

Correction activité S2 D.1 :

Construction et utilisation des diagrammes E – pH

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

1°) $C = 2 [I_2]_{eq} + [I^-]_{eq} + [IO_3^-]_{eq}$

2°) Nombre d'oxydation : **-I** : I^- ; **0** : I_2 ; **+V** : IO_3^-

3°) Frontière redox :

a°) $I_{2(aq)} + 2 e^- = 2 I^-_{(aq)}$; équirépartition : $[I_2]_{eq} = C/4$ et $[I^-]_{eq} = C/2$

$$E_1(\text{pH}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{(C/4)}{(C/2)^2} \right)$$

$$E_1(\text{pH}) = 0,62 + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{1}{0,1} \right) = 0,65 \text{ V}$$

b°) $2 IO_3^-_{(aq)} + 12 H_3O^+_{(aq)} + 10 e^- = I_{2(aq)} + 18 H_2O$; équirépartition : $[I_2]_{eq} = C/4$ et $[IO_3^-]_{eq} = C/2$

$$E_2(\text{pH}) = E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \times \log \left(\frac{[IO_3^-]^2 h^{12}}{[I_2]} \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \times \log \left(\frac{(C/2)^2}{(C/4)} \right) - 0,072 \text{ pH}$$

$$E_2(\text{pH}) = 1,19 + \frac{0,06}{10} \times \log(0,1) - 0,072 \text{ pH} = 1,18 - 0,072 \text{ pH}$$

4°) Diagramme :

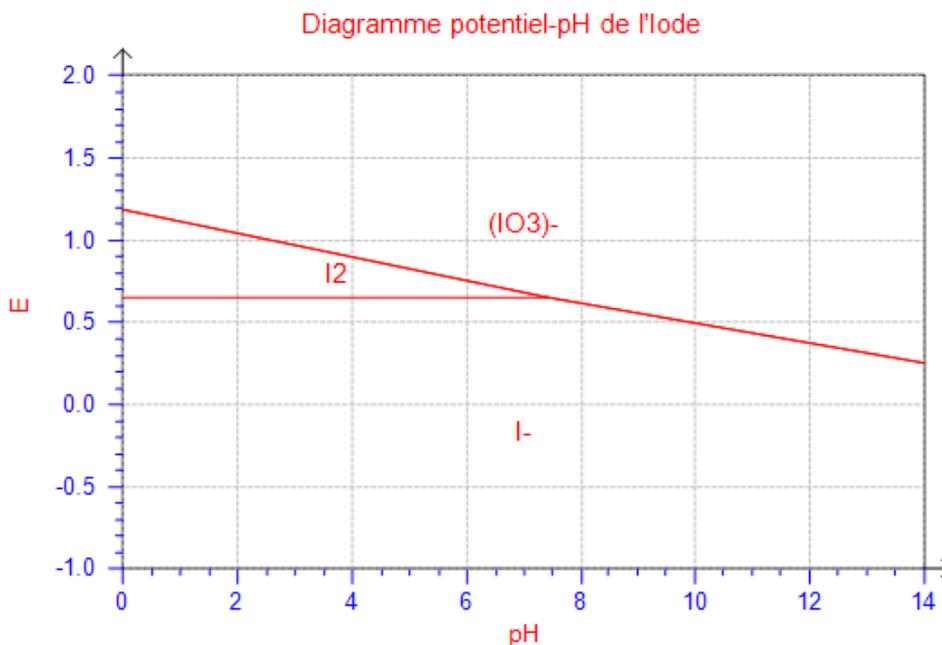
a°) $E_1(\text{pH}) = E_2(\text{pH}) \Leftrightarrow 0,65 = 1,18 - 0,072 \text{ pH} \Leftrightarrow \text{pH}_1 = 7,4$

si $\text{pH} > \text{pH}_1$ alors I_2 se dismute en IO_3^- et I^- et le nouveau couple est IO_3^- / I^-

$$IO_3^-_{(aq)} + 6 H_3O^+_{(aq)} + 6 e^- = I^-_{(aq)} + 9 H_2O \Rightarrow E_3(\text{pH}) = A - 0,06 \text{ pH}$$

or à pH_1 : $E_1(\text{pH}_1) = 0,65 \text{ V} = A - 0,06 \times 7,4 \Rightarrow A = 0,65 + 0,06 \times 7,4 = 1,09 \text{ V}$

b°) Diagramme définitif (ci-dessous).



c°) La solubilité du diiode augmente fortement en milieu basique, car les espèces stables sont des ions qui sont plus solubles dans l'eau.

d°) La réaction traduisant la dissolution à pH = 10 est en fait une dismutation de $I_{2(s)}$:

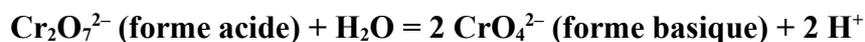
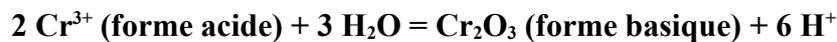


activité S2 D.1.2. Diagramme E – pH simplifié du chrome

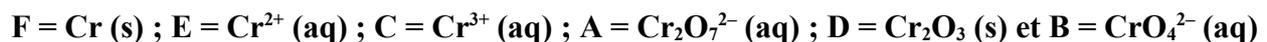
1°) On commence par déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans chaque espèce :

espèce	Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
n.o.(Cr)	0	+II	+III	+III	+VI	+VI

Pour deux espèces de même nombre d'oxydation on équilibre leur équation avec des ions H⁺ et des molécules d'eau H₂O pour déterminer la forme acide et la forme basique (A = B + H⁺) :



Enfin on place les espèces de bas en haut par nombre d'oxydation croissant et si on observe une frontière verticale on place la forme acide à gauche et la forme basique à droite :



2°) Couple H₂O / H₂ : E(pH) = - 0,06 pH et pour P(H₂) = 1 bar

et couple O₂ / H₂O : E(pH) = 1,23 - 0,06 pH et pour P(O₂) = 1 bar :

3°) Le chrome métallique est oxydé par H₂O ou H₃O⁺ (aq) quel que soit le pH dans une eau désaérée, il donne Cr³⁺ (aq) ou Cr₂O₃ (s).

Le chrome métallique est oxydé par O₂ (g) dans une eau aérée, il donne Cr₂O₇²⁻ (aq) ou CrO₄²⁻ (aq).

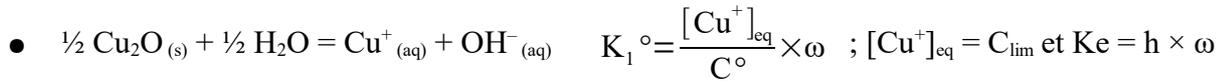
4°) L'oxyde de chrome responsable de la passivation est Cr₂O₃ (s).

Une couche de passivation dite native se forme à la surface de l'acier inoxydable pour empêcher une oxydation ultérieure en profondeur.

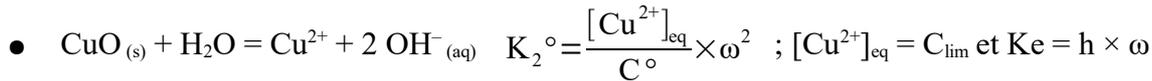
activité S2 D.1.3. Diagramme E – pH du cuivre

1°) Nombre d'oxydation du cuivre : **0** : Cu ; **+I** : Cu⁺, et Cu₂O ; **+II** : Cu²⁺ et CuO.

2°) Domaines de prédominance :

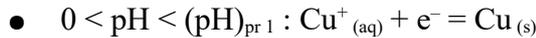


$$\Rightarrow h = \frac{K_e C_{\text{lim}}}{K_1^\circ C^\circ} \text{ et } (\text{pH})_{\text{pr}1} = \text{p}K_e - \log\left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ}\right) - \text{p}K_1^\circ = 14,0 - (-6 + 14) = 6,0$$

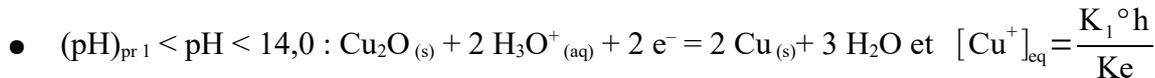


$$\Rightarrow h = K_e \sqrt{\frac{C_{\text{lim}}}{K_2^\circ C^\circ}} \text{ et } (\text{pH})_{\text{pr}2} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \left(\log\left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ}\right) - \text{p}K_2^\circ \right) = 14,0 - \frac{1}{2}(-6 + 20) = 7,0$$

3°) Pour les couples I/0, les expressions du potentiel E en fonction du pH sont :



$$E_1(\text{pH}) = E_1^\circ + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Cu}^+]_{\text{lim}}}{C^\circ}\right) = 0,52 + 0,06 \times (-6) = 0,16 \text{ V}$$

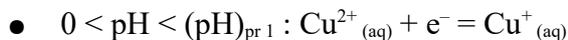


$$E_1'(\text{pH}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log(h^2) = E_1^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

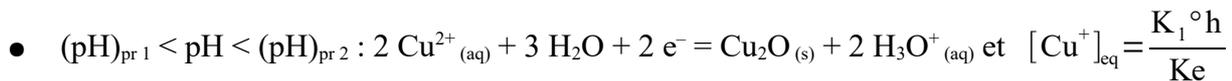
$$\text{à } (\text{pH})_{\text{pr}1} = 6,0 ; E_1'(\text{pH}) = E_1(\text{pH}) \Rightarrow E_1^\circ - 0,06 \times 6,0 = 0,16 \text{ V} \Rightarrow E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$$

$$\text{N.B. : } E_1 = E_1^\circ + 0,06 \times \log\left(\frac{K_1^\circ h}{K_e}\right) = E_1' \Rightarrow E_1^\circ = E_1^\circ + 0,06 \times (\text{p}K_e - \text{p}K_1^\circ) = 0,52 \text{ V}$$

Pour les couples II/I, les expressions du potentiel E en fonction du pH sont :



$$E_2(\text{pH}) = E_2^\circ + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right) = 0,16 \text{ V}$$



$$E_2'(\text{pH}) = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{lim}}^2}{(C^\circ h)^2}\right) = E_2^\circ + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{lim}}}{C^\circ h}\right)$$

$$\text{à } (\text{pH})_{\text{pr}1} = 6,0 ; E_2'(\text{pH}) = E_2(\text{pH}) \Rightarrow E_2^\circ + 0,06 \log(C_{\text{lim}}) = 0,16 - 0,06 \times 6,0 \Rightarrow E_2^\circ = -0,20 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_2'(\text{pH}) = E_2^\circ + 0,06 \log(C_{\text{lim}}) + 0,06 \text{ pH} = -0,20 + 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{N.B. : } E_2 = E_2^\circ + 0,06 \times \log\left(\frac{K_e [\text{Cu}^{2+}]_{\text{lim}}}{C^\circ K_1^\circ h}\right) = E_2' \Rightarrow E_2^\circ = E_2^\circ + 0,06 \times (\text{p}K_1^\circ - \text{p}K_e) = 0,16 \text{ V}$$

- $(\text{pH})_{\text{pr } 2} < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr } 3}$: $2 \text{CuO}_{(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{K_2^\circ h^2}{K_e^\circ}$

$$E_2''(\text{pH}) = E_2''^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log(h^2) = E_2''^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

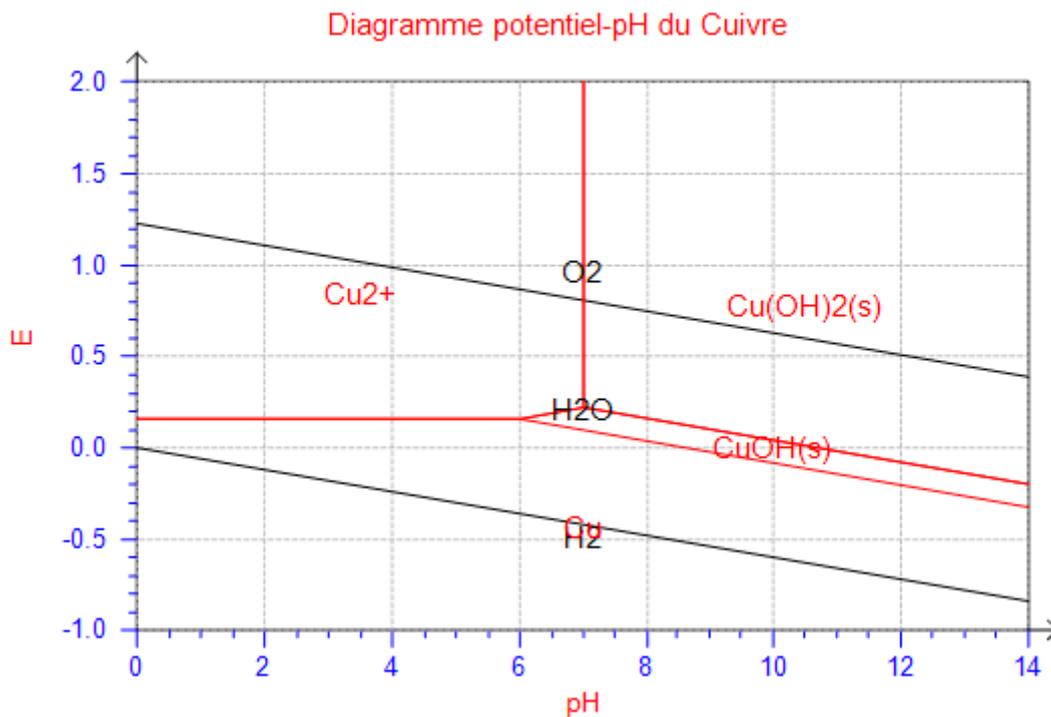
$$\text{à } (\text{pH})_{\text{pr } 2} = 7,0 ; E_2''(\text{pH}) = E_2'(\text{pH}) \Rightarrow E_2''^\circ = -0,20 + 0,12 \times 7,0 \Rightarrow E_2''^\circ = 0,64 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_2''(\text{pH}) = 0,64 - 0,06 \text{ pH}$$

N.B. : $E_2 = E_2^\circ + 0,06 \times \log\left(\frac{K_2^\circ h}{K_1^\circ K_e}\right) = E_2''$, $E_2''^\circ = E_2^\circ + 0,06 \times (\text{p}K_1^\circ + \text{p}K_e - \text{p}K_2^\circ) = 0,64 \text{ V}$

4°) Pour $0 < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr } 1}$: $E_1(\text{pH}) = E_3(\text{pH})$ donc Cu^+ ne peut pas prédominer.

5°) Diagramme définitif (ci-dessous)



6°) Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$: $E(\text{pH}) = -0,06 \text{ pH}$ et pour $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$

\Rightarrow pas d'oxydation de $\text{Cu}_{(s)}$ par H_3O^+

couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}$: $\text{NO}_3^-_{(aq)} + 4 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 3 e^- = \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}$

$E(\text{pH}) = 0,96 - 0,08 \text{ pH}$ pour $P(\text{NO}) = 1 \text{ bar}$ et $C(\text{NO}_3^-) = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

\Rightarrow oxydation de $\text{Cu}_{(s)}$ par NO_3^-

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

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

$$a^{\circ}) \quad \text{Ni(OH)}_2(s) = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)} \Rightarrow K_s = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \times \omega^2 ; [\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Ni}^{2+}]_0 \text{ et } K_e = h \times \omega$$

$$\Rightarrow h = K_e \sqrt{\frac{[\text{Ni}^{2+}]_0}{K_s C^{\circ}}} \text{ et } (\text{pH})_{\text{pr}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \left(\log \left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]_0}{C^{\circ}} \right) + \text{p}K_s \right) = 14,0 - \frac{1}{2}(-2 + 16) = 7,0$$

b°) le potentiel des couples Ni(II)/Ni selon le pH est : $\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Ni}_{(s)}$

$$\bullet \quad 0 < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr}} : E_1(\text{pH}) = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{lim}}}{C^{\circ}} \right) = -0,24 + 0,03 \times (-2) = -0,30 \text{ V}$$

$$\bullet \quad \text{de } (\text{pH})_{\text{pr}} < \text{pH} < 14,0 : [\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{K_s h^2}{K_e^2} \Rightarrow E_2(\text{pH}) = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{K_s h^2}{K_e^2} \right)$$

$$E_2(\text{pH}) = E_1^{\circ} + 0,03 \times (2 \text{p}K_e - \text{p}K_s) - 0,06 \text{pH} = -0,24 + 0,03 \times (12) - 0,06 \text{pH} = 0,12 - 0,06 \text{pH}$$

c°) le potentiel des couples Ni(III)/Ni(II) selon le pH est : $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2 e^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ = 2 \text{Ni}^{2+} + 9 \text{H}_2\text{O}$

$$\bullet \quad 0 < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr}} : E_3(\text{pH}) = E_3^{\circ} + \frac{0,06}{2} \times \log \left(h^6 \left(\frac{C^{\circ}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{lim}}} \right)^2 \right)$$

$$E_3(\text{pH}) = E_3^{\circ} + 0,06 \times \log \left(\frac{C^{\circ}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{lim}}} \right) - 0,18 \text{pH} = 1,74 + 0,06 \times 2 - 0,18 \text{pH} = 1,86 - 0,18 \text{pH}$$

$$\bullet \quad \text{de } (\text{pH})_{\text{pr}} < \text{pH} < 14,0 : [\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{K_s h^2}{K_e^2} \Rightarrow E_4(\text{pH}) = E_3^{\circ} + 0,06 \times \log \left(\frac{K_e^2}{K_s h^2} \right) - 0,18 \text{pH}$$

$$E_4(\text{pH}) = E_3^{\circ} + 0,06 \times (\text{p}K_s - 2 \text{p}K_e) - 0,12 \text{pH} = 1,74 + 0,06 \times (-12) - 0,06 \text{pH} = 1,02 - 0,06 \text{pH}$$

2°) Étude du couple Ni(IV)/Ni(III).

a°) le potentiel du couple $\text{NiO}_2 / \text{Ni}_2\text{O}_3$ selon le pH est : $2 \text{NiO}_2 + 2 e^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

$$\bullet \quad 0 < \text{pH} < 14,0 : E_5(\text{pH}) = E_5^{\circ} + \frac{0,06}{2} \times \log (h^2) = E_5^{\circ} - 0,06 \text{pH} = 1,43 - 0,06 \text{pH}$$

b°) Il y a une intersection pour $1,86 - 0,18 \text{pH} = 1,43 + 0,06 \text{pH} \Rightarrow 0,12 \text{pH} = 0,43$

$\Rightarrow (\text{pH})_{\text{dismutation}} = 3,5$ et il y a dismutation si $E_5(\text{pH}) > E_3(\text{pH}) \Rightarrow \text{pH} < (\text{pH})_{\text{dismutation}}$

$$c^{\circ}) \quad \text{Le couple à considérer est } \text{NiO}_2 / \text{Ni}^{2+} : E_6(\text{pH}) = \frac{E_3(\text{pH}) + E_5(\text{pH})}{2} = 1,64 - 0,12 \text{pH}$$

3°) Étude du diagramme :

a°) Tracé du diagramme : en annexe.

b°) Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$: $E(\text{pH}) = -0,06 \text{pH}$ et couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$: $E(\text{pH}) = 1,23 - 0,06 \text{pH}$.

4°) Aspect corrosion :

a°) Le métal nickel est attaqué par un acide fort à $\text{pH} = 0$.

b°) La corrosion ne se produit quasiment pas à cause de la cinétique.

Annexe

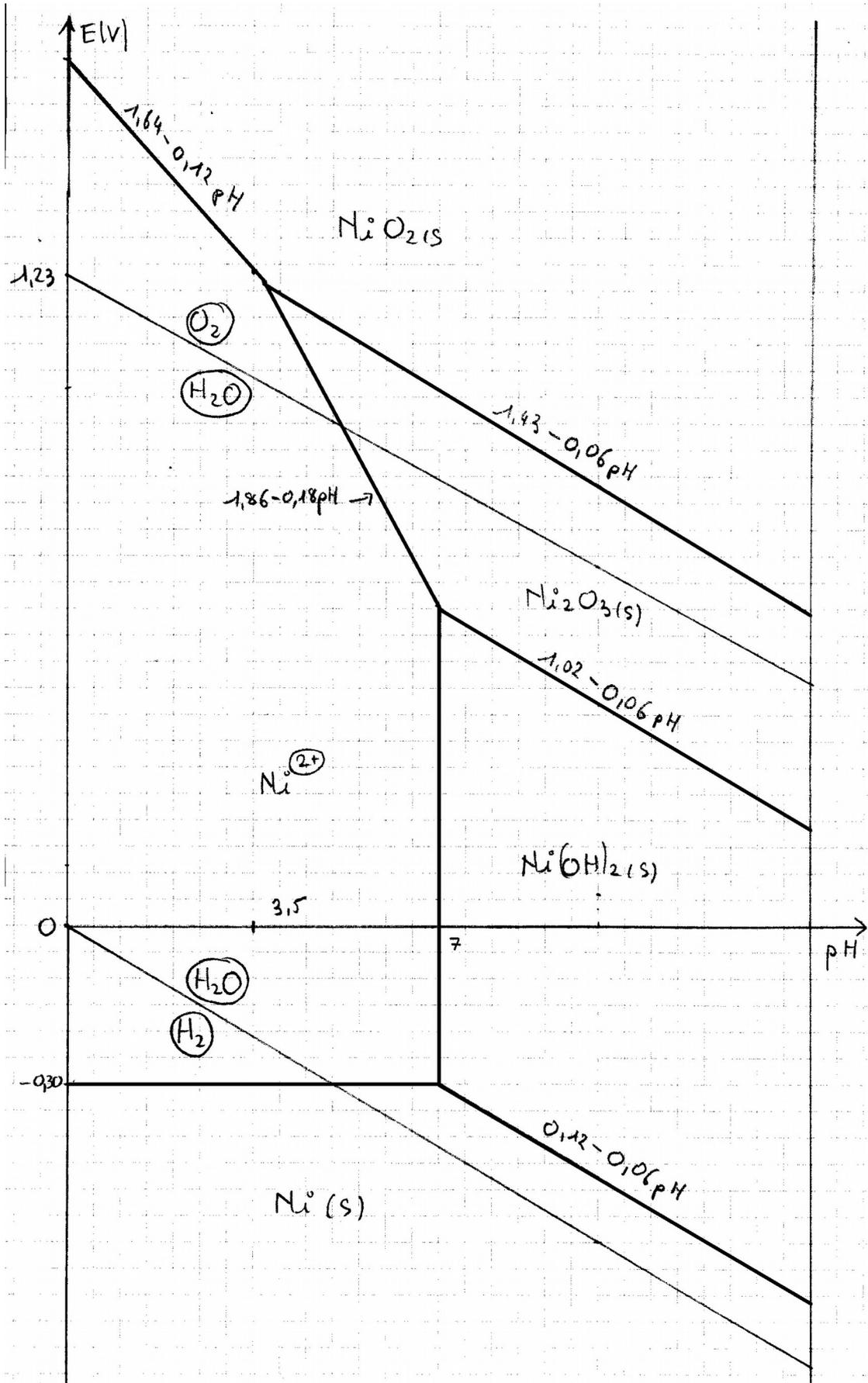


Diagramme E - pH du nickel