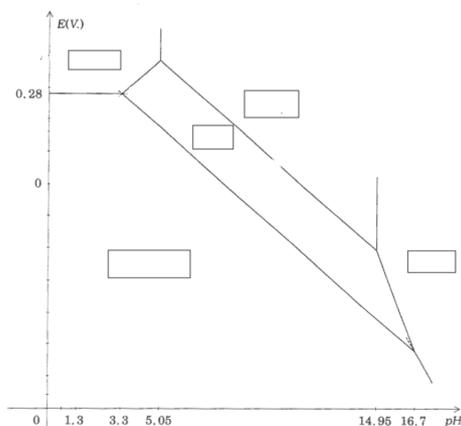


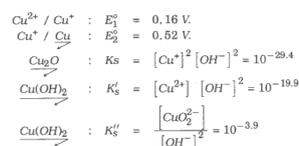
TD : Diagrammes E-pH

1 Exercices

EX1 : Diagramme E-pH du cuivre



On donne le diagramme E-pH du cuivre, tracé pour une concentration en cuivre dissout $[Cu]_{dissout} = 10^{-2}$ mol/L. Ainsi que les données suivantes :



- Placer, dans le diagramme, les espèces $Cu(s)$, $Cu^+(aq)$, $Cu^{2+}(aq)$, $CuO(s)$, $Cu(OH)_2(s)$, $CuO_2^{2-}(aq)$.
- Justifier le tracé du diagramme.
- Retrouver la valeur de potentiel de la frontière entre Cu et $Cu^{2+}(aq)$, on déterminera au préalable la valeur de $E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$.
- Retrouver les valeurs de pH correspondant aux frontières du domaine d'existence de $Cu(OH)_2(s)$.

EX2 : Préparation du dioxyde de titane

- Montrer, en observant le diagramme E-pH fourni, que le titane métallique réduit l'eau. Écrire les bilans correspondant à cette réduction à $pH = 2$ et à $pH = 12$ (on considérera que le titane s'oxyde au degré (+II)).
- Pourquoi le titane est-il un métal passif dans les eaux naturelles aérées ?
- Après séparation du sulfate ferreux par cristallisation, la solution de sulfate de titanyle est traitée par une base qui précipite le dioxyde de titane. Dans quelle partie du diagramme E-pH envisageriez-vous de placer le domaine de l'ion titanyle $TiO^{2+}(aq)$?
- Par quelle réaction de dismutation, dont on écrira le bilan complet, pourrait-on également obtenir le dioxyde de titane ?

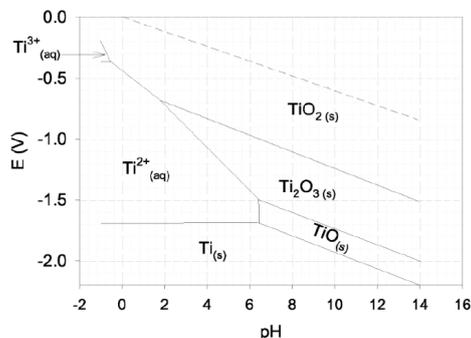


Diagramme potentiel-pH du titane tracé pour une concentration en espèces dissoutes de 10^{-2} mol.L⁻¹. La frontière du couple (H⁺/H₂) est tracée en pointillés.

EX3 : Diagramme potentiel-pH de l'eau oxygénée

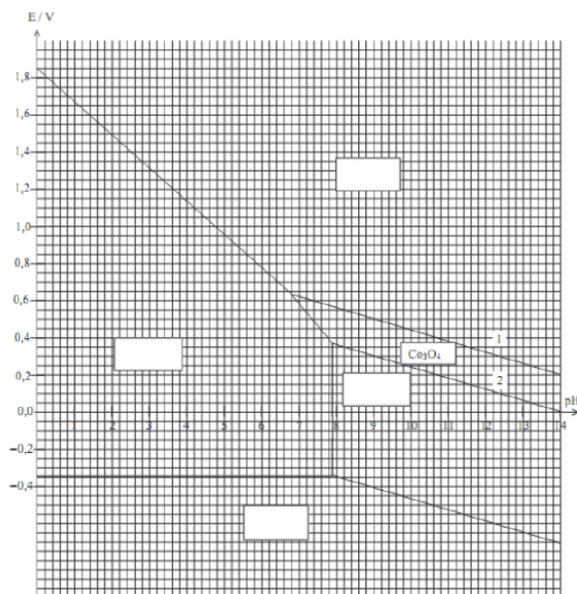
L'eau oxygénée participe à deux couples rédox de potentiels standards à 25° C :



- Tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau oxygénée pour une concentration de 10^{-1} mol.L⁻¹ en H_2O_2 et une pression partielle de 1 bar en $O_2(g)$, le pH variant de 0 à 12. Que peut-on en déduire sur la stabilité de H_2O_2 ?
- L'eau oxygénée est un monoacide très faible de constante d'acidité $K_a = 10^{-12}$. Faire apparaître le domaine de prédominance de l'ion HO_2^- sur le diagramme précédent, pour une concentration de 10^{-1} mol.L⁻¹.

3. Conclure sur la stabilité de l'eau oxygénée.

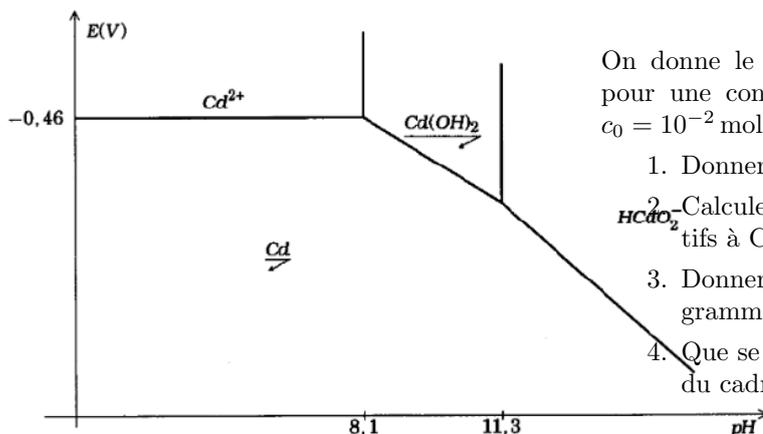
EX4 : Diagramme E-pH du cobalt



Le diagramme potentiel-pH du cobalt est présenté ci-contre : les espèces à considérer sont l'ion Co^{2+} et les solides Co , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 . On suppose que la concentration totale en espèces dissoutes est c . On donne $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 0,28 \text{ V}$.

1. Compléter le diagramme en notant pour chaque domaine l'espèce prédominante.
2. Déterminer c et le produit de solubilité K_{s1} de $\text{CoO}(\text{s})$.
3. Exprimer le potentiel du couple $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})/\text{CoO}(\text{s})$ en fonction du pH.
4. Expliquer le parallélisme des courbes (1) et (2).
5. Déterminer le pH à partir duquel $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ se dismute. Écrire la réaction correspondante.
6. Que se passe-t-il, en principe, si on met du cobalt dans l'eau ?

EX5 : Diagramme potentiel-pH du cadmium

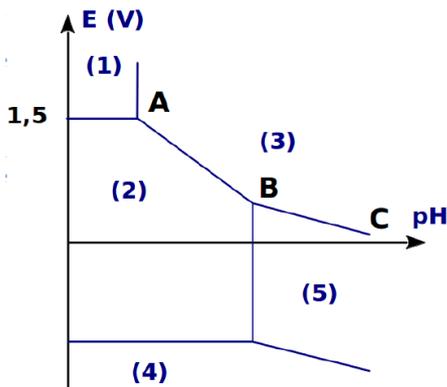


On donne le diagramme E-pH du cadmium pour une concentration en cadmium dissout $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Donner $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.
2. Calculer les produits de solubilité relatifs à $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$.
3. Donner les équations des droites du diagramme.
4. Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ?

EX6 : Diagramme potentiel-pH du manganèse

La figure ci-contre représente le diagramme potentiel-pH du manganèse à 25°C. Il a été tracé en considérant les cinq espèces chimiques suivantes : Mn(s) , Mn²⁺ , Mn(OH)₂(s) , Mn³⁺ et Mn(OH)₃(s) . Les courbes ont été tracées pour une concentration de tracé C₀ = 10 mmol·L⁻¹.

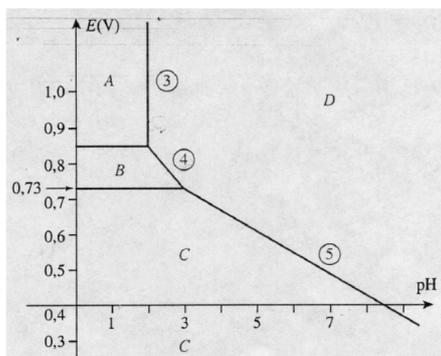


1. Déterminer le pH d'apparition de chacun des hydroxydes.
2. Après avoir déterminé les n.o, identifier l'espèce correspondant à chacun des domaines, en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance d'une espèce en solution ou d'un domaine d'existence.
3. Retrouver les pentes des droites AB et BC à l'aide des demi équations rédox.
4. Les ions Mn³⁺ sont-ils stables en solution aqueuse? Si tel n'est pas le cas, écrire la réaction se produisant et calculer sa constante d'équilibre.

Données : E°(Mn³⁺/Mn²⁺) = 1,50 V ; E°(Mn²⁺/Mn) = 1,17 V ; pKs1 (Mn(OH)₂) = 12, 7 ; pKs2 (Mn(OH)₃) = 35, 7 ; E°(O₂/H₂O) = 1,23 V.

EX7 : Diagramme potentiel-pH du mercure

La figure ci-contre représente le diagramme potentiel-pH du mercure à 25°C. Il a été tracé en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : mercure métal Hg (liquide pur), oxyde de mercure Hg(OH)₂ (solide pur), ion mercure (II) Hg²⁺ et ion mercure (I) Hg₂²⁺ . Les courbes ont été tracées pour une concentration de tracé C₀ = 10 mmol·L⁻¹.



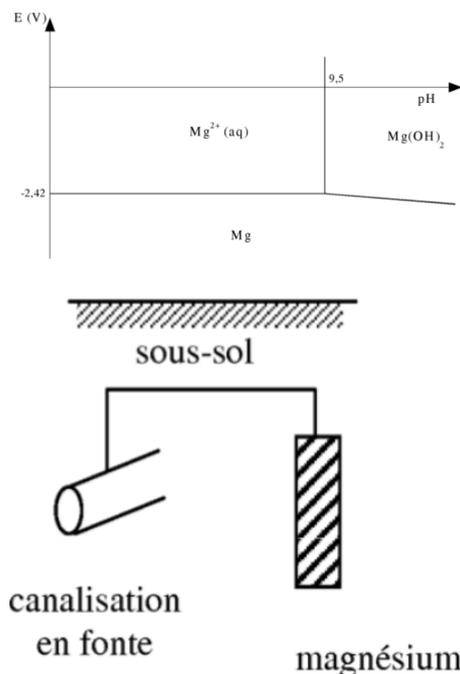
1. Après avoir déterminé les n.o, identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit du domaine d'existence ou de prédominance de l'espèce étudiée.
2. Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E₁ et E₂ des couples Hg(II)/Hg(I) et Hg(I)/Hg(0).
3. Déterminer le produit de solubilité de Hg(OH)₂ .
4. Équilibrer l'équation redox B = C + D. Calculer sa constante d'équilibre.
5. Superposer le diagramme de l'eau et déduire : Le métal mercure est-il attaqué par un acide fort non-oxydant comme l'acide sulfurique dilué ? Existe-t-il une espèce pouvant oxyder l'eau ? Quelles sont les espèces susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air ? Écrire les réactions d'oxydation éventuelles à pH = 5.

Données : E°(O₂/H₂O) = 1,23 V

2 Problème

Pb1 : Diagramme potentiel-pH du magnésium

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $C_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



- Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme inter- vient chacun de ces phénomènes ?
- Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.
- Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium. La canalisation en fonte est-elle ainsi protégée de la corrosion et, si oui, comment s'appelle mode de protection ? On donne $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(s)) = 0,44 \text{ V}$.
- Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? Écrire la demi-équation électronique correspondante.
- On mesure un courant I constant entre les deux électrodes de fer et de magnésium.
 - Exprimer la vitesse molaire V de réaction en fonction de l'avancement molaire ξ puis en fonction de la masse restante $m(t)$ de magnésium ?
 - Relier l'intensité du courant I avec la vitesse molaire V de réaction et la constante de Faraday F . Quelle est l'ordre de cette réaction ?
 - En déduire la durée de vie Δt d'une électrode en fonction de sa masse m , de l'intensité du courant I , de la constante de Faraday F et de la masse molaire du magnésium $M(\text{Mg}(\text{OH})_2)$.

Une canalisation en fonte (alliage à base de fer) est enterrée dans le sol. Pour la protéger de la corrosion on la relie à une électrode de magnésium, elle aussi enterrée.