

Exercice 1. Diagramme du magnésium

1. Pour le couple $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})$, la demi-équation est $\text{Mg}(\text{s}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$ donc la formule de Nernst donne le potentiel redox à l'équilibre :

$$E = E^\circ(\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(\text{Mg}^{2+})}{a(\text{Mg})} \right) = E^\circ(\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})) + \frac{e_0}{2} \log([\text{Mg}^{2+}])$$

Sur la frontière séparant les deux espèces, le solide existe donc on se trouve à l'équilibre et par convention $[\text{Mg}^{2+}]_f = C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}$. Par conséquent la frontière horizontale a pour expression $E_f = E^\circ(\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})) - e_0$.

On lit $E_f = -2,43 \text{ V}$ donc $E^\circ(\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})) = E_f + e_0 = -2,37 \text{ V}$.

2. On se place sur la frontière verticale séparant $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$, qui se trouve au pH d'apparition du précipité (on est donc à l'équilibre). On lit $\text{pH}_f = 8,6$ ce qui correspond à une concentration d'ions hydroxyde $[\text{HO}^-] = \frac{K_e(c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8,6}} c^\circ = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Par convention, on a aussi sur la frontière $[\text{Mg}^{2+}]_f = C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ défini par $K_s = [\text{Mg}^{2+}]_{eq} [\text{HO}^-]_{eq}^2$ vaut donc

$$K_s = 1,6 \times 10^{-13}$$

Exercice 2. Diagramme du cadmium

1. (a) Couple redox $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{s})$: demi-équation $\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e^-$ donc $E = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{e_0}{2} \log \left(\frac{a(\text{Cd}^{2+})}{a(\text{Cd})} \right)$.

Sur la frontière $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ en $E_f = -0,46 \text{ V}$, $a(\text{Cd}^{2+}) = C_{tr}/C^\circ = 10^{-2}$ et $a(\text{Cd}) = 1$ donc $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = E_f + e_0 = -0,40 \text{ V}$.

- (b) Dissolution $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$ de constante $K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = a(\text{Cd}^{2+})_{eq} \times (a(\text{HO}^-)_{eq})^2$.

Sur la frontière $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ à $\text{pH}_{lim1} = 8,1$, on est à l'équilibre avec $a(\text{Cd}^{2+})_{eq} = 10^{-2}$ et $a(\text{HO}^-)_{eq} = \frac{K_e C^\circ}{[\text{H}^+]_{eq}} = 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}_{lim1}} = 10^{-5,9}$ donc

$$K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 10^{-13,8}$$

- (c) Formation de HCdO_2^- : $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{HO}^- = \text{HCdO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$, de constante

$$K = \frac{a(\text{HCdO}_2^-)_{eq}}{a(\text{HO}^-)_{eq}}$$

Sur la frontière $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{HCdO}_2^-$ à $\text{pH}_{lim2} = 11,3$, on est à l'équilibre avec $a(\text{HCdO}_2^-)_{eq} = 10^{-2}$ et $a(\text{HO}^-)_{eq} = \frac{K_e C^\circ}{[\text{H}^+]_{eq}} = 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}_{lim2}} = 10^{-2,7}$ donc

$$K = 10^{0,7}$$

- (d) Frontière $\text{Cd}(\text{s})/\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$: demi-équation $\text{Cd}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{Cd}(\text{HO})_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^-$.

D'après la formule de Nernst, à l'équilibre $E = E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cd}(\text{s})) + \frac{e_0}{2} \log(a(\text{H}^+)^2) = \text{cste} - e_0 \text{ pH}$: pente de $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH.

- (e) Frontière $\text{Cd}(\text{s})/\text{HCdO}_2^-$: demi-équation $\text{Cd}(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCdO}_2^-(\text{aq}) + 3 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^-$.

D'après la formule de Nernst, à l'équilibre $E = E^\circ(\text{HCdO}_2^-/\text{Cd}(\text{s})) + \frac{e_0}{2} \log(a(\text{HCdO}_2^-)a(\text{H}^+)^3) = \text{cste} - \frac{3}{2}e_0 \text{ pH}$: pente de $-0,09 \text{ V}$ par unité de pH.

Exercice 3. Diagramme du molybdène

1. $\text{Mo}(\text{s}) : 0$, $\text{Mo}^{3+}(\text{aq}) : \text{III}$, $\text{MoO}_2(\text{s}) : \text{IV}$, $\text{MoO}_3(\text{s}) : \text{VI}$, $\text{HMoO}_4^-(\text{aq}) : \text{VI}$, $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}) : \text{VI}$

2. Les espèces A, B et C sont séparées par des frontières verticales, le molybdène y a donc le même nombre d'oxydation : VI.

$\text{MoO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HMoO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ donc $\text{MoO}_3/\text{HMoO}_4^-$ est un couple acide-base. C'est aussi le cas de $\text{HMoO}_4^-/\text{MoO}_4^{2-}$.

On en déduit A = MoO_3 , B = HMoO_4^- et C = MoO_4^{2-} .

Tout en bas on a le nombre d'oxydation le plus faible : F = Mo.

E est au-dessus de D, qui est au-dessus de F, on en déduit D = Mo^{3+} et E = MoO_2 .

3. La frontière entre D et F est horizontale à $E_f = -0,24 \text{ V}$. Or la demi-équation entre ces deux espèces s'écrit : $\text{Mo}(\text{s}) = \text{Mo}^{3+}(\text{aq}) + 3e^-$, d'où $E = E^\circ(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) + \frac{e_0}{3} \log \left(\frac{a(\text{Mo}^{3+})}{a(\text{Mo})} \right)$.

Sur la frontière, $E_f = E^\circ(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) + \frac{e_0}{3} \log(C_{tot}/C^\circ)$. On obtient

$$C_{tot} = 10^{3(E_f - E^\circ)/e_0} C^\circ = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Le molybdène est instable dans l'eau car il n'a pas de domaine de stabilité en commun avec l'eau.

À pH très élevé, il s'oxyde en MoO_4^{2-} , tandis que l'eau est réduite en H_2 .

Les demi-équations en milieu basique s'écrivent :

— oxydation : $\text{Mo}(\text{s}) + 8 \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}) + 6 e^- + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

— réduction $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2 e^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^- \quad (\times 3)$

L'équation-bilan est alors : $\text{Mo(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$.

5. Le molybdène se passive en formant l'oxyde MoO_2 . C'est possible entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 10$ environ.

Exercice 4. Eau de Javel

1. Frontière Cl_2/Cl^- : demi-équation $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 e^-$. La frontière est **horizontale**.

Frontière HClO/Cl_2 : demi-équation $\text{Cl}_2(\text{aq}) = 2 \text{HClO}(\text{aq}) + 2 e^- + 2 \text{H}^+(\text{aq})$. Pente de $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH .

Frontière HClO/Cl^- : demi-équation $\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HClO}(\text{aq}) + 2 e^- + \text{H}^+(\text{aq})$. Pente de $-0,03 \text{ V}$ par unité de pH .

Frontière ClO^-/Cl^- : demi-équation $\text{Cl}^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2 e^- + 2 \text{H}^+(\text{aq})$. Pente de $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH .

2. Sur la frontière entre Cl_2 et Cl^- , $[\text{Cl}_2] = c_0/4$ et $[\text{Cl}^-] = c_0/2$ (convention atomique).

D'après la formule de Nernst $E_f = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{e_0}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]C^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{e_0}{2} \log(c_0/C^\circ)$.

On lit $E_f = 1,41 \text{ V}$ donc $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E_f + (e_0/2) \log(c_0/C^\circ) = 1,36 \text{ V}$.

Sur la frontière entre Cl_2 et HClO , $[\text{Cl}_2] = c_0/4$ et $[\text{HClO}] = c_0/2$.

D'après la formule de Nernst $E_f = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \frac{e_0}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2 \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2](C^\circ)^3} \right) = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \frac{e_0}{2} \log(c_0/C^\circ) - e_0 \text{pH}$.

On lit $E_{f0} = 1,58 \text{ V}$ pour $\text{pH} = 0$ donc

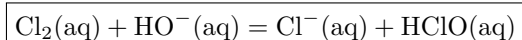
$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = E_{f0} - (e_0/2) \log(c_0/C^\circ) = 1,63 \text{ V}$.

La frontière verticale entre HClO et ClO^- se fait à $\text{pH} = \text{p}K_A$. On lit alors

$\text{p}K_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$.

3. Le dichlore n'est pas stable en solution aqueuse à pH acide mais supérieur à 2,5 : **il se dismute** en Cl^- et HClO .

La réaction d'oxydoréduction a pour équation :



4. En milieu très acide l'ion hypochlorite ClO^- se transforme en HClO qui n'a pas de frontière commune avec Cl^- . Il se produit alors une réaction de **médiamutation** qui

forme du dichlore. C'est dangereux car une partie du dichlore s'évapore et le gaz est nocif.

L'équation bilan est $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Exercice 5. Diagramme du cuivre

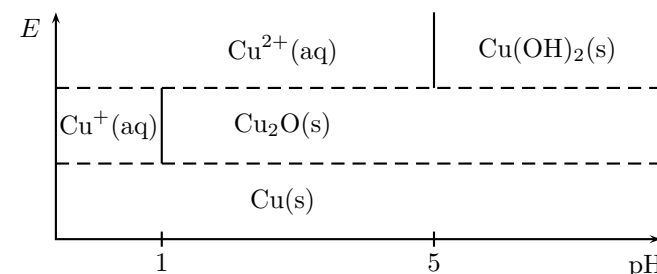
1. D'après les données fournies, les espèces à considérer sont le cuivre Cu(s) , où $\text{n.o}(\text{Cu})$ est nul, $\text{Cu}^+(\text{aq})$ où $\text{n.o}(\text{Cu}) = \text{I}$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ où $\text{n.o}(\text{Cu}) = \text{II}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ où $\text{n.o}(\text{Cu}) = \text{II}$, et $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ où $\text{n.o}(\text{Cu}) = \text{I}$.

Au $\text{n.o} = \text{I}$, le solide Cu_2O existe pour des grandes valeurs de pH . En effet le quotient de réaction (en présence du solide) est $Q = [\text{Cu}^+]^2[\text{HO}^-]^2$. Il est supérieur à K , ce qui provoque la réaction dans le sens de formation du solide, si $Q > K$ soit si $[\text{HO}^-] > \frac{\sqrt{K}}{[\text{Cu}^+]}$.

Sur la frontière, l'équilibre est obtenu pour $[\text{HO}^-]_f = \frac{\sqrt{K}}{[\text{Cu}^+]_f} = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui donne un $\text{pH}_{f,\text{I}} = 1$.

Au $\text{n.o} = \text{II}$, le solide se dissout selon l'équation $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$ donc $K_s = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2$. La frontière est obtenue pour $[\text{HO}^-]_f = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Cu}^{2+}]_f}} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit pour un $\text{pH}_{f,\text{II}} = 5$.

On a donc le diagramme de situation suivant :



2. Frontières entre les $\text{n.o} 0$ et I (tracées en rouge sur le diagramme page suivante) :

— $\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu(s)}$: $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^+(\text{aq}) + e^-$ donc $E = E^\circ(\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu(s)}) + e_0 \log \left(\frac{a(\text{Cu}^+)}{a(\text{Cu})} \right)$. Sur la frontière, $E_f = 0,52 \text{ V} + e_0 \log(10^{-2}) = 0,40 \text{ V}$.

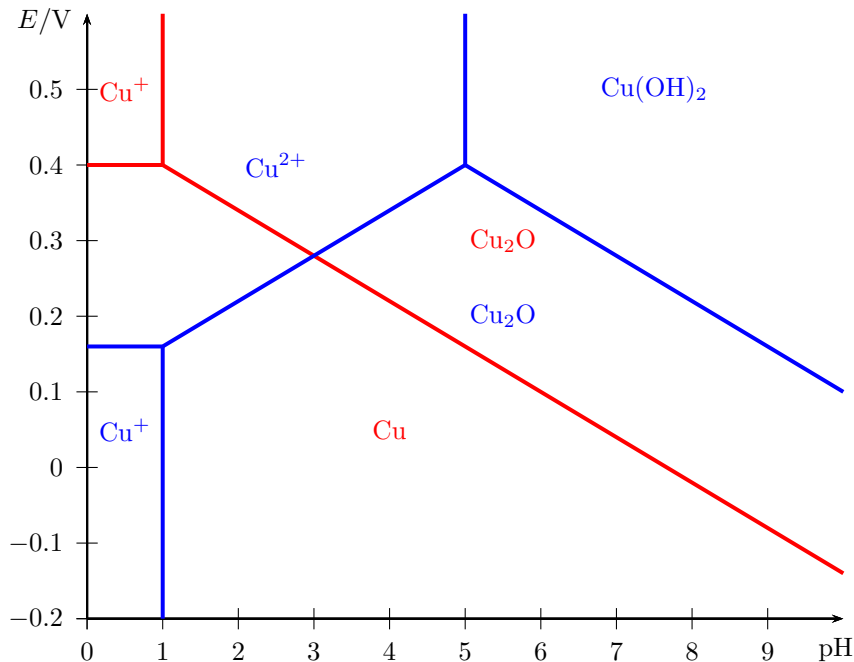
— $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})/\text{Cu}(\text{s})$: $2\text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-$ donc $E = E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})/\text{Cu}(\text{s})) + \frac{e_0}{2} \log\left(\frac{a(\text{Cu}_2\text{O})a(\text{H}^+)^2}{a(\text{Cu})^2a(\text{H}_2\text{O})}\right)$. Sur la frontière $E_f = \text{cste} + e_0 \log(10^{-\text{pH}}) = \text{cste} - e_0 \text{pH}$ (pente de $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH).

Frontières entre les n.o I et II (tracées en bleu) :

— $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})$: $\text{Cu}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^-$ donc $E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})) + e_0 \log\left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu}^+)}\right)$. Sur la frontière, $E_f = 0,16 \text{ V} + e_0 \log(10^{-2}/10^{-2}) = 0,16 \text{ V}$.

— $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$: $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2e^-$ donc $E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})) + \frac{e_0}{2} \log\left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})^2a(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{Cu}_2\text{O})a(\text{H}^+)^2}\right)$. Sur la frontière $E_f = \text{cste} + e_0 \log(10^{-2}/10^{-\text{pH}}) = \text{cste} + e_0 \text{pH}$ (pente de $0,06 \text{ V}$ par unité de pH).

— $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$: $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell) = 2\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-$ donc $E = E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})) + \frac{e_0}{2} \log\left(\frac{a(\text{Cu}(\text{OH})_2)^2a(\text{H}^+)^2}{a(\text{Cu}_2\text{O})a(\text{H}_2\text{O})^3}\right)$. Sur la frontière $E_f = \text{cste} + e_0 \log(10^{-\text{pH}}) = \text{cste} - e_0 \text{pH}$ (pente de $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH).



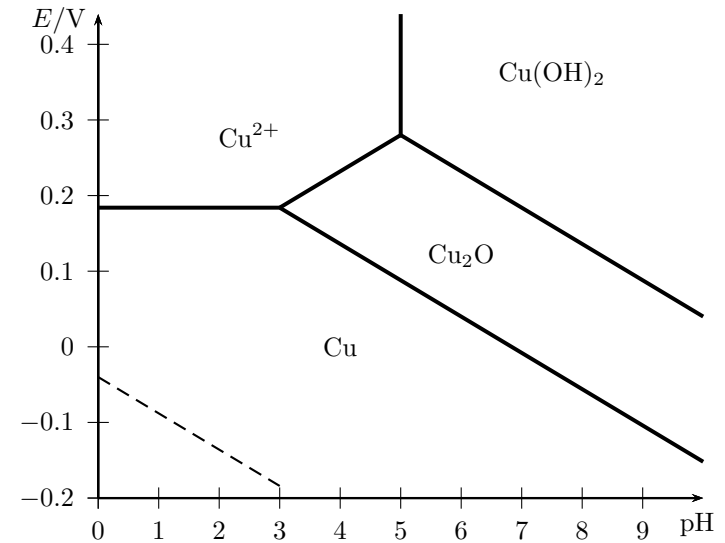
3. On remarque que Cu^+ n'a pas de domaine de prédominance propre relativement aux autres espèces. Donc il se dismute et ne domine jamais. La réaction de dismutation a pour équation $2\text{Cu}^+(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

C'est la même chose pour Cu_2O , mais jusqu'à $\text{pH} = 3$. La réaction de dismutation a pour équation $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

4. En ajoutant les deux formules de Nernst pour les couples $\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})$, puis en divisant par 2, on obtient $E = \frac{E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})) + E^\circ(\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s}))}{2} + \frac{e_0}{2} \log\left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})}\right)$.

Sur la frontière, on a $E_f = 0,34 \text{ V} + (e_0/2) \log(10^{-2}) = 0,28 \text{ V}$: la frontière est horizontale.

5. Diagramme du cuivre, avec en pointillés la limite inférieure du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (la limite supérieure étant bien au-delà).



6. Le cuivre est stable dans l'eau, ce qui n'est pas le cas du fer.

7. En présence de dioxygène et d'eau, le cuivre est oxydé. La réaction se poursuit jusqu'à l'obtention de l'hydroxyde de cuivre.

L'équation de la réaction est : $\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) = 2\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Remarque : la couleur vert-de-gris des toitures en cuivre ou des statues en bronze (alliage cuivre-étain) est due à l'action supplémentaire du dioxyde de carbone de l'air.