

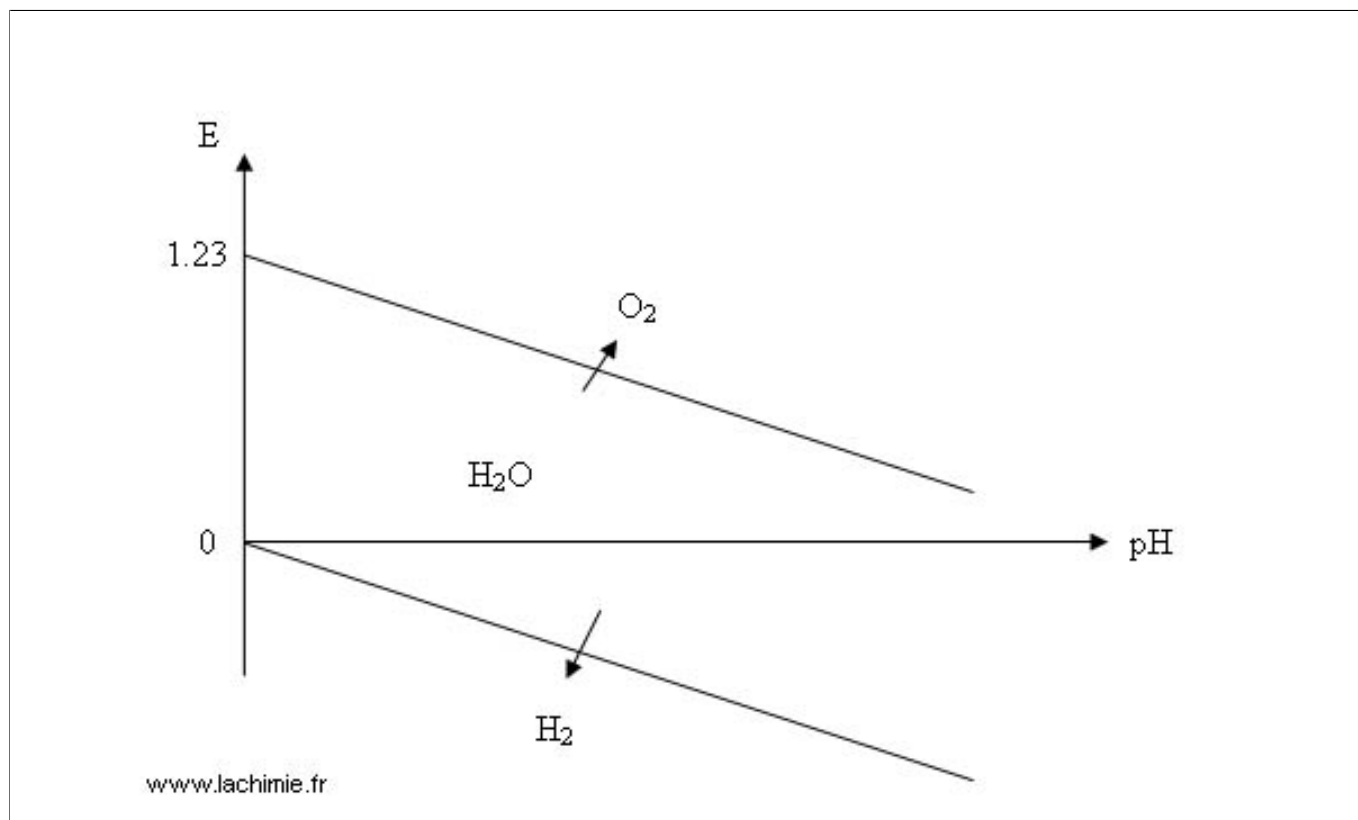
## TD SA4 – Diagrammes E-pH

## Application directe du cours

## Exercice 1: Diagramme de l'eau



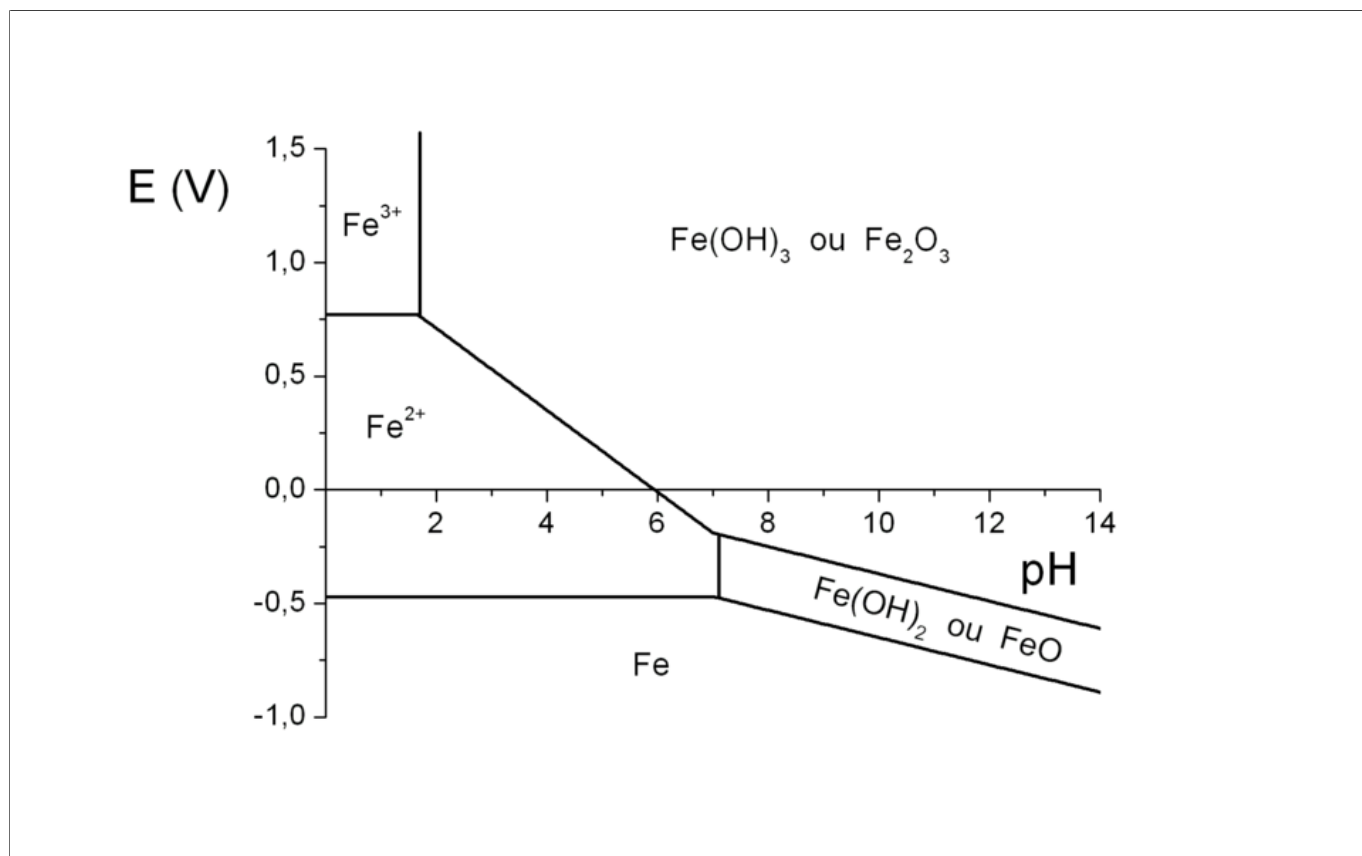
On veut construire le diagramme E-pH associé à l'eau. On notera que ce diagramme est associé à deux éléments : l'oxygène (formes  $O_2$  et  $H_2O$ ) et l'hydrogène (formes  $H_2$  et  $H_2O$ ). Les pressions partielles sont prises à 1 bar en convention de tracé.



## Exercice 2: Diagramme du fer



On veut construire le diagramme E-pH associé au fer. On considère les formes  $Fe$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2$  et  $Fe(OH)_3$ . On choisit une convention de tracé  $C_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les pKs des deux précipités sont respectivement 15,1 et 37,0. On donne les potentiels standards :  $E_{Fe^{2+},Fe}^o = -0,44 \text{ V}$  et  $E_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^o = 0,77 \text{ V}$ .



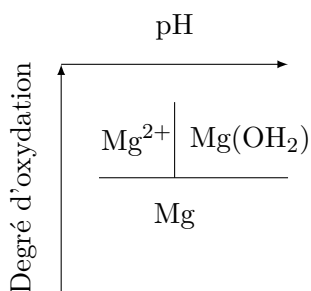
**Exercice 3: Diagramme E-pH du magnésium**



On s'intéresse au diagramme E-pH du magnésium à une concentration de tracé  $C_T$  de  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces du magnésium apparaissant dans le diagramme sont  $\text{Mg}_{(s)}$ ,  $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ . On indique que le potentiel standard associé au couple  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  vaut  $-2,37 \text{ V}$ . Le produit de solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  vaut  $1,5 \cdot 10^{-11}$ .

- 1) Tracer le diagramme E-pH du magnésium. En particulier préciser les pentes et les frontières horizontales et verticales.

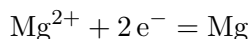
On trace le diagramme simplifié :



On doit donc déterminer trois frontières :

- Entre  $\text{Mg}$  et  $\text{Mg}^{2+}$
- Entre  $\text{Mg}$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- Entre  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

**Frontière entre  $\text{Mg}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  :** La demi-équation associée est :

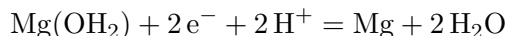


La relation de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log([\text{Mg}^{2+}]) = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} + 0.03 \log(C_T) = -2.43V$$

Il s'agit donc d'une frontière qui ne dépend pas du pH. Elle est horizontale.

**Frontière entre Mg et Mg(OH<sub>2</sub>) :** La demi-équation associée est :



La relation de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{Mg(OH)}_2/\text{Mg}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E_{\text{Mg(OH)}_2/\text{Mg}}^{\circ} - 0.06\text{pH}$$

Il s'agit donc d'une droite décroissante avec le pH.

**Frontière entre Mg<sup>2+</sup> et Mg(OH<sub>2</sub>) :** Il s'agit d'un équilibre de précipitation :



On détermine le pH à la frontière :

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \times K_e^2}{[\text{H}_2\text{O}^+]^2}$$

On en déduit :

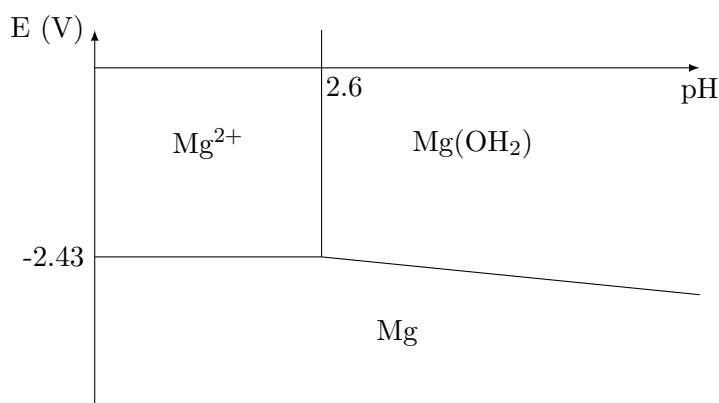
$$[\text{H}_2\text{O}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Mg}^{2+}] \times K_e^2}{K_s}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc :

$$\text{pH} = 2.6$$

Il s'agit donc d'une frontière vertical à 2.6 .

Il y a intersection des trois frontières au point de coordonnées (2.6, -2.43). On peut donc tracer le diagramme :



2) Le magnésium est-il stable dans l'eau ?

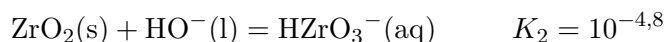
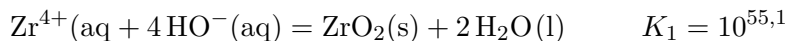
Quelque soit le pH, on constate que le potentiel du magnésium est inférieur à celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Ainsi, le magnésium n'est pas stable dans l'eau.

#### Exercice 4: Diagramme E-pH du zirconium

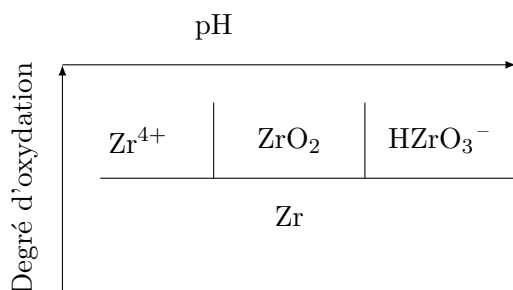


Tracer le diagramme E-pH du zirconium en considérant les espèces  $\text{Zr}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Zr}_{(\text{aq})}^{4+}$ ,  $\text{ZrO}_{2(\text{s})}$ ,  $\text{HZrO}_{3-\text{(aq)}}$ . La concentration de tracé  $C_T$  sera égale à  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le potentiel standard associé au couple  $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}$

vaut  $-1,44$  V. On déterminera tous les potentiels standards manquants. On donne les réactions avec leurs constantes :



On trace le diagramme simplifié :



On étudie ensuite les frontières une par une :

**Frontière entre  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{HZrO}_3^{-}$**  : On utilise l'équilibre donné dans l'énoncé pour écrire la relation :

$$K_1 = \frac{1}{[\text{Zr}^{4+}] \times [\text{HO}^{-}]^4} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Zr}^{4+}] \times K_e^4} = \frac{[\text{H}^+]^4}{C_T \times K_e^4}$$

On obtient donc :

$$[\text{H}^+] = K_e \times K_1^{\frac{1}{4}} \times C_T^{\frac{1}{4}}$$

On en déduit :

$$pH = -\log([\text{H}^+]) = pK_e - \frac{1}{4}\log(K_1) - \frac{1}{4}\log(C_T) = 1,7$$

Il s'agit bien d'une frontière verticale.

**Frontière entre  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HZrO}_3^{-}$**  : On utilise l'équilibre donné dans l'énoncé pour écrire la relation :

$$K_2 = \frac{[\text{HZrO}_3^{-}]}{[\text{HO}^{-}]} = \frac{[\text{H}^+] \times C_T}{K_e}$$

On obtient donc :

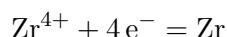
$$[\text{H}^+] = K_e \times K_2 \times C_T$$

On en déduit :

$$pH = 12,8$$

Il s'agit bien d'une frontière verticale.

**Frontière entre  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Zr}$**  : La demi-équation associée est :



La relation de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}}^{\circ} + \frac{e_0}{4}\log([\text{Zr}^{4+}]) = -1,44 \text{ V}$$

Il s'agit donc d'une frontière qui ne dépend pas du pH. Elle est horizontale.

**Frontière entre  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Zr}$**  : La demi-équation associée est :



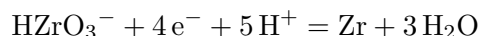
La relation de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}}^{\circ} + \frac{e_0}{4} \log([\text{H}^+]^4) = E_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}}^{\circ} - e_0 pH$$

On peut déterminer le potentiel standard manquant avec le point particulier (1,7;-1,44). On en déduit :

$$E_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}}^{\circ} = -1,42 \text{ V}$$

**Frontière entre  $\text{HZrO}_3^-$  et  $\text{Zr}$  :** La demi-équation associée est :



La relation de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{HZrO}_3^-/\text{Zr}}^{\circ} + \frac{e_0}{4} \log([\text{H}^+]^5 \times [\text{HZrO}_3^-]) = E_{\text{HZrO}_3^-/\text{Zr}}^{\circ} - \frac{5e_0}{4} pH + \frac{e_0}{4} \log(C_T)$$

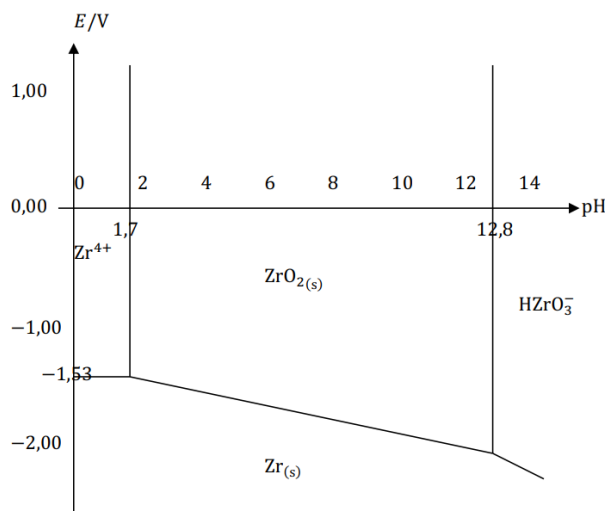
On peut déterminer le potentiel standard manquant avec le point d'intersection avec la frontière précédente au pH 12,8 :

$$E = E_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}}^{\circ} - e_0 - opH = -2,19 \text{ V}$$

Et donc :

$$E_{\text{HZrO}_3^-/\text{Zr}}^{\circ} = -1,23 \text{ V}$$

Il ne reste donc plus qu'à tracer le diagramme E-pH :



## Pour réfléchir un peu plus

### Exercice 5: Diagramme E-pH du chlore



Tracer le diagramme E-pH associé à l'élément chlore. On prendra en compte les espèces  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$ .

**Données :**

$$pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5 \quad E^{\circ}(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V} \quad E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$$

## Exercice 6: Diagramme E-pH du cadmium



Dans cet exercice on considère les espèces  $\text{Cd(s)}$ ,  $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$  et  $\text{HCdO}_2^-(\text{aq})$ . La concentration de cadmium dissout vaut  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par convention de tracé.

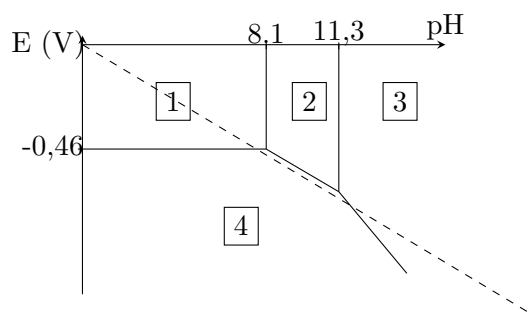


Diagramme E-pH du cadmium

- 1) Indiquer les nombres d'oxydation des espèces de cadmium étudiées.

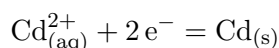
On a :  $\text{Cd(s)}$  : do = 0 ;  $\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+}$  : do = +II ;  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$  : do = +II ;  $\text{HCdO}_2^-(\text{aq})$  : do = +II.

- 2) Placer les espèces de cadmium sur le diagramme.

On a en zone 4 :  $\text{Cd(s)}$  ; en zone 1 :  $\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+}$  ; en zone 2 :  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$  et en zone 3 :  $\text{HCdO}_2^-(\text{aq})$ .

- 3) Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ .

La demi équation électronique associée à ce couple est :



Elle n'implique donc pas de changement de pH. Il s'agit de la frontière horizontale. On lit  $E = -0,46$ . Or d'après la formule de Nernst :

$$E = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + \frac{e_0}{2} \log([\text{Cd}^{2+}])$$

Comme la concentration en espèce dissoute est donnée, on peut calculer :

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = E - \frac{e_0}{2} \log([\text{Cd}^{2+}]) = -0,40 \text{ V}$$

- 4) Déterminer le produit de solubilité du dihydroxyde de cadmium.

On écrit la réaction de solubilisation :



On a alors :

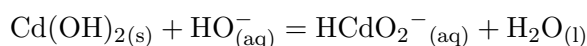
$$K_s = [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$$

Or à cette frontière, tout l'élément cadmium dissout est sous la forme  $\text{Cd}^{2+}$ . On a donc :

$$K_s = 1,6 \cdot 10^{-14}$$

- 5) Calculer la constante de formation de  $\text{HCdO}_2^-$  à partir de du dihydroxyde de cadmium et d'ions hydroxydes.

On regarde l'équilibre :



On ne fera pas la confusion, il ne s'agit pas uniquement d'une réaction acido-basique. Donc la

constante associée n'est pas un Ka. On la notera  $K_1^o$ . On a alors :

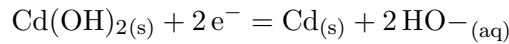
$$K_1^o = \frac{[\text{HCdO}_2^-]}{[\text{HO}^-]}$$

La frontière associée est verticale à  $\text{pH} = 11,3$ . On a donc :

$$K_1^o = 10^{-5}$$

- 6) Donner l'expression de la droite séparant le domaine du dihydroxyde de cadmium et le domaine du cadmium solide.

La seule constante thermodynamique connue est le potentiel standard calculé précédemment. On écrit la demi-équation électronique associée au couple considéré :



On peut donc appliquer la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^o + \frac{e_o}{2} \log([\text{HO}^-]^2) = E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^o - e_o \text{pH}$$

On peut également écrire avec le couple  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  :

$$E = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^o + \frac{e_o}{2} \log([\text{Cd}^{2+}]) = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^o + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{K_s}{[\text{HO}^-]^2}\right)$$

On obtient donc :

$$E = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^o + \frac{e_o}{2} \log\left(\frac{K_s}{[K e^2]}\right) - e_o \text{pH}$$

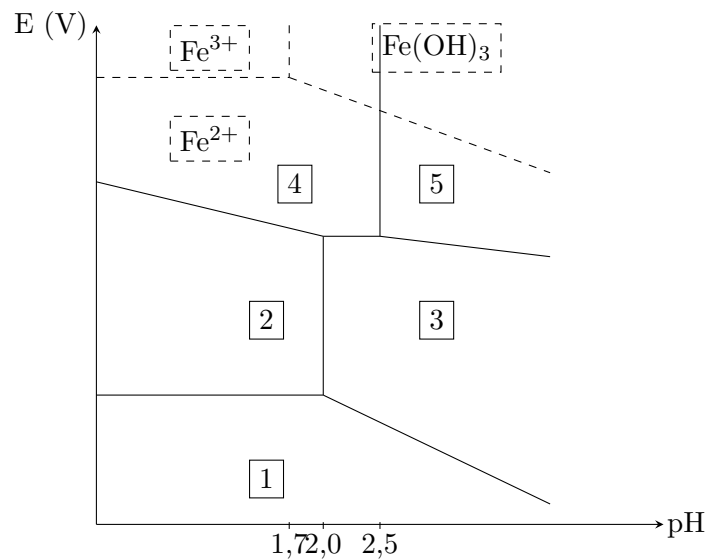
- 7) Que se passe-t-il si l'on place du cadmium dans l'eau ?

On trace la droite associée au couple de l'eau (en pointillés). On constate alors qu'il y a un petit domaine de stabilité. Ainsi, selon le pH, le cadmium réagit ou non.

### Exercice 7: Diagramme E-pH de l'uranium



On considère le diagramme E-pH de l'uranium, incomplet ci-dessous, superposé au diagramme du fer, complet. Les espèces considérées seront  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{U}(\text{OH})_4$  pour l'uranium. On limitera toute l'étude à  $\text{pH} < 4$ . Les concentrations des espèces dissoutes à la frontière seront prises égales à  $C_T = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



Diagrammes E-pH superposés de l'uranium et du fer

Données :

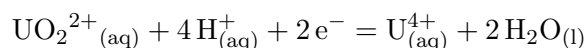
$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$	$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{U}(\text{OH})_4$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
$E^\circ = 0,31 \text{ V}$	$E^\circ = -0,63 \text{ V}$	$E^\circ = 0,77 \text{ V}$	$pK_{s1} = 24$	$pK_{s2} = 49$	$pK_{s3} = 38$

- 1) Identifier les entités des zones numérotées de 1 à 5.

On détermine les degrés d'oxydation de l'uranium dans les différentes entités. Il est ensuite alors aisé d'attribuer : 1 :  $\text{U}^{3+}$  ; 2 :  $\text{U}^{4+}$  ; 3 :  $\text{U}(\text{OH})_4$  ; 4 :  $\text{UO}_2^{2+}$  ; 5 :  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ .

- 2) Établir l'équation de la frontière entre  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{U}^{4+}$ .

On écrit la demi-équation électronique :



On peut donc appliquer la relation de Nernst :

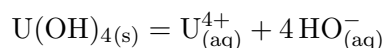
$$E = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^\circ + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]C^{o4}} \right)$$

Avec la convention de concentration donnée dans l'énoncé, on a :

$$E = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^\circ + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{C_T[\text{H}^+]^4}{C_T C^{o4}} \right) = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^\circ - 2e_0 pH$$

- 3) Déterminer l'équation de la frontière entre  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{U}(\text{OH})_4$ .

On considère la réaction de dissolution :



A la frontière, il y a équilibre et donc :

$$K_{s2} = \frac{[\text{U}^{4+}][\text{HO}^-]^4}{C^{o5}}$$

On a donc :

$$[\text{HO}^-]^4 = \frac{K_{s2}}{[\text{U}^{4+}]} = \frac{K_{s2}}{C_T}$$

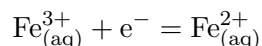
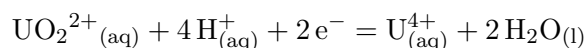
Finalement :

$$pH = pK_e + \log([\text{HO}^-]) = pK_e + \frac{1}{4} \log \left( \frac{K_{s2}}{C_T} \right) = pK_e - \frac{1}{4} (pK_{s2} - \log(C_T)) = 2,0$$

- 4) On mélange 25 mL d'acide chlorhydrique à  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 25 mL de  $\text{Fe}^{3+}$  à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 25 mL de  $\text{U}^{4+}$  à  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 25 mL d'eau distillée.

- a) A l'aide du diagramme, déterminer la réaction qui se produit ainsi que sa constante.

On observe que les domaines de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{U}^{4+}$  sont disjoints. On obtiendra les espèces dans le domaine joint, c'est à dire  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{UO}_2^{2+}$ . Les demi-équations sont :



On peut donc écrire l'équation de la réaction :





La constante vaut :

$$K^o = 10^{\frac{2}{e_o} \Delta E_o} = 3,9 \times 10^{15}$$

b) Déterminer la composition de la solution à l'état final.

La réaction de la question précédente est considérée comme totale. Le réactif limitant est l'uranium. On a :

$$\xi_{max} = n_{o,U^{4+}} = 1 \text{ mmol}$$

L'acide chlorhydrique est un acide fort et donc est quantitativement transformé en  $\text{H}_3\text{O}^+$ . On a donc à l'état final :

Espèce	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{U}^{4+}$	$\text{UO}_2^{2+}$
C (mol · L <sup>-1</sup> )	0,14	0,02	$5,0 \times 10^{-3}$	0	0,01

c) Déterminer les coordonnées sur le diagramme E-pH du point associé à la solution finale.

On a :

$$pH = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o}\right) = 0,85$$

Et le potentiel peut être calculé grâce au couple du fer :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + \frac{e_o}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) =$$

L'application numérique donne :

$$E = 0,17 \text{ V}$$

Les coordonnées du point sont donc (0,85;0,17).

d) Préciser un protocole de mesure du potentiel et du pH.

Pour le pH il suffit d'étalonner un pH-mètre et de mesurer le pH de la solution à l'aide d'une électrode de verre. Pour le potentiel, on utilise une électrode de référence d'un côté et on plonge un fil de platine dans la solution à analyser. La mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes, à l'aide d'un voltmètre, permet par différence d'aboutir au potentiel cherché.

## Exercice 8: Diagramme E-pH du nickel

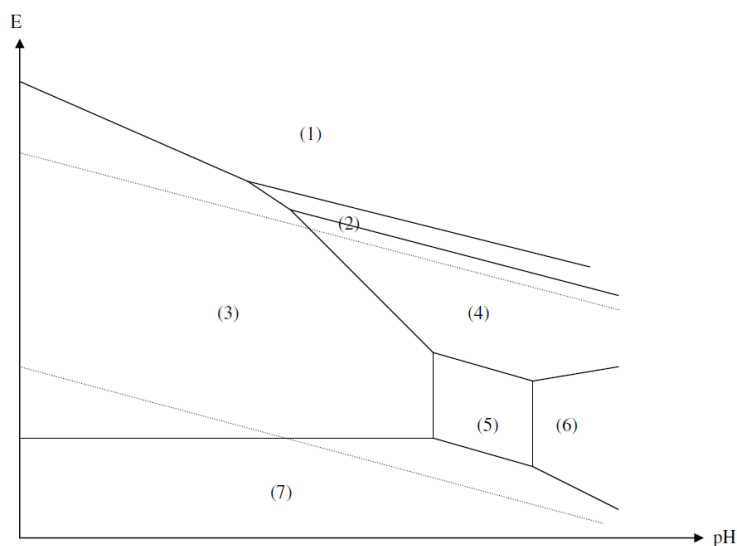


L'allure du diagramme E-pH associé à l'élément Nickel est donnée ci-dessous. Les espèces prises en compte sont les suivantes : les solides Ni, Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO<sub>2</sub> et les ions dissous Ni<sup>2+</sup> et HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. La concentration globale des espèces dissoutes est prise égale à  $C_T = 10^{-6}$  mol · L<sup>-1</sup>. Les segments en traits pointillés correspondent aux couples de l'eau. On précise les équations numériques de certaines frontières :

- (3)/(7) :  $E = -0,43 \text{ V}$  ;
- (3)/(5) :  $\text{pH} = 9,6$  ;
- (1)/(3) :  $E = 1,80 - 0,12 \text{ pH}$  pour  $\text{pH}$  compris entre 0 et 6.

Données :

- $E^o(\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}) = 1,74 \text{ V}$
- $E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = 1,62 \text{ V}$

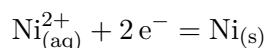


- 1) Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité ou de prédominance en justifiant la réponse.

On calcule les degrés d'oxydation du nickel dans les entités proposées : Ni : 0, Ni(OH)<sub>2</sub> : +II, Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : +8/3 (2 à +III et 1 à +II), Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : +III, NiO<sub>2</sub> : +IV, Ni<sup>2+</sup> : +II et HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup> : II. On a donc : (1) : NiO<sub>2</sub>, (2) : Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (4) : Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (3) : Ni<sup>2+</sup>, (5) : Ni(OH)<sub>2</sub>, (6) : NiO<sub>2</sub>H<sup>-</sup>; (7) : Ni. En particulier, on remarque bien les deux frontières verticales entre les trois entités contenant le Ni à +II.

- 2) Déterminer la valeur du potentiel standard du couple Ni<sup>2+</sup>/Ni.

On utilise la frontière entre 3 et 7. On a alors la demi-équation :



On peut donc écrire la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{C^{\circ}} \right)$$

On a donc :

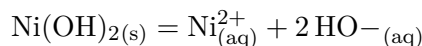
$$E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^{\circ}} \right)$$

Donc :

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = E - \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^{\circ}} \right) = -0,25 \text{ V}$$

- 3) Déterminer la valeur du produit de solubilité de Ni(OH)<sub>2</sub>.

On étudie l'équilibre à la frontière (3)/(5). On a alors :



On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2}{C^{\circ 3}}$$

L'équilibre a lieu à la frontière donc on a :

$$pH = 9,6 \quad [\text{Ni}^{2+}] = C_T$$

On en déduit :

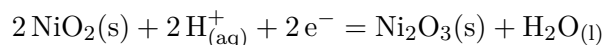
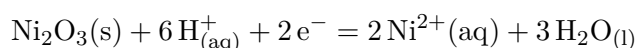
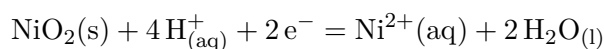
$$[\text{HO}^{-}] = 10^{pH - pK_e} = 10^{-4,4}$$

Et donc :

$$K_s = 10^{-14,8}$$

- 4) Déterminer le potentiel standard du couple NiO<sub>2</sub>/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir des potentiels standards dans l'énoncé.

On peut écrire les demi-équations électroniques :



On a donc les relations de Nernst :

$$E = E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]C^{o3}} \right) \quad (1)$$

$$E = E^o(\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Ni}^{2+}]^2 C^{o4}} \right) \quad (2)$$

$$E = E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{C^{o2}} \right) \quad (3)$$

On a donc si on fait  $2 \cdot (1) - (2) - (3)$  :

$$2E - E - E = 2E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) - E^o(\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}) - E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3)$$

Et donc :

$$E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3) = 2E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) - E^o(\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}) = 1,5 \text{ V}$$

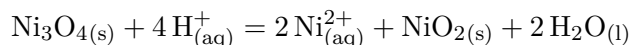
- 5) On observe que  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  est stable dans l'eau. Cela est-il cohérent avec le diagramme? Commenter.

D'après le diagramme,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  n'est pas stable dans l'eau car il possède un domaine d'existence disjoint. Ce n'est pas cohérent avec l'observation, la réaction avec l'eau doit être bloquée cinétiquement.

- 6) On disperse 0,02 mol de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  solide dans 1L d'eau pure dans laquelle on ajoute progressivement de l'acide jusqu'à  $\text{pH} = 5$ .

a) Déterminer la réaction ayant lieu et sa constante.

D'après le diagramme, on voit que  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  se dismutera en  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{NiO}_2$ . On a donc la réaction :



La constante de réaction vaut :

$$K^o = 10^{\frac{4}{e_o} \Delta E^o} = 1,2 \times 10^4$$

b) Déterminer la composition à l'état final et le potentiel que l'on peut mesurer avec cette solution.

La réaction précédente est considérée comme totale. On a pour avancement :

$$\xi_{max} = 0,02 \text{ mol}$$

Et donc on a :

Espèce	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiO}_2$
n (mol)	$10^{-5}$	0,04	0,02

On peut alors calculer le potentiel selon :

$$E = E^o(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]C^{o3}} \right) = 1,06 \text{ V}$$

- 7) Le nickel métal n'est pratiquement pas corrodé en solution acide. Commenter cette observation au regard du diagramme proposé.

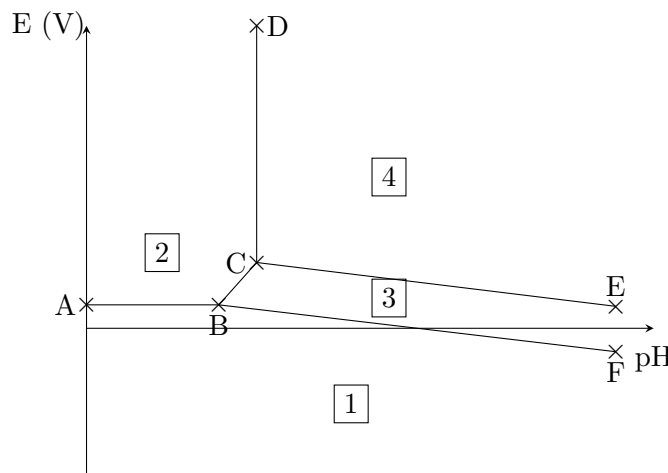
On constate que le nickel et l'eau n'ont pas de domaine joint. Ainsi, thermodynamiquement, le nickel n'est pas stable dans l'eau. Si la réaction ne se produit pas, c'est qu'il y a un blocage

cinétique.

**Exercice 9: Diagramme E-pH du cuivre**



On étudie le diagramme E-pH du cuivre pour lequel on a considéré les espèces Cu(s), Cu<sup>+</sup>(aq), Cu<sup>2+</sup>(aq), Cu(OH)<sub>2</sub>(s), Cu<sub>2</sub>O(s). Par convention de tracé, la concentration de travail pour les espèces dissoutes aux frontières est notée C<sub>T</sub> et est égale à 0,1 mol · L<sup>-1</sup>. On précise les coordonnées des points A : (0;0,31) ; B : (3,5;0,31) et C : (4,5;0,37).



**Données :**

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = 0,16 \text{ V} \quad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

1) Placer les espèces du cuivre sur le diagramme.

On utilise les degrés d'oxydation pour placer : 1) Cu ; 2) Cu<sup>2+</sup> ; 3) Cu<sub>2</sub>O ; 4) Cu(OH)<sub>2</sub>.

2) Déterminer le pKs du solide Cu(OH)<sub>2</sub>.

On étudie la frontière DC. Elle correspond à la précipitation :

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^{-}(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$$

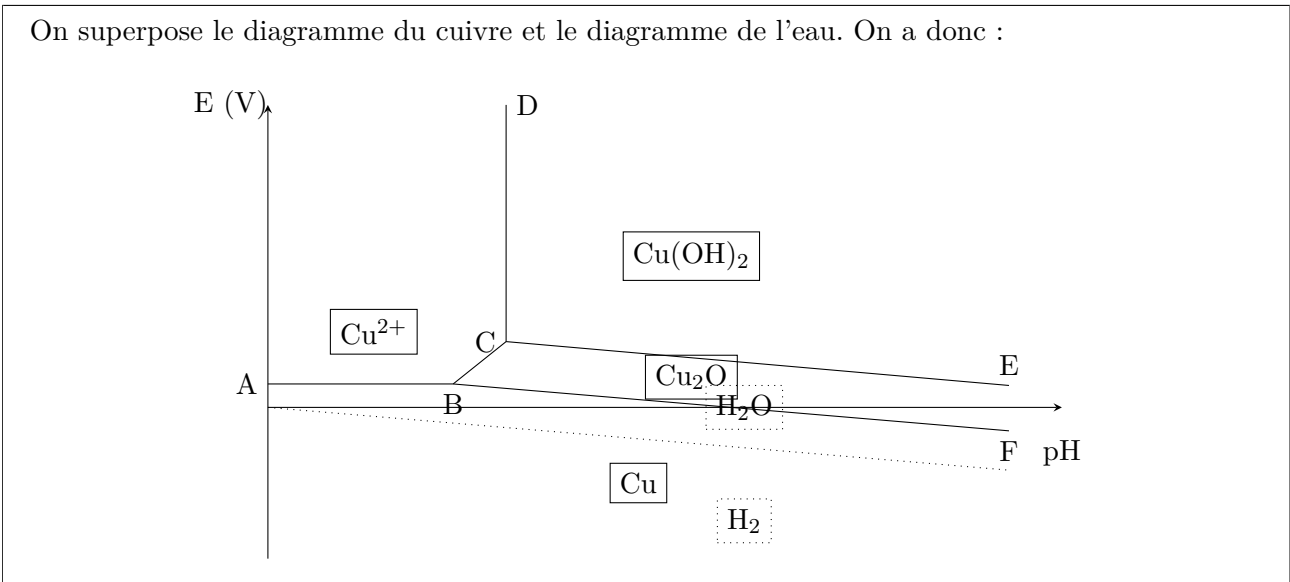
A la frontière il y a équilibre et on peut donc écrire :

$$K_s = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2}{C^{\circ 3}} = \frac{C_T 10^{2\text{pH} - 2\text{p}K_e}}{C^{\circ}} = 10^{-20}$$

On en déduit donc :

$$\text{p}K_s = 20$$

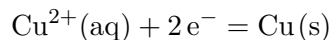
3) Préciser les espèces du cuivre stables dans l'eau.



On constate que toutes les espèces du cuivre étudiées ont un domaine joint avec l'eau. Elles sont donc toutes stables.

- 4) Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  à l'aide du diagramme.

On étudie la frontière A/B. On a alors la demi-équation :



Ainsi on peut appliquer la relation de Nernst :

$$E_{AB} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right)$$

On en déduit avec la valeur d'ordonnée de A :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

- 5) Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ .

On considère un système comprenant les espèces  $\text{Cu}(\text{s})$ ,  $\text{Cu}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ . On peut alors écrire trois relations de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right) \quad (1)$$

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \frac{e_0}{1} \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right) \quad (2)$$

$$E = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}^+]}{C^\circ} \right) \quad (3)$$

Par combinaison linéaire  $2 \cdot (1) - (2) - (3)$ , on en déduit :

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 2E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,52 \text{ V}$$

- 6) Identifier ou tracer les droites associées aux couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ . Commenter sur la stabilité des espèces étudiées.

Pour le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , on aurait à la frontière :

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \frac{e_0}{1} \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$$

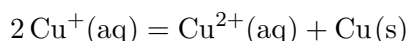
Pour le couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ , on aurait à la frontière :

$$E = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}^+]}{C^\circ} \right) = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right)$$

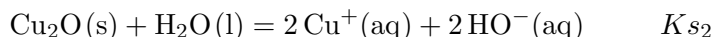
Cela crée deux domaines disjoints pour  $\text{Cu}^+$ , il n'est pas stable. C'est pourquoi il n'apparaît pas sur le diagramme.

- 7) En déduire la réaction que subit l'ion  $\text{Cu}^+$ , sa constante thermodynamique et préciser le nom de ce type de réaction.

Il s'agit d'une dismutation :



8) Déterminer le produit de solubilité de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , constante thermodynamique de la réaction :



Lorsque cette réaction est à l'équilibre, on a :

$$K_{s2} = \frac{[\text{Cu}^+]^2[\text{HO}^-]^2}{C^{\circ 4}}$$

On a donc :

$$\log\left(\frac{[\text{Cu}^+]}{C^{\circ}}\right) = pK_e - \frac{1}{2}pK_{s2} - pH$$

C'est le cas au point B. On a donc par exemple en considérant le couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  :

$$E_B = E^{\circ}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{e_o}{1} \log\left(\frac{[\text{Cu}^+]}{C^{\circ}}\right)$$

On en déduit donc :

$$E_B = E^{\circ}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + e_o \left( pK_e - \frac{1}{2}pK_{s2} - pH_B \right)$$

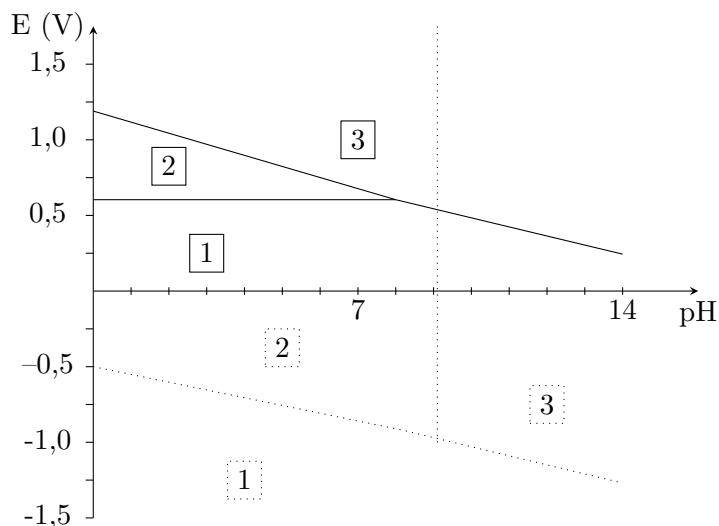
On en déduit donc :

$$pK_{s2} = 2 \frac{E^{\circ}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - E_B}{e_o} + 2pK_e - 2pH_B = 28,1$$

### Exercice 10: Titrage des ions borohydrures



On veut doser par retour les ions borohydrures  $\text{BH}_4^-$  issu d'un flacon commercial afin de vérifier sa pureté. Pour ce faire on introduit 0,189 g de borohydrure de sodium dans 100 mL de soude à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  contenant 10 mmol d'iodate de potassium  $\text{KIO}_3$ . Après réaction on prélève 10 mL de cette solution que l'on dilue par un ajout de 50 mL d'eau. On ajoute 1g de iodure de potassium puis on acidifie à  $\text{pH} = 1$ . Enfin on dose le diiode apparu par des ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent trouvé est de 21,0 mL.



Diagrammes E-pH de l'iode et du bore

1) Expliquer le principe d'un titrage retour.

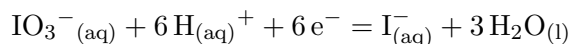
Il s'agit de faire réagir les borohydrures avec un réactif introduit en excès puis de titrer l'excès restant de ce réactif. On connaît donc la quantité de borohydrure par différence.

2) Placer dans le diagramme E-pH proposé les espèces  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ .

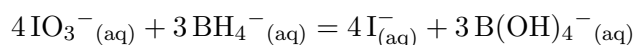
Déterminons les degrés d'oxydation des espèces en présence :  $\text{BH}_4^-$  : +IV ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  : +III,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  : +III,  $\text{I}_2$  : 0,  $\text{I}^-$  : -I,  $\text{IO}_3^-$  : +V. On peut par exemple voir que la frontière entre  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  doit être verticale car ils ont le même nombre d'oxydation. On sait donc que les traits pleins sont associés à l'iode et les pointillés au bore. On peut donc identifier les zones pour le diiode : 1 :  $\text{I}^-$ , 2 :  $\text{I}_2$  et 3 :  $\text{IO}_3^-$ . Pour le bore : 1 :  $\text{BH}_4^-$ , 2 :  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et 3 :  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ .

- 3) A l'aide du diagramme, indiquer quelles sont les réactions chimiques mises en jeu lors du protocole.

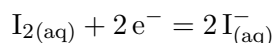
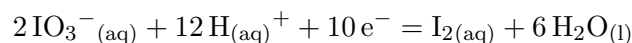
Au début il y a des ions borohydrure et des iodate. Ces deux espèces ne possèdent pas de domaine commun donc elles vont réagir. On a les demi-équations :



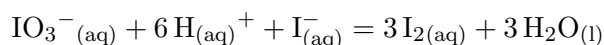
On a donc la réaction :



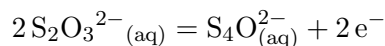
Ensuite, lors de l'acidification, on constate que les iodates restant et les iodures n'ont pas de domaine commun. Écrivons les demi-équations concernées :



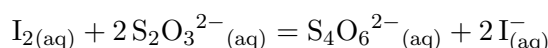
On peut donc écrire la réaction de médiamutation :



Enfin il y a la réaction de titrage qui implique le ions thiosulfate :



On a donc la réaction de titrage :



- 4) Déterminer la quantité de matière d'ions borohydrures réellement introduits au début.

Remontons le fil des réactions. Lors du titrage, on détermine la quantité de diiode à la fin :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On sait ensuite que le diiode formé est obtenu par la réaction de médiamutation. On a donc :

$$n_{\text{IO}_3^-, \text{exces}} = \frac{n_{\text{I}_2}}{3} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On a donc :

$$n_{\text{IO}_3^-, \text{reaction}} = n_{\text{IO}_3^-, \text{initial}} - n_{\text{IO}_3^-, \text{exces}} = 6,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

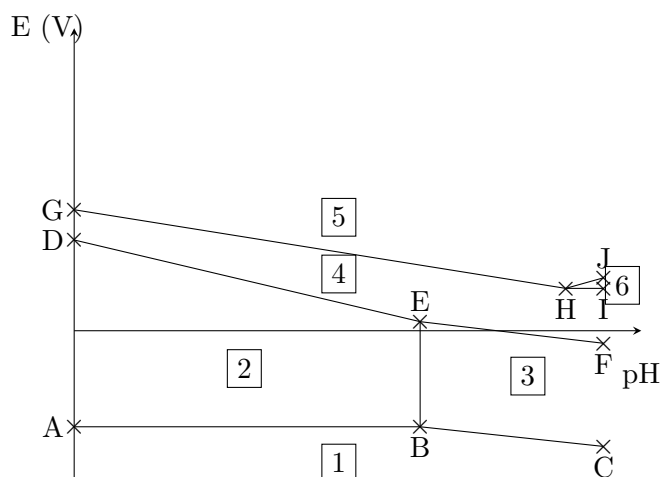
On peut donc en déduire finalement :

$$n_{\text{BH}_4^-} = \frac{3n_{\text{IO}_3^-, \text{reaction}}}{4} = 4,88 \text{ mol}$$

## Exercice 11: Diagramme E-pH du manganèse



On étudie le diagramme E-pH de l'élément manganèse. Pour ce faire, on considère les espèces  $\text{Mn(s)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ,  $\text{MnO}_2(\text{s})$  et  $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ . La convention de tracer est de poser la somme des concentrations des espèces dissoutes comme étant une constante notée  $C_T$ . On donne les coordonnées des points suivants : A : (0;-1,27) ; D : (0;1,20) ; G : (0;1,60) ; B : (9,15;-1,27).



Données à 25°C :

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

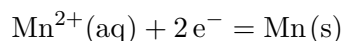
$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,84 \text{ V}$$

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation du manganèse dans les différentes espèces et placer ces espèces dans le diagramme.

Le degré d'oxydation du manganèse dans les entités  $\text{Mn(s)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ,  $\text{MnO}_2(\text{s})$  et  $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$  est respectivement 0, +II, +VII, +IV et +II. On attribue les zones comme suit : 1 : Mn ; 2 :  $\text{Mn}^{2+}$  ; 3 :  $\text{Mn(OH)}_2$ , 4 :  $\text{MnO}_2$  ; 5 :  $\text{MnO}_4^-$ , 6 :  $\text{MnO}_4^{2-}$ .

- 2) Déterminer la valeur de la concentration de tracé du diagramme  $C_T$ .

On étudie la frontière  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$ . On peut alors écrire :



Et avec la relation de Nernst :

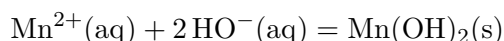
$$E = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right)$$

On en déduit avec la valeur donnée par l'énoncé :

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

- 3) En déduire la valeur du produit de solubilité de  $\text{Mn(OH)}_2$ .

On étudie la frontière verticale B-E. Il s'y produit l'équilibre de précipitation :



A la frontière cet équilibre est établi et donc on peut écrire :

$$K_s = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C_o^3} = \frac{C_T 10^{2K_e - 2pH}}{C_o}$$

On en déduit :

$$K_s = 12,7$$

- 4) Déterminer, par un calcul, la valeur du potentiel standard du couple  $\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2$ . Vérifier le résultat de manière graphique.



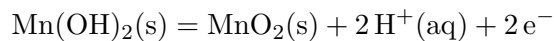
On étudie la frontière D-E. La demi-équation associée est :



On peut donc écrire :

$$E_{DE} = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]C^{\circ 3}} \right) = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - 2e_o pH - \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right)$$

On étudie la frontière E-F. La demi-équation associée est :



On peut donc écrire :

$$E_{EF} = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2) - e_o pH$$

On peut alors calculer au point E :

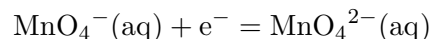
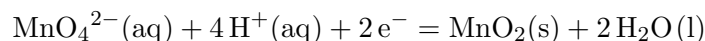
$$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2) - e_o pH_E = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - 2e_o pH - \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right)$$

On en déduit donc :

$$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2) = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - e_o pH - \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right) = 0,78 \text{ V}$$

- 5) Une solution fortement basique de manganate de potassium ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) est verte. Cette solution devient violette par acidification, un précipité brun étant simultanément observé. Ecrire l'équation de la réaction se produisant et la nommer.

Il s'agit de la réaction de dismutation de  $\text{MnO}_4^{2-}$  en  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnO}_4^-$ . On écrit les demi-équations :



On peut donc en déduire l'équation de la réaction :



- 6) Déterminer les coordonnées du point H.

Le point H appartient aux droites (GH) et (HJ) donc il vérifie les deux équations associées. Pour la frontière GH, on a :

$$E_{GH} = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{e_o}{3} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}]^4}{C^{\circ 5}} \right) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - \frac{4e_o}{3} pH + \frac{e_o}{3} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right)$$

Et on a pour la frontière (HJ) :

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})$$

On en déduit donc en particulier au point H :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - \frac{4e_o}{3} pH_H + \frac{e_o}{3} \log \left( \frac{C_T}{C^\circ} \right)$$

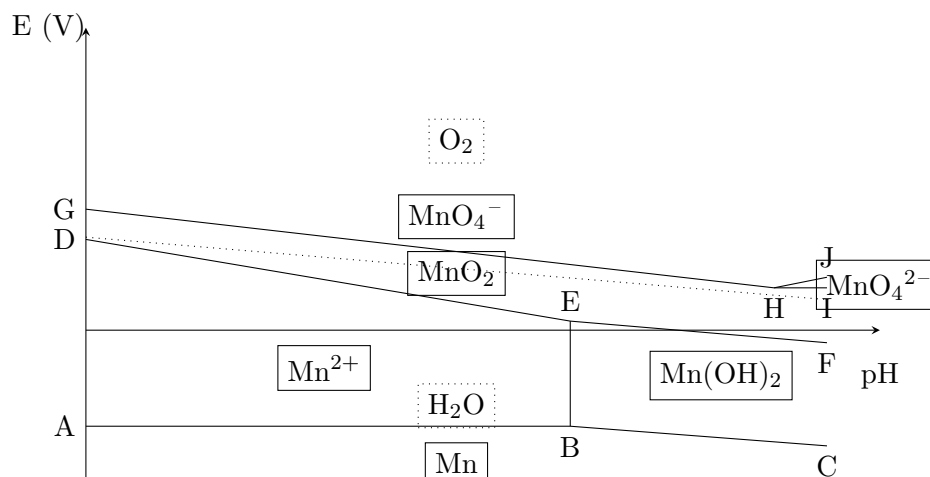
Et donc :

$$pH_H = \frac{3}{4e_o} \left( E^o(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - E^o(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + \frac{e_o}{3} \log \left( \frac{C_T}{C^o} \right) \right) = 13,7$$

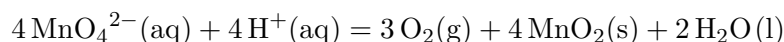
H a donc pour coordonnées (13,7 ; 0,56).

- 7) Une solution violette de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) est instable et évolue très lentement par formation d'un dépôt brun. Justifier et écrire l'équation correspondante. Cette réaction, très lente, sera négligée par la suite.

On peut tracer la frontière entre  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur le diagramme E-pH du manganèse. On obtient alors :



On constate alors que l'eau et le permanganate ont des domaines disjoints. On peut donc proposer la réaction :



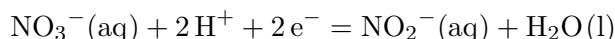
- 8) Dans un dosage manganométrique en milieu acide, impliquant la couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  l'ion permanganate est toujours placé dans la burette. Expliquer pourquoi.

Si le permanganate est placé dans le bécher sous la burette, avant l'équivalence, il y aura des ions  $\text{MnO}_4^{2-}$  et des ions  $\text{Mn}^{2+}$  ensemble. Ces deux ions peuvent réagir pour créer du  $\text{MnO}_2$ . La réaction de titrage ne sera donc plus unique et le titrage en sera perturbé.

- 9) On étudie le titrage des ions nitrites  $\text{NO}_2^-$  par du permanganate.

- a) Placer la frontière correspondante au couple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  dans le diagramme du manganèse.

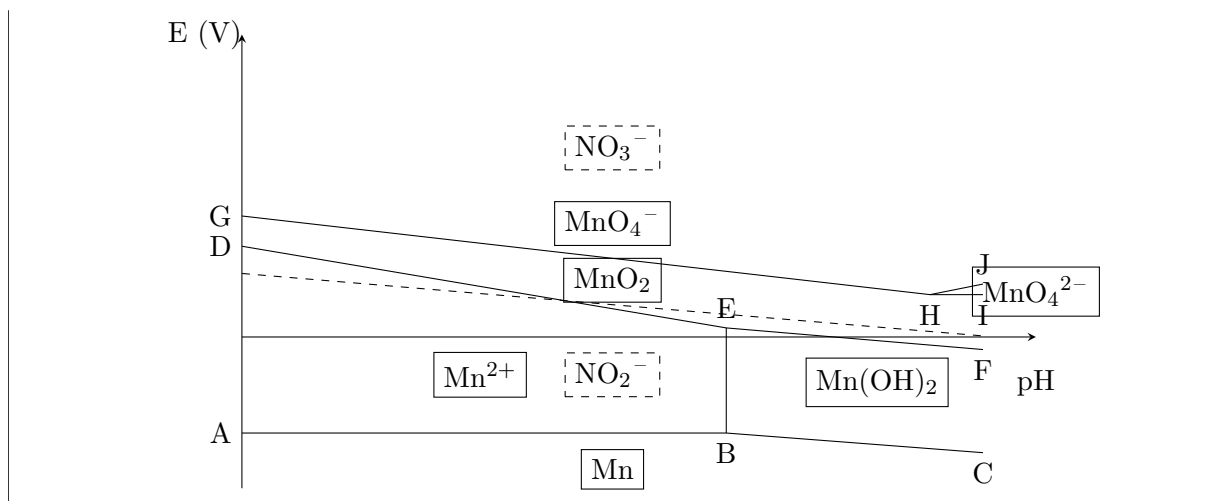
La demi-équation associée est :



La formule de Nernst donne donc :

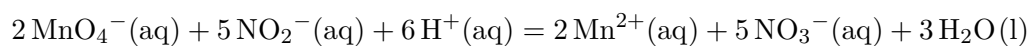
$$E = E^o(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-]C^{o2}} \right) = E^o(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) - e_o pH$$

On obtient donc la superposition :



- b) En déduire l'équation de la réaction se produisant lorsqu'on verse une solution de permanganate dans une solution acide d'ion nitrite.

On peut alors proposer :



- c) Proposer une méthode de suivi de titrage.

On peut suivre ce titrage par colorimétrie en observant la disparition de la couleur violette du permanganate, par potentiométrie, par conductimétrie ou encore par pH-métrie.

- d) Il faut 4,8 mL de solution de permanganate de potassium  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour doser 100 mL de solution de nitrite de potassium. En déduire la concentration de la solution de nitrite.

On peut écrire à l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{n_{\text{NO}_2^-}}{5}$$

On a donc :

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{5[\text{MnO}_4^-]V_E}{2V_p} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$