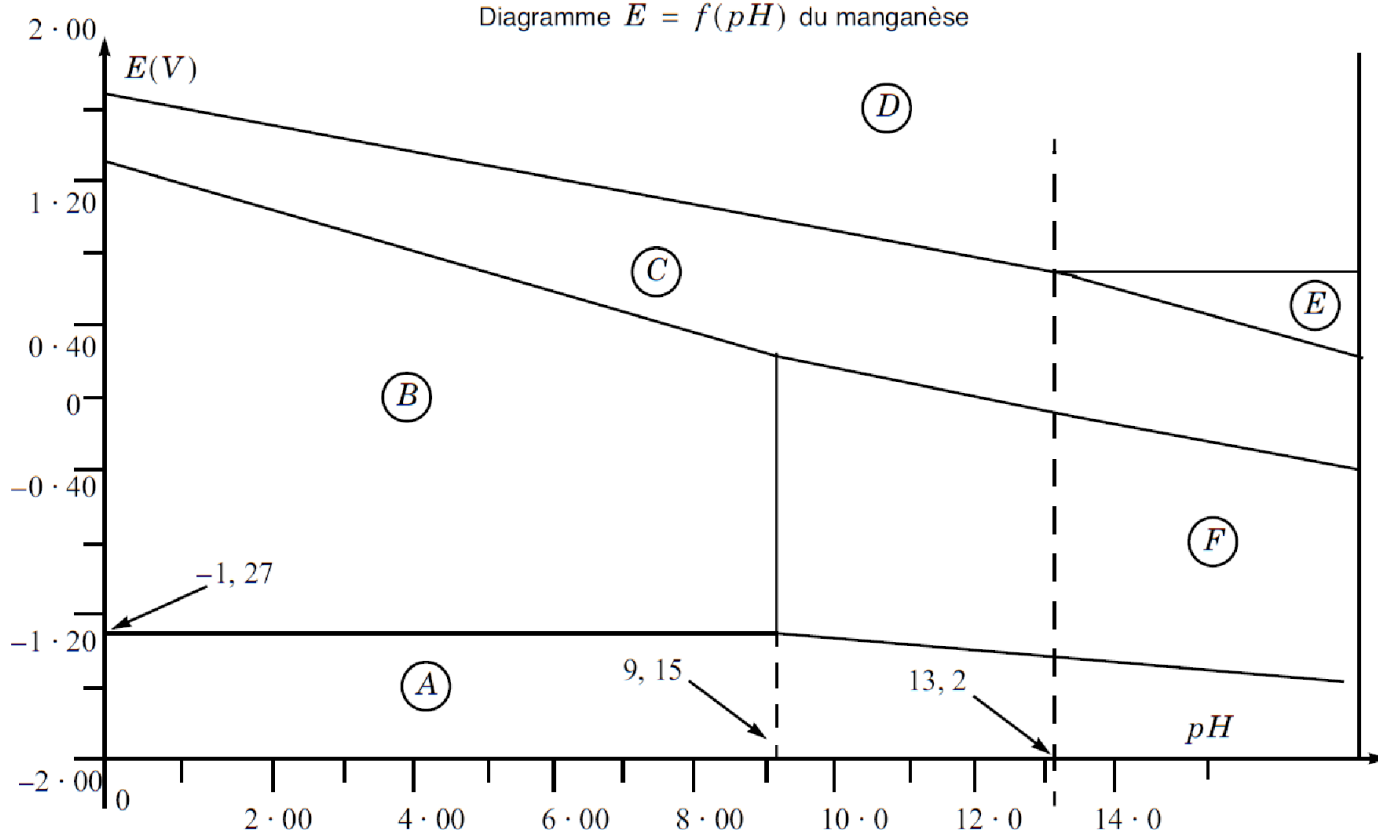
- II.E.1) Écrire la demi-équation électronique relative au couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ .  
 II.E.2) À l'aide des données numériques fournies déterminer le potentiel redox standard de ce couple.

# C1 - Diagrammes potentiel-pH - TD

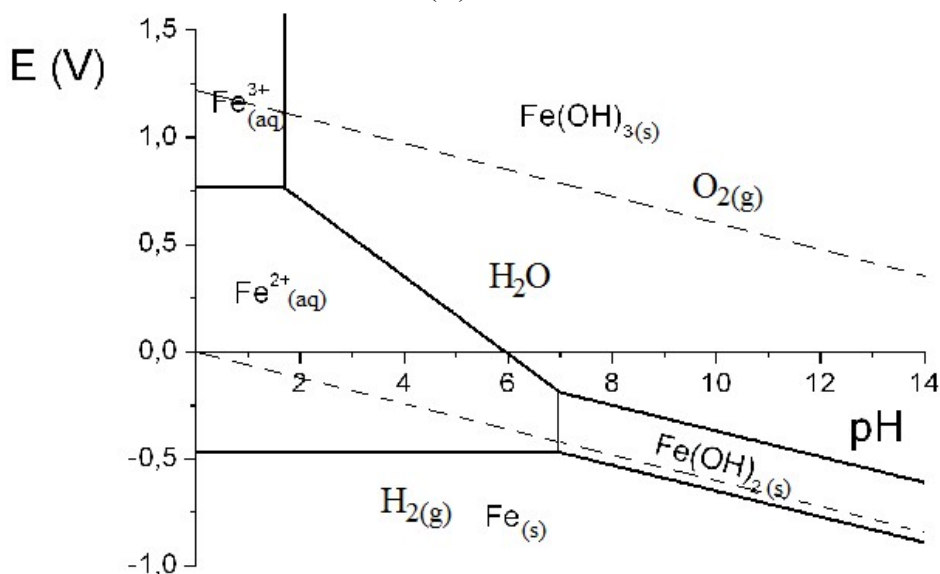
**Données à 25,0° C :**

Numéro atomique :	$Mn : 25 ; O : 8$
$(RT/F) \cdot \ln(x) = 0,060 \cdot \log(x)$ exprimé en volt	
Produit ionique de l'eau :	$K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
Potentiels redox standard :	
$E^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1,18 \text{ V}$	$E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,23 \text{ V}$
$E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = 1,69 \text{ V}$	$E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,70 \text{ V}$
Potentiel de l'électrode au calomel saturé	$E_{cal \text{ sat}} = 0,245 \text{ V} ;$
Volume molaire des gaz dans les conditions normales de température et de pression	$V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Diagramme  $E = f(pH)$  du manganèse



**Exercice 14** Vieillessement d'une solution d'ions Fer(II)



En laboratoire, les ions Fer(II) sont disponibles sous forme de solution de sulfate de fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Lors de la préparation de cette solution, on ajoute de l'acide sulfurique concentré.

1) Si la solution n'était pas acidifiée, quelle espèce pourrait se former à partir des ions Fer(II) ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit en milieu basique.

L'acidification n'est pas suffisante : les solutions de sulfate de Fer(II) doivent être "fraîches", c'est-à-dire préparées peu de temps avant les manipulations.

2) Ecrire la réaction qui se produit lorsque la solution (acidifiée) est en contact avec l'air.

Lorsqu'une solution est restée trop longtemps au contact de l'air, on ajoute parfois du fer en poudre afin d'éliminer les ions Fer(III).

3) Ecrire la réaction qui se produit lors de l'ajout de fer en poudre. La concentration en ions Fer(II) après cette opération est-elle la même que dans la solution préparée initialement ?

**Exercice 15** Diagramme du plomb

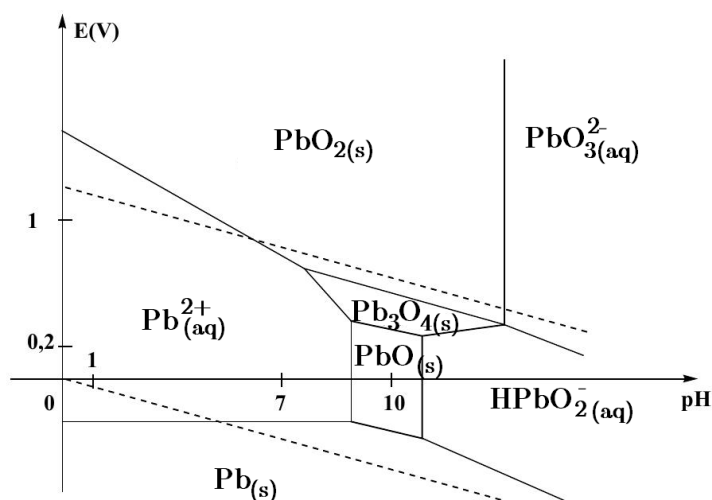
Le diagramme du Plomb est fourni pour une concentration de trace  $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les frontières des couples de l'eau sont représentées en pointillés.

1) Ecrire la réaction subie par un morceau de plomb plongé dans une solution aqueuse désaérée très acide.

2.a) Une canalisation en plomb remplie d'eau désaérée à  $\text{pH} = 7$  est-elle menacée par la corrosion ?

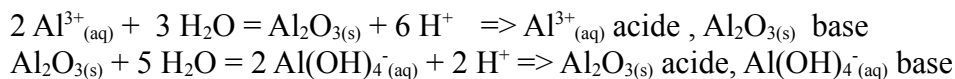
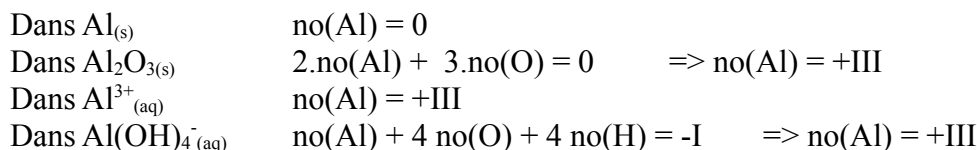
b) Ecrire la réaction qui se produit dans la canalisation si cette eau est aérée.

3) Ecrire la réaction subie par le plomb dans une solution aqueuse très basique et saturée en dioxygène.

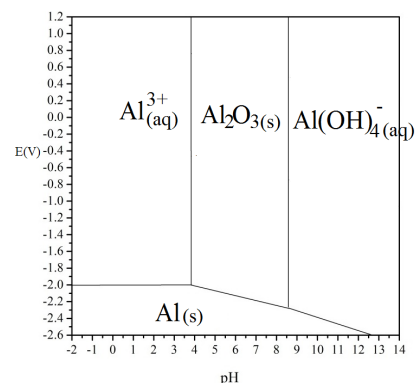


**Corrigé**

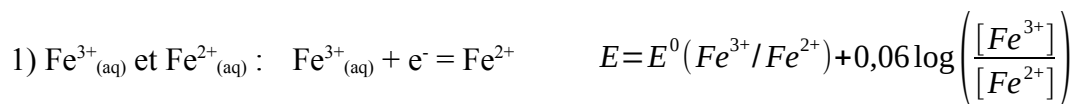
**Exercice 2** Diagramme de l'aluminium



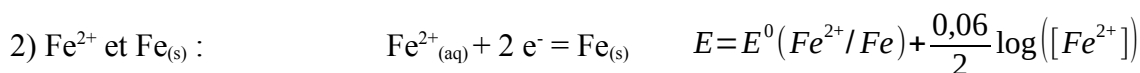
L'espèce la plus acide est  $Al^{3+}$ , la plus basique est  $Al(OH)_4^{-}$ .



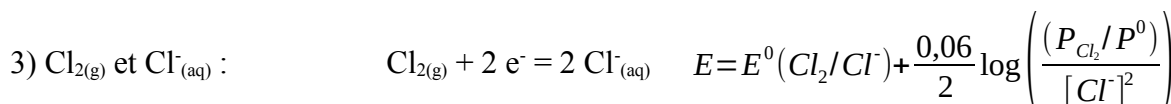
**Exercice 3** Frontières horizontales



à la frontière,  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_0$   $E_f = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

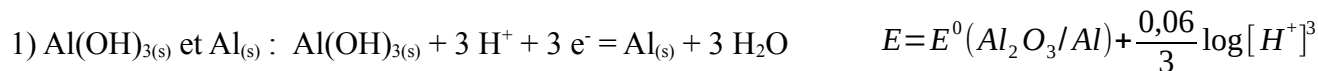


à la frontière,  $[Fe^{2+}] = C_0$   $E_f = E^0(Fe^{2+}/Fe) + \frac{0,06}{2} \log(C_0) = -0,53 \text{ V}$

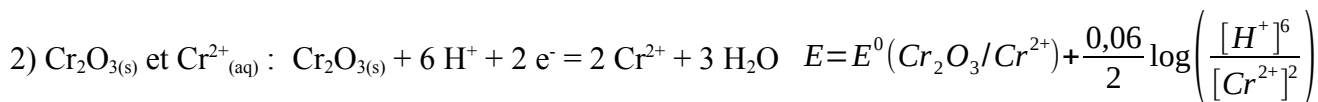


à la frontière,  $P_{Cl_2} = P_0 = 10^{-3} \text{ bar}$  et  $[Cl^-] = C_0$   $E_f = E^0(Cl_2/Cl^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{(P_0/P^0)}{C_0^2} \right) = 1,47 \text{ V}$

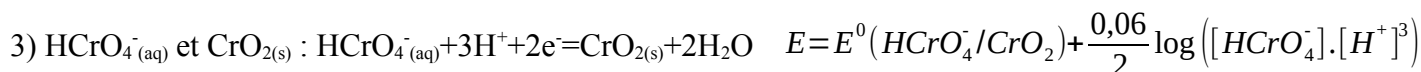
**Exercice 4** Frontières obliques



à la frontière,  $E_f = E^0(Al_2O_3/Al) + \frac{0,06}{3} \log[H^+]^3 = E^0(Al_2O_3/Al) - 0,06 \text{ pH}$   **pente : - 0,06 V**

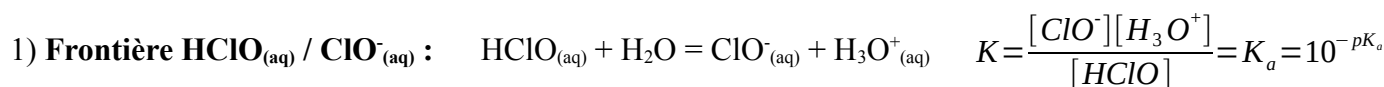


à la frontière,  $[Cr^{2+}] = C_0$   $E_f = E^0(Cr_2O_3/Cr^{2+}) - 0,06 \log(C_0) - 0,18 \text{ pH}$   **pente : - 0,18 V**



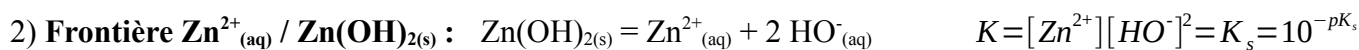
à la frontière,  $[HCrO_4^-] = C_0$   $E_f = E^0(HCrO_4^-/CrO_2) + 0,03 \log(C_0) - 0,09 \text{ pH}$   **pente : - 0,09 V**

**Exercice 5** Frontières verticales



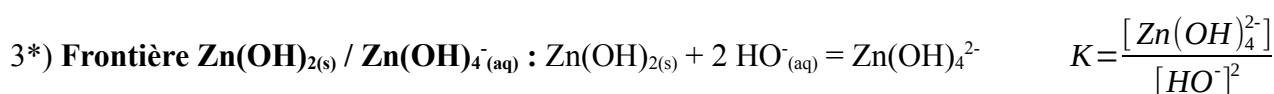
A la frontière,  $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}] = C_0$       $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \Rightarrow \text{pH}_f = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_f) = -\log K_a = \text{pKa}$

On obtient **pH<sub>f</sub> = 7,3**



A la frontière,  $[\text{Zn}^{2+}] = C_0$       $K_s = C_0 [\text{HO}^-]_f^2 = C_0 \left( \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} \right)^2 \Rightarrow \text{pH}_f = -\log \left( \left( \frac{C_0 K_e^2}{K_s} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$

On obtient **pH<sub>f</sub> = 6,85**



Il faut exprimer  $K$  à partir des constantes connues :  $K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2$  et  $K_3 = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^4}$

$$K = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} \cdot \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{HO}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = K_3 \cdot K_s = 10^{-1}$$

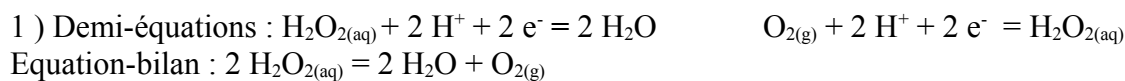
A la frontière,  $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = C_0$       $K = \frac{C_0}{[\text{HO}^-]_f^2} = \frac{C_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_f^2}{K_e^2} \Rightarrow \text{pH}_f = -\log \left( \left( \frac{K \cdot K_e^2}{C_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$

On obtient **pH<sub>f</sub> = 13,5**



**Corrigé**

**Exercice 7** Dismutation de l'eau oxygénée



2 )  $E_1 = E_1^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}\right)$  et  $E_2 = E_2^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{(P_{\text{O}_2}/P^0)[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right)$

On cherche à exprimer  $K = \frac{P_{\text{O}_2}/P^0}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}$ . A l'équilibre  $E_1 = E_2$  donc

$$E_1^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}\right) = E_2^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{(P_{\text{O}_2}/P^0)[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right)$$

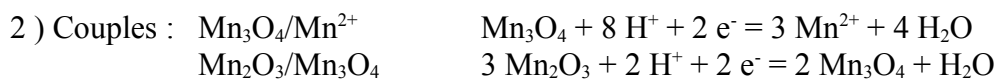
$$E_1^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E_2^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}\right) = \frac{+0,06}{2} \log\left(\frac{(P_{\text{O}_2}/P^0)[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2[\text{H}^+]^2}\right)$$

on en déduit  $K = 10^{\frac{2}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)} = 10^{36}$        $K > 10^4$ , la réaction est totale.

3 ) La réaction de dismutation est lente : une augmentation de température accélère la réaction, et la lumière peut avoir le même effet ("photocatalyse"). On souhaite donc limiter ces deux influences afin de conserver la solution le plus longtemps possible.

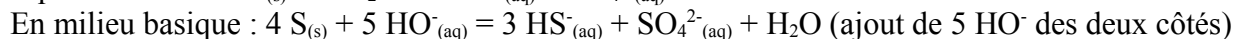
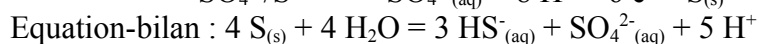
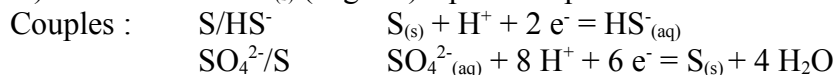
**Exercice 8** Repérage d'une dismutation

1 ) Le  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (degré +8/3) disparaît en deçà du point A.

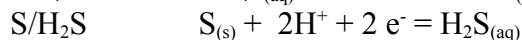


**Exercice 9** Le soufre en solution

1 ) Dismutation de  $\text{S}_{(\text{s})}$  (degré 0) à partir de pH = 8. En milieu basique, c'est  $\text{HS}^-$  qui est formé.



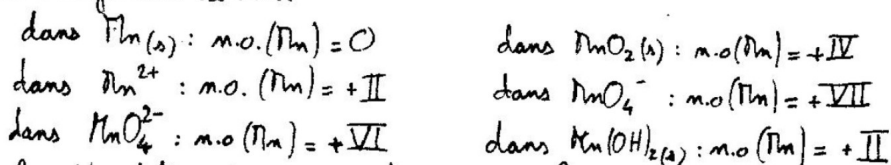
2 ) Les domaines de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{S}$  sont disjoints pour pH < 7. Ces deux espèces réagissent de façon quantitative.



Il s'agit d'une réaction de médiamutation (les degrés -II et +VI disparaissent pour former le degré 0)

# C1 - Diagrammes potentiel-pH - TD

II.A. Nombre d'oxydation de Mn:



Le nombre d'oxydation de Mn augmente du bas vers le haut du diagramme

D'autre part  $Mn(OH)_2$  est un hydroxyde qui apparaît en milieu basique (pH élevé)

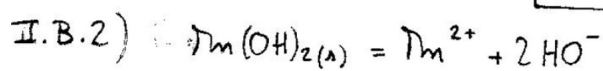
On en déduit l'attribution indiquée sur le diagramme

II.B.1) Pour  $Mn^{2+}/Mn(s)$   $E = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Mn^{2+}]$

( $Mn^{2+} + 2e^- = Mn(s)$ ) A la frontière,  $E_f = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + 0,03 \log c$

$$c = 10^{\frac{E_f - E^0}{0,03}} = 10^{\frac{-1,27 + 1,18}{0,03}}$$

$$c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



A la frontière  $Mn^{2+}/Mn(OH)_2$ , on a  $\begin{cases} [Mn^{2+}][HO^-]^2 = K_s(Mn(OH)_2) & (\text{présence de } Mn(OH)_2) \\ [Mn^{2+}] = c & (\text{frontière}) \end{cases}$

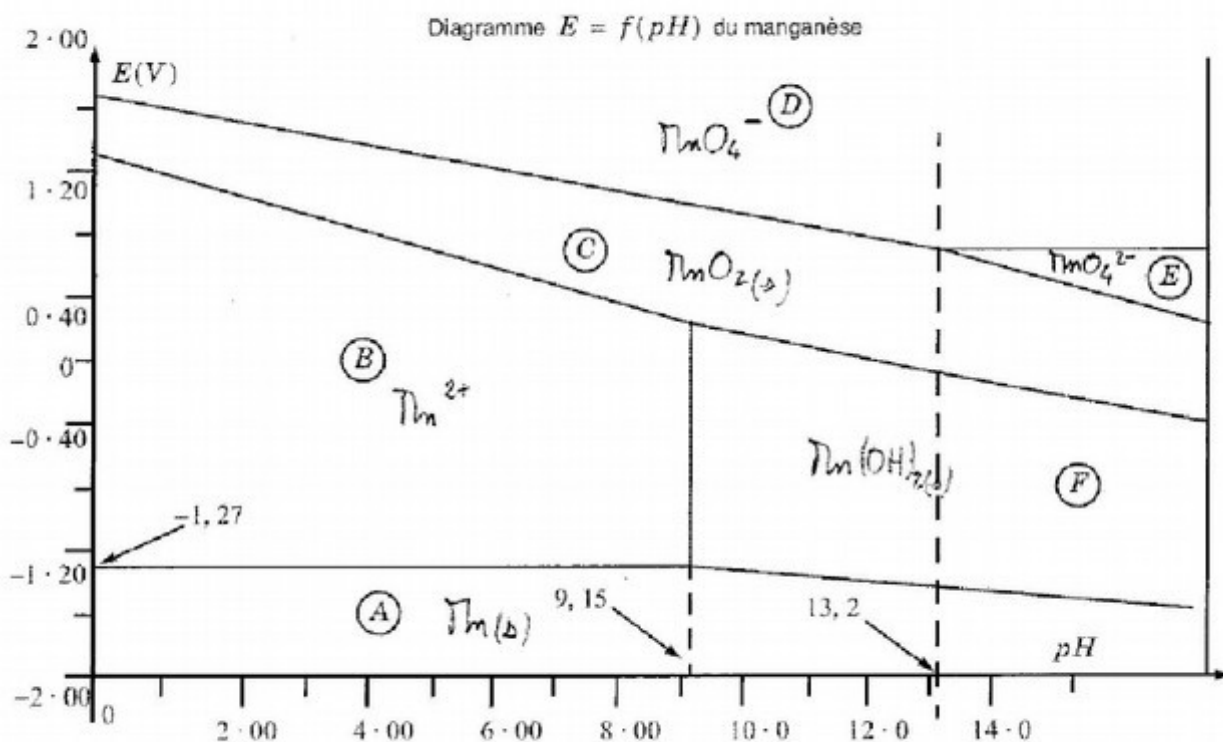
$[HO^-]_f^2 = \frac{K_s}{c}$  donc  $K_s = c [HO^-]_f^2$  or  $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

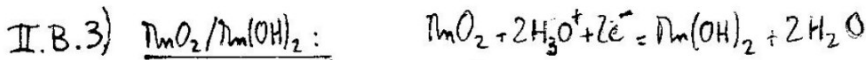
$K_s = c \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$  avec  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

$$K_s = c \frac{K_e^2}{(10^{-pH})^2}$$

AN  $K_s = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(10^{-14})^2}{(10^{-9,15})^2} = 2 \cdot 10^{-13}$

$$K_s(Mn(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-13}$$



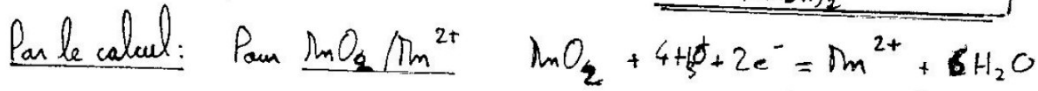


En présence des deux solides,  $E = E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} + \frac{0,06}{2} \log [H_3O^+]^2$

$$E_f = E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} - 0,06 \text{ pH}$$

Pour  $\text{pH} = 14$  on lit  $E_f = -0,10 \text{ V}$  donc  $-0,10 = E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} - 0,06 \times 14$

$$E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} = +0,74 \text{ V}$$



En présence de  $MnO_2$ ,  $E = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$

En présence de  $Mn(OH)_2$ , on a  $[Mn^{2+}][HO^-]^2 = K_s(Mn(OH)_2)$

En présence des deux solides, on a donc  $E = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^4 [HO^-]^2}{K_s(Mn(OH)_2)}$

or  $[H^+][HO^-] = K_e$  donc  $E = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^2 K_e^2}{K_s}$

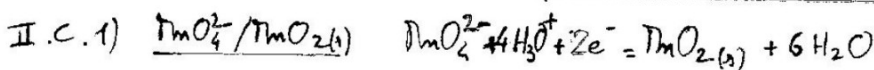
$$E = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_e^2}{K_s} + \frac{0,06}{2} \log [H_3O^+]^2$$

Or par définition de  $E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2}$ ,  $E = E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} + \frac{0,06}{2} \log [H_3O^+]^2$  (cf plus haut)

Par identification entre les deux expressions,

$$E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_e^2}{K_s}$$

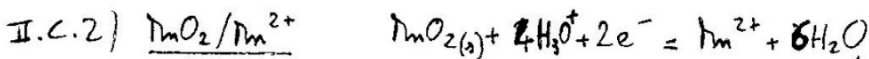
AN  $E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} = +0,77 \text{ V}$  proche de la lecture graphique (0,74)



$$E = E^\circ_{MnO_4^{2-}/MnO_2} + \frac{0,06}{2} \log [MnO_4^{2-}][H_3O^+]^4$$

A la frontière,  $[MnO_4^{2-}] = c$   $E_f = E^\circ_{MnO_4^{2-}/MnO_2} + \frac{0,06}{2} \log c - 0,12 \text{ pH}$

La pente vaut  $-0,12 \text{ V/unité de pH}$



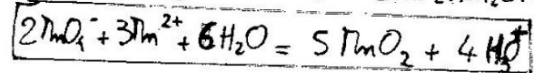
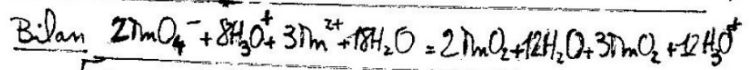
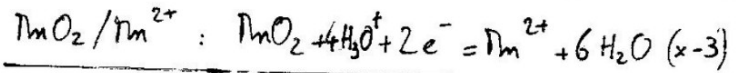
$$E = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$$

A la frontière,  $[Mn^{2+}] = c$   $E_f = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log c - 0,12 \text{ pH}$

La pente vaut  $-0,12 \text{ V/unité de pH}$

II.D.1) Les domaines de  $Mn^{2+}$  (B) et de  $MnO_4^-$  (D) sont séparés par celui de  $MnO_2$  (C)

On doit prendre en compte les couples  $MnO_4^-/MnO_2$  :  $MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e^- = MnO_2 + 6H_2O$  (x2)



II.D.2)  $K = \frac{[H_3O^+]^4}{[MnO_4^-]^2 [Mn^{2+}]^3}$

On a  $E_1 = E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} + \frac{0,06}{3} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$

$E_2 = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$

A l'équilibre, ces deux potentiels sont égales

donc  $E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} + \frac{0,06}{3} \log [MnO_4^-][H_3O^+]^4 = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$

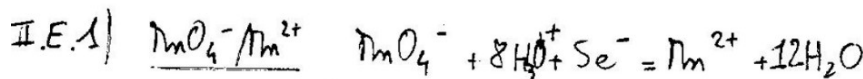
$E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} - E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} = \frac{0,06}{6} \log \frac{[H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]^3} - \frac{0,06}{6} \log [MnO_4^-]^2 [H_3O^+]^8$

$E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} - E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} = \frac{0,06}{6} \log \frac{[H_3O^+]^4}{[MnO_4^-]^2 [Mn^{2+}]^3}$

$\log K = \frac{6(E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} - E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}})}{0,06}$

$K = 10^{\frac{6(E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} - E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}})}{0,06}}$

AN  $K = 10^{46}$



II.E.2)  $E_1 = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

En présence de  $MnO_2$ , on a  $E_2 = E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} + \frac{0,06}{3} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$  (couple  $MnO_4^-/MnO_2$ )

et  $E_3 = E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$  (couple  $MnO_2/Mn^{2+}$ )

On a  $E_1 = E_2 = E_3$  donc  $5E_1 = 3E_2 + 2E_3$

$5E^\circ_1 + 0,06 \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 3E^\circ_2 + 0,06 \log [MnO_4^-][H_3O^+]^4 + 2E^\circ_3 + 0,06 \log \frac{[H_3O^+]^4}{[Mn^{2+}]}$

$5E^\circ_1 = 3E^\circ_2 + 2E^\circ_3$

finalement  $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \frac{3E^\circ_{MnO_4^-/MnO_2} + 2E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}}}{5}$

AN  $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$