

Activité S2 D.1 : Construction et utilisation des diagrammes E – pH

activité S2 D.1.1. Diagramme E – pH de l'eau d'iode

On trouve dans l'eau d'iode les espèces suivantes : $I_{2(aq)}$, $I^-_{(aq)}$ et $IO_3^-_{(aq)}$.

On appelle C la concentration totale en élément iode dissous. On prendra $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1°) Exprimer C en fonction de toutes les espèces d'iode présentes dans l'eau.

2°) Classer ces diverses espèces selon leur nombre d'oxydation.

Par la suite, on admettra que la frontière entre deux espèces correspond à la prédominance de ces deux espèces vis-à-vis des autres.

3°) Frontière redox : trouver l'équation de la droite frontière correspondant à l'équirépartition de l'élément iode entre les deux espèces des couples suivants :

a°) $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$;

b°) $IO_3^-_{(aq)} / I_{2(aq)}$.

4°) Obtention du diagramme E – pH :

a°) Étudier les dismutations éventuelles.

b°) En déduire le diagramme définitif.

c°) Pourquoi la solubilité du diiode augmente-t-elle fortement en milieu basique ?

d°) Écrire l'équation de la réaction traduisant la dissolution de $I_{2(s)}$ à $\text{pH} = 10$.

Données à 298 K :

Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$:

Couple	$I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$	$IO_3^-_{(aq)} / I_{2(aq)}$
$E^\circ(\text{V})$	0,62	1,19

activité S2 D.1.2. Diagramme E – pH simplifié du chrome

La figure ci-dessous présente un diagramme simplifié E – pH du chrome à 298 K.

La concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol.L⁻¹, ce dernier fait intervenir 6 espèces :

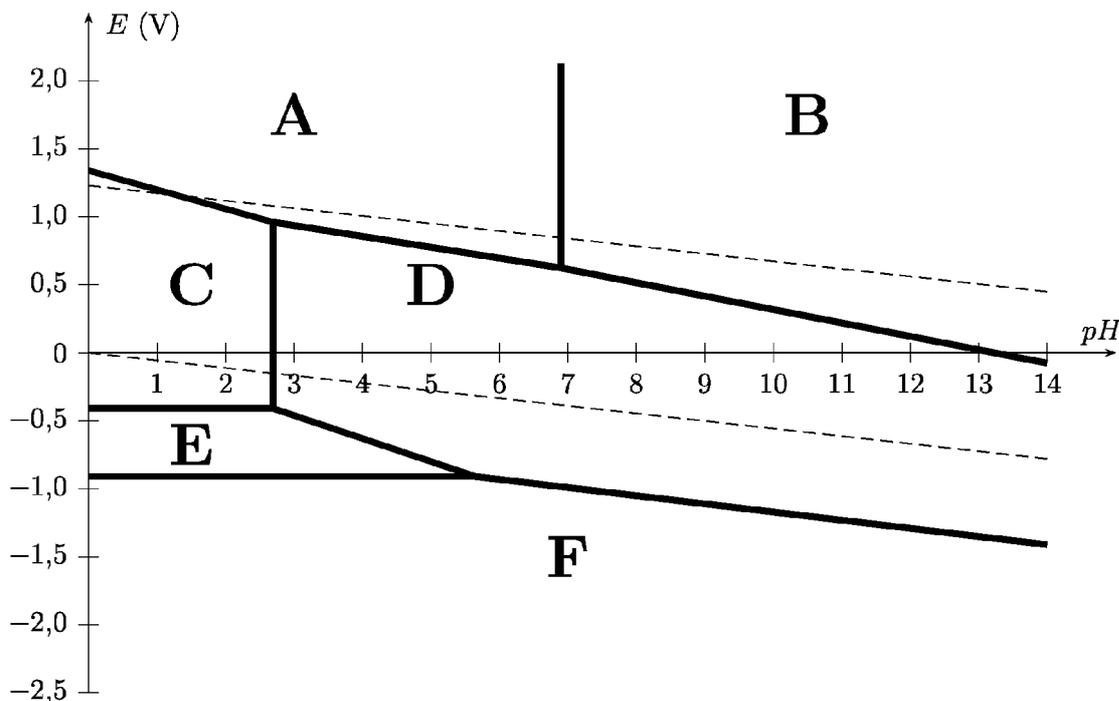


Diagramme simplifié E – pH du chrome à 298 K.

1°) Indiquer en vous justifiant pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.

2°) Sur ce diagramme ont été portées deux droites en pointillés délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces deux droites en utilisant les conventions habituelles. Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et pH = 0 :

Couple	O ₂ (g) / H ₂ O	H ₃ O ⁺ (aq) / H ₂ (g)
E°(V)	1,23	0,00

3°) Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.

4°) Un acier inoxydable est souvent un alliage fer/chrome/carbone. Lorsque celui-ci est en présence d'une solution de pH = 6, l'acier inoxydable résiste toujours très bien à l'oxydation. Quel oxyde de chrome est responsable de la passivation ? Quelle est la conséquence pour l'acier inoxydable étudié ?

activité S2 D.1.3. Diagramme E – pH du cuivre

Pour étudier la thermodynamique de la corrosion du cuivre, on trace son diagramme E – pH en prenant en compte :

les espèces en solution : $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

les solides : $\text{Cu}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (ou $\text{Cu}(\text{OH})_{(\text{s})}$) et $\text{CuO}_{(\text{s})}$ (ou $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$)

Par convention, toute espèce en solution a une concentration fixée à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

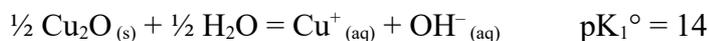
- 1°) Classer les diverses espèces étudiées selon le degré d'oxydation du cuivre.
- 2°) Établir les domaines de prédominance selon le pH.
- 3°) Étudier successivement les couples I/0 et II/I et donner les expressions du potentiel E en fonction du pH.
- 4°) Tracer un premier diagramme et justifier que le cuivre (I) ne peut exister qu'à partir d'un certain pH.
- 5°) En déduire le diagramme définitif et préciser les domaines de corrosion, de passivité et d'immunité du cuivre.
- 6°) Justifier alors que le cuivre n'est pas corrodé par les ions oxonium alors que la corrosion se produit sous l'action de l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs rousses.

Données à 298 K :

Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :

Couple	$\text{Cu}^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{NO}_{(\text{g})}$
$E^\circ(\text{V})$	0,52	0,16	1,23	0,00	0,96

Produits de solubilité :



activité S2 D.1.4. Diagramme E – pH du nickel

On se limite aux seules espèces $\text{Ni}_{(s)}$, $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$ et $\text{NiO}_{2(s)}$.

On part d'une solution $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$.

1°) Étude des couples Ni(II)/Ni et Ni(III)/Ni(II) . Calculer :

a°) le pH de précipitation de l'hydroxyde de nickel ;

b°) le potentiel des couples Ni(II)/Ni selon le pH ;

c°) le potentiel des couples Ni(III)/Ni(II) selon le pH ;

d°) Montrer par un premier tracé partiel la stabilité de ces divers nombres d'oxydation du nickel.

2°) Étude du couple Ni(IV)/Ni(III) . Calculer :

a°) le potentiel du couple $\text{NiO}_{2(s)} / \text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$ en fonction du pH.

b°) Montrer l'existence d'une dismutation dans un certain domaine de pH à définir.

c°) Préciser alors dans ce domaine le nouveau couple à considérer et l'expression de son potentiel en fonction du pH.

3°) Étude du diagramme :

a°) Tracer soigneusement le diagramme E – pH général et attribuer les domaines.

b°) Superposer le diagramme potentiel – pH de l'eau et discuter de la stabilité des divers nombres d'oxydation dans l'eau.

4°) Aspect corrosion :

a°) Le métal nickel est-il attaqué par un acide fort (à anion inerte) à $\text{pH} = 0$?

b°) En fait, la corrosion ne se produit quasiment pas. Donner une interprétation.

Données à 298 K :

Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$:

Couple	$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} / \text{Ni}_{(s)}$	$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)} / \text{Ni}^{2+}_{(aq)}$	$\text{NiO}_{2(s)} / \text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_{2(g)}$
$E^\circ(\text{V})$	-0,24	1,74	1,43	1,23	0,00

Produit de solubilité :

