

# TD : Diagrammes E-pH -Correction-

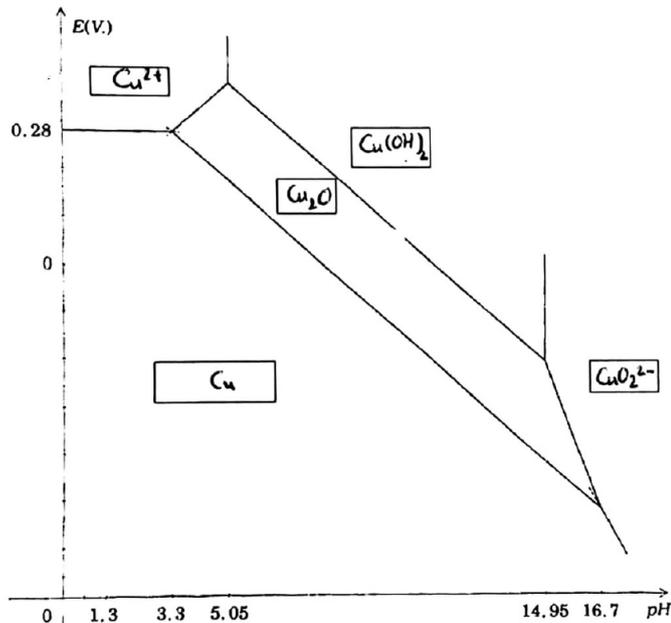
## 1 Exercices

### EX1 : Diagramme E-pH du cuivre

1.

Espèce	Cu	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sub>2</sub> O	Cu(OH) <sub>2</sub>	CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
n.o.(Cu)	0	I	II	I	II	II

Les espèce de n.o. les plus élevées sont en haut du diagramme.



2. Le solide Cu<sub>2</sub>O se forme à partir de Cu<sup>+</sup> quand la quantité de HO<sup>-</sup> augmente, tandis que le précipité Cu(OH)<sub>2</sub> se forme à partir de Cu<sup>2+</sup> quand le pH augmente puis se dissout en CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup> quand le pH augmente encore.

L'ion Cu<sup>+</sup> se dismuté en solution aqueuse. Les espèces Cu<sup>2+</sup>/Cu forment un couple oxydoréducteur dont le comportement est indépendant du pH : frontière horizontale.

La transformation de Cu<sup>2+</sup> en Cu(OH)<sub>2</sub> conserve le n.o., il s'agit d'une réaction indépendante du potentiel : frontière verticale.

La transformation de CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup> en Cu(OH)<sub>2</sub> conserve le n.o., il s'agit d'une réaction indépendante du potentiel : frontière verticale.

Les autres transformations ne conservent pas le n.o. et font intervenir des ions hydroxyde, les frontières sont inclinées.

3. On trouve

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \frac{E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})}{2} = 0.34 \text{ V}$$

La frontière est définie par

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0.03 \log [\text{Cu}]_{\text{dissout}} = 0.28 \text{ V}$$

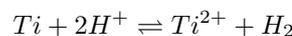
4. L'hydroxyde de cuivre apparaît quand  $K'_s = [\text{Cu}]_{\text{dissout}} \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow \text{pH} = 5.05$ .

L'hydroxyde a totalement disparu quand  $K''_s = [\text{Cu}]_{\text{dissout}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2} \Rightarrow \text{pH} = 14.95$ .

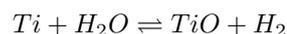
Remarque : Notons un cas anodin avec une frontière de pente positive entre Cu<sup>2+</sup> et Cu<sub>2</sub>O car  $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ .

### EX2 : Préparation du dioxyde de titane

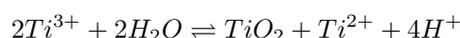
1. La frontière H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> est représenté par des tirets. L'eau (ici représenté par H<sup>+</sup>) et le titane occupent des domaines disjoint, ainsi le titane va nécessairement réduire l'eau. En milieu acide on a la demi équation  $\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 2e^-$  alors l'équation bilan est



En milieu acide on a la demi équation  $\text{Ti} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$  alors l'équation bilan est :



2. Formation d'une couche d'oxyde insoluble.
3. Précipitation par augmentation du pH, alors l'ion titanyle se trouve sur la gauche du diagramme.
4. Le domaine de Ti<sup>3+</sup> disparaît pour un pH supérieure à 0.5, on peut y voir deux frontières qui se croisent. Ainsi, l'équation bilan de la dismutation est

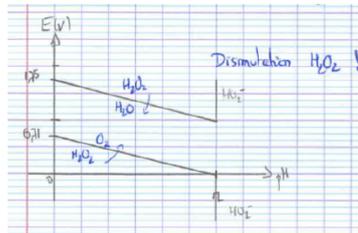


### EX3 : Diagramme potentiel-pH de l'eau oxygénée

1.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2 ; E_1 = E^\circ(O_2/H_2O_2) + 0.03 \log \frac{p(O_2) [H^+]^2}{[H_2O_2]} = 0.71 - 0.006pH$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O ; E_1 = E^\circ(H_2O_2/H_2O) + 0.03 \log [H_2O_2] [H^+]^2 = 1.75 - 0.006pH$$

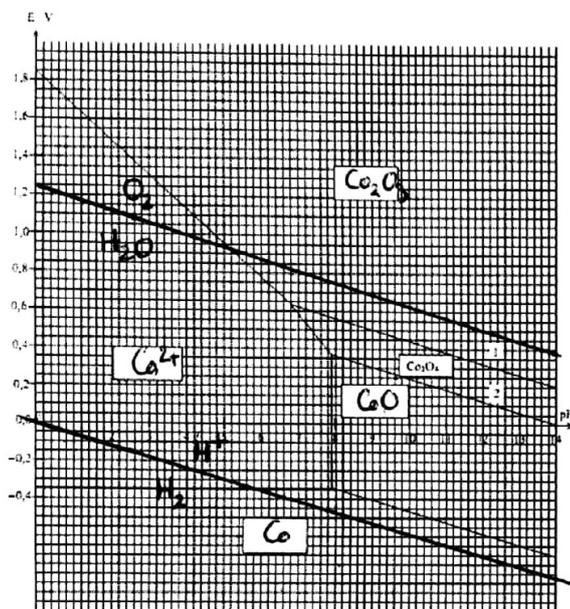


Deux domaines disjoints existent pour l'eau oxygénée, il y a dismutation !

2. La forme basique  $H_2O^-$  prédomine si  $pH > pK_A = 12$ . 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  $10^{-1} mol.L^{-1}$  en  $HO_2^-$ .

3. L'eau oxygénée est instable.

**EX4 : Diagramme E-pH du cobalt**



Espèce	Co	Co <sup>2+</sup>	CoO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
n.o. (Co)	0	II	II	III

- Les espèce de n.o. les plus élevées sont en haut du diagramme.
- Le couple oxydoréducteur  $Co^{2+}/Co$  permet de définir le potentiel de la frontière horizontale du diagramme comme

$$E_l = E^\circ(Co^{2+}/Co) + 0.03 \log c = -0.35 V$$

donc

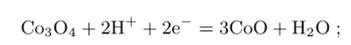
$$c = 10^{\frac{E_l - E^\circ(Co^{2+}/Co)}{0.03}} = 10^{-7/3} \approx 4.6 \times 10^{-3} mol L^{-1} .$$

Le précipité CoO se forme à partir de  $Co^{2+}$  en solution aqueuse par la réaction  $Co^{2+} + H_2O = CoO + 2H^+$  alors  $K_s = \frac{[Co^{2+}]}{[H^+]^2}$ .

Le précipité apparaît à  $pH = 7.9$  donc

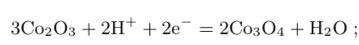
$$K_s = \frac{4.6 \times 10^{-3}}{(10^{-7.9})^2} \approx 2.9 \times 10^{-15} .$$

3.



$$E = E^\circ(Co_3O_4/CoO) + 0.03 \log [H^+]^2 = E^\circ(Co_3O_4/CoO) - 0.06pH$$

4. Courbe (1) : frontière du couple  $Co_2O_3/Co_3O_4$ ,

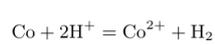


$$E = E^\circ(Co_2O_3/Co_3O_4) + 0.03 \log [H^+]^2 = E^\circ(Co_2O_3/Co_3O_4) - 0.06pH$$

La courbe (2) a été étudiée à la question précédente, on trouve la même pente pour les courbes (1) et (2).

5. Par lecture graphique, on peut affirmer qu'il y a une réaction de dismutation  $Co_3O_4 + H_2O = Co^{2+} + Co_2O_3 + 2HO^-$  pour un pH inférieur à 6.8.

6. Il faut superposer au diagramme E-pH du cobalt, le diagramme E-pH de l'eau (cf cours). On constate que le cobalt Co est oxydé par l'eau en milieu acide,



durant cette réaction le pH de la solution augmente car des ions oxonium sont consommés. Or pour un pH suffisamment élevé le cobalt est stable dans l'eau.

**EX5 : Diagramme potentiel-pH du cadmium**

1. La frontière du couple  $Cd^{2+}/Cd(s)$  vérifie :

$$E_l = E^\circ(Cd^{2+}/Cd(s)) + 0.03 \log [Cd^{2+}] \implies E^\circ(Cd^{2+}/Cd(s)) = E_l - 0.03 \log C_0 = 0,40V$$

2. L'hydroxyde de cadmium se forme à partir de  $\text{Cd}^{2+}$  par la réaction  $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{HO}^-$ ,  $K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ . Lorsque le premier grain de solide apparaît la concentration en ion cadmium (II) est  $c_0$  et  $\text{pH} = 8.1$  donc

$$K_{s,1} = C_0 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 10^{-13,8}$$

3. - Frontière  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  :  $E_l = E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + 0.03 \log c_0$ .  
- Frontière  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{OH})_2$  :  $pK_{s1} = -\log c_0 + 2pK_e - 2pH$ .

-Frontière  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{HCdO}_2$  d'équation de solubilisation  $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCdO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $K_{s2} = c_0[\text{H}_3\text{O}^+]$  donc  $pK_{s2} = -\log C_0 + pH$ .

4. Il faut superposer le diagramme du cadmium et de l'eau pour prédire le comportement du métal dans l'eau. Il y a oxydation du cadmium en  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ou  $\text{HCdO}_2$  en fonction du pH.

### EX6 : Diagramme potentiel-pH du manganèse

1. Apparition du solide à partir de  $\text{Mn}^{2+}$  par la réaction  $\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^-$ ,  $K_{s1} = [\text{Mn}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ . Le premier grain de solide apparaît pour une concentration  $C_0$  en manganèse, on en déduit le pH par

$$K_{s1} = C_0 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \log C_0 + pK_e - \frac{1}{2} pK_{s1} \simeq 8.65.$$

Apparition du solide à partir de  $\text{Mn}^{3+}$  par la réaction  $\text{Mn}(\text{OH})_3 = \text{Mn}^{3+} + 3\text{HO}^-$ ,  $K_{s2} = [\text{Mn}^{3+}][\text{HO}^-]^3$ . Le premier grain de solide apparaît pour une concentration  $C_0$  en manganèse, on en déduit le pH par

$$K_{s2} = C_0 \frac{K_e^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{3} \log C_0 + pK_e - \frac{1}{3} pK_{s2} \simeq 2.17.$$

2.

Espèce	Mn	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$
n.o.(Mn)	0	II	II	III	III

(1)  $\text{Mn}^{3+}$ , (2)  $\text{Mn}^{2+}$ , (3)  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , (4) Mn et (5)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

3.

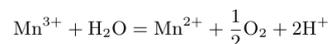
- Frontière AB :  $\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$  alors

$$E_{AB} = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}(\text{OH})_3) + 0.06 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{C_0} = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}(\text{OH})_3) - 0.18\text{pH} - 0.06 \log C_0.$$

- Frontière BC :  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^-$  alors

$$E_{AB} = E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}(\text{OH})_3) + 0.06 \log [\text{H}^+] = E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}(\text{OH})_3) - 0.06\text{pH}.$$

4. On superpose au diagramme du manganèse le diagramme de l'eau, on observe que  $\text{Mn}^{3+}$  est instable en solution aqueuse.



### EX7 : Diagramme potentiel-pH du mercure

1.

Espèce	Hg	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}_2^{2+}$
n.o.(Hg)	0	II	II	I

A :  $\text{Hg}^{2+}$ , B :  $\text{Hg}_2^{2+}$ , C : Hg et D :  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .

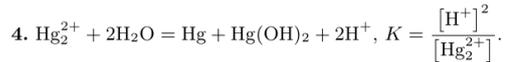
2.

- Frontière Hg/ $\text{Hg}_2^{2+}$  :  $E_l = E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}) + 0.03 \log C_0 \Rightarrow E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0.73 + 0.06 = 0.79 \text{ V}$ .

- Frontière  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$  :  $E_l = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}) + 0.03 \log C_0 \Rightarrow E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}) = 0.85 + 0.06 = 0.91 \text{ V}$ .

3. L'hydroxyde de mercure se dissout suivant la transformation  $\text{Hg}(\text{OH})_2 = \text{Hg}^{2+} + 2\text{HO}^-$ ,  $K_s = [\text{Hg}^{2+}][\text{HO}^-]^2$  à l'équilibre entre le solide et ses ions on a  $K_s = C_0 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$  avec  $\text{pH} \simeq 2$  donc

$$K_s = 10^{-2} \frac{10^{-28}}{10^{-4}} = 10^{-26}.$$



A l'intersection des frontières (4) et (5), trois couples oxydoréducteurs cohabitent. Ainsi, on peut écrire au moins deux expressions du potentiel issues de la formule de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}) + 0.03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] = E^\circ(\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}_2^{2+}) + 0.03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

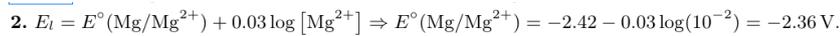
donc

$$0.03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}]^2} = E^\circ(\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}) \Rightarrow K = 10^{\frac{E^\circ(\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+})}{0.06}}$$

5. Non, non, Hg et  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

## 2 Problème

### Pb1 : Diagramme potentiel-pH du magnésium



3. L'hydroxyde de magnésium se dissout en  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{HO}^-$ ,  $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2$  qui s'écrit à l'instant où le premier grain de solide apparaît  $K_s = C_0 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$  avec pH = 9.5 donc

$$K_s = 10^{-2} \frac{10^{-28}}{10^{-19}} = 10^{-11}$$

4. Comparer les potentiels standard permet d'affirmer que la réaction prépondérante a lieu entre la magnésium et l'eau, la canalisation en fonte est protégée. On parle d'anode sacrificielle.

5. C'est l'anode car siège de l'oxydation  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$ .

6.a  $V = \frac{d\xi}{dt}$  et  $m(t) = m_0 - \xi \mathcal{M}_{\text{Mg}}$  donc  $V = -\frac{1}{\mathcal{M}_{\text{Mg}}} \frac{dm}{dt}$ .

6.b  $I = \frac{dq}{dt}$  or  $q = \mathcal{F}n_e$  et pour une mole de Mg il y a deux moles d'électrons libérés, donc

$$I = 2\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = 2\mathcal{F}V$$

6.c Alors  $V\Delta t = n(0)$  avec  $\Delta t$  le temps de fonctionnement donc  $\frac{I}{2\mathcal{F}}\Delta t = n(0) = \frac{m(0)}{\mathcal{M}_{\text{Mg}}}$ , ainsi

$$\Delta t = \frac{2\mathcal{F}m(0)}{I\mathcal{M}_{\text{Mg}}}$$