

# Retour sur les diagrammes potentiel-pH

## Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent

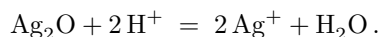


- ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Équations de frontières ;
- ▷ Prédiction de réactions.

1 Le nombre d'oxydation de l'argent dans les différentes espèces vaut respectivement :

$$\text{NO}(\text{Ag}) = 0 \quad \text{NO}(\text{Ag}_2\text{O}) = +\text{I} \quad \text{NO}(\text{Ag}^+) = +\text{I}$$

En termes acido-basiques, on peut constater que  $\text{Ag}_2\text{O}$  est plus basique que  $\text{Ag}^+$  :

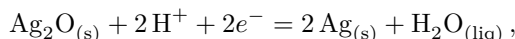


Ainsi, le domaine ❶ est celui de  $\text{Ag}^+$ , ❷ celui de  $\text{Ag}_2\text{O}$  et ❸ celui de  $\text{Ag}$ .

2 La frontière en question est une frontière redox. L'équation de frontière s'obtient par la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \quad \text{soit} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log C_T = 0,74 \text{ V}.$$

3 Il s'agit à nouveau d'une frontière redox. La demi-équation associée s'écrit



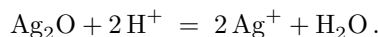
d'où on déduit l'écriture de la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{H}^+]^2 \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) - 0,06 \text{ pH}.$$

La frontière entre  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Ag}$  a donc une pente de  $-0,06 \text{ V}$ .

*Remarquons que l'équation de la frontière ne dépend pas de la concentration de tracé ... et que l'on peut déterminer sa pente même sans connaître le potentiel standard du couple.*

4 La réaction étudiée s'écrit



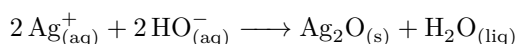
D'après la loi d'action des masses, lorsque l'équilibre est atteint,

$$\frac{[\text{Ag}^+]^2 \times 1}{1 \times [\text{H}^+]^2} = K^\circ.$$

Sur la frontière,

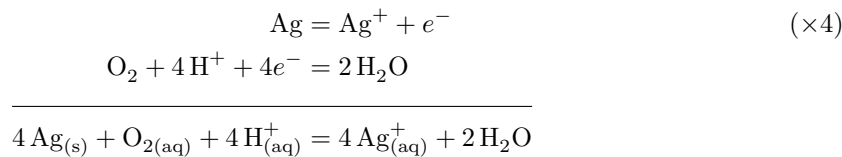
$$K^\circ = \frac{C_T^2}{[\text{H}^+]_{\text{fr}}^2} = \left( \frac{0,1}{10^{-7,3}} \right)^2 \quad \text{d'où} \quad K^\circ = 10^{12,6}$$

5 On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de  $\text{Ag}^+$ . Lorsque l'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . On va donc observer l'apparition d'un dépôt solide de  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans le fond du bécher. L'équation de réaction associée s'écrit



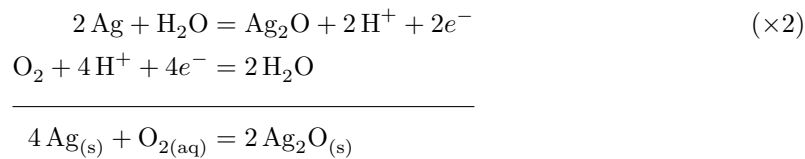
6 Les couples de l'eau sont  $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$ . Parmi ces trois espèces,  $O_2$  est plus oxydant que  $H_2O$ , elle-même plus oxydante que  $H_2$ . Les oxydants étant stables aux potentiels les plus élevés, on en déduit que le domaine ① est celui de  $O_2$ , le domaine ② celui de  $H_2O$  et le domaine ③ celui de  $H^+$ .

7 En solution aqueuse aérée, on peut considérer qu'il y a réaction entre l'argent et le dioxygène dissous. À faible pH, la forme stable de l'argent oxydé est l'ion  $Ag^+$ . La réaction éventuelle s'écrit donc



On constate qu'à pH 2 les domaines de stabilité de Ag et de  $O_2$  sont disjoints, les deux espèces ne peuvent donc pas coexister et la réaction a donc bien lieu.

8 En milieu basique, l'argent s'oxyde sous forme de  $Ag_2O$ . Ainsi, la réaction s'écrit




**Rappel de méthode :** Pour écrire une équation bilan d'oxydoréduction en milieu basique, le plus simple consiste à procéder exactement comme en milieu acide, c'est-à-dire d'équilibrer les demi-équations avec  $H^+$ , puis ensuite si nécessaire de « neutraliser » les  $H^+$  qui resteraient dans l'équation bilan en ajoutant un même nombre de  $HO^-$  de part et d'autre de l'équation afin de simplifier les  $H^+$  selon la réaction  $H^+ + HO^- \longrightarrow H_2O$  ... mais cette dernière étape n'est pas nécessaire ici.

L'argent métallique et le dioxygène ont un domaine commun très étroit, ils peuvent donc coexister et la réaction n'a pas lieu.

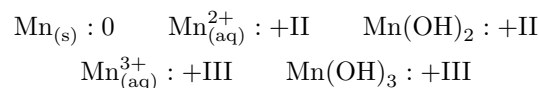
C'est bien le cas en pratique car les surpotentiels des couples de l'eau élargissent notablement son domaine d'inertie électrochimique : cf. cours de PT sur les courbes intensité-potentiel.

## Exercice 2 : Autour du manganèse

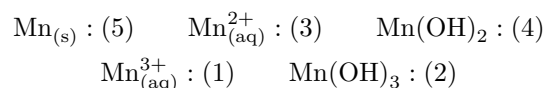
oral banque PT | 💡 2 | ✂ 2 | ⊗

 ▷ Attribution des domaines ;  
▷ Équations de frontières.

1 Calculons le NO du manganèse dans les différentes espèces :



Les hydroxydes étant plus basiques que les cations, on en déduit



2 Étudions la frontière redox entre  $Mn^{2+}$  et Mn. D'après la loi de Nernst,

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log[Mn^{2+}]$$

et sur la frontière,

$$E_{fr} = E^\circ + 0,03 \log c_0.$$

Ainsi,

$$\log c_0 = \frac{E_{fr} - E^\circ}{0,03} = \frac{-1,25 + 1,19}{0,03} = -2$$

ce qui donne bien une concentration de tracé  $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**3** Étudions la frontière acide-base entre  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . La réaction de dissolution s'écrit



D'après la loi d'action des masses, lorsque le solide est présent,

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}] [\text{HO}^{-}]^2 = [\text{Mn}^{2+}] \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

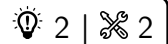
Ainsi, sur la frontière où  $[\text{Mn}^{2+}] = c_0$ ,

$$K_s = c_0 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

On lit  $\text{pH} = 8,6$ , et ainsi

$$K_s = 10^{-2} \times \frac{10^{-2 \times 14}}{10^{-2 \times 8,6}} = 10^{-12,8} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{p}K_s = -\log K_s = 12,8}$$

### Exercice 3 : Diagramme E-pH du plomb



- ▷ Attribution des domaines;
- ▷ Équation de frontière;
- ▷ Prédiction de réactions.

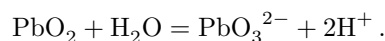
**1** Commençons par classer les différentes espèces en fonction du nombre d'oxydation du plomb.

- ▷ NO = 0 :  $\text{Pb}_{(\text{s})}$ ;
- ▷ NO = +II :  $\text{PbO}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{HPbO}_2^{-}(\text{aq})$ ;
- ▷ NO = +IV :  $\text{PbO}_2(\text{s})$ ,  $\text{PbO}_3^{2-}(\text{aq})$ ;
- ▷ le cas de  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$  est particulier, puisque l'application naïve des règles de calcul donne un nombre d'oxydation égal à  $8/3$ , ce qui n'est pas possible : comme il y a trois atomes de plomb dans la molécule, on en déduit que deux d'entre eux sont au NO +III et le troisième au NO +II.

Classons maintenant les espèces de chaque NO par basicité croissante. Pour le NO +II, on peut écrire les équilibres acido-basiques



$\text{Pb}^{2+}$  est donc à même de « libérer » deux protons, et il est donc plus acide que  $\text{PbO}$ , lui-même plus acide que  $\text{HPbO}_2^{-}(\text{aq})$ . En ce qui concerne le NO +IV, on a cette fois



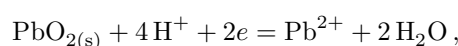
On en déduit le diagramme de situation suivant, où  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$  n'est pas représenté :

NO = +IV	$\text{PbO}_2$   $\text{PbO}_3^{2-}$
NO = +II	$\text{Pb}^{2+}$   $\text{PbO}$   $\text{HPbO}_2^{-}(\text{aq})$
NO = 0	$\text{Pb}$

Comment placer  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$  ? Comme certains atomes sont au NO +II, on s'attend à ce que son domaine de stabilité ait une partie commune avec la bande du NO +II, et comme le dernier atome est au NO +III il est plutôt sur le haut de cette bande. En outre, comme les NO extrêmes 0 et IV sont nécessairement stables à tout pH, le domaine de stabilité de  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$  se trouve dans un domaine de pH pour lequel quatre domaines sont empilés (NO 0, II, III et IV). On en déduit finalement l'identification suivante :

- (A)  $\text{Pb}_{(\text{s})}$       (B)  $\text{Pb}^{2+}$       (C)  $\text{PbO}_{(\text{s})}$       (D)  $\text{HPbO}_2^{-}(\text{aq})$   
 (E)  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$       (F)  $\text{PbO}_2(\text{s})$       (G)  $\text{PbO}_3^{2-}$

**2** Il s'agit d'une frontière redox. La demi-équation du couple s'écrit



ce qui donne comme loi de Nernst

$$E = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{c} \quad \text{soit} \quad E_{\text{fr}/\text{V}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} + 0,12 - 0,12 \text{ pH}.$$

La pente de la frontière est donc de  $-0,12 \text{ V}$ .

**3** Le domaine d'existence de PbO est le domaine (C). À la frontière avec le domaine de prédominance de  $\text{Pb}^{2+}$ , on a

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{fr}} [\text{HO}^-]_{\text{fr}}^2 = K_{s1} \quad \text{et} \quad [\text{Pb}^{2+}]_{\text{fr}} = c$$

car le « premier grain » de solide est formé mais pratiquement aucun ion n'a été consommé. Cela donne

$$c \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]_{\text{fr}}^2} = K_{s1} \quad \text{soit} \quad [\text{H}^+]_{\text{fr}}^2 = c \frac{K_e^2}{K_{s1}}. \quad \text{donc} \quad 2 \log[\text{H}^+] = \log c + 2 \log K_e - \log K_{s1}$$

et finalement

$$\text{pH}_{\text{fr}} = \frac{1}{2} (-\log c + 2 \text{p}K_e - \text{p}K_{s1}) = 8,75.$$

De même, à la frontière de prédominance avec le domaine de  $\text{HPbO}_2^-$ (aq),

$$[\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} [\text{H}^+]_{\text{fr}} = K_{s2} \quad \text{et} \quad [\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} = c$$

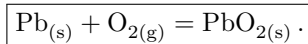
d'où

$$[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \frac{K_{s2}}{c} \quad \text{donc} \quad \log[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \log K_{s2} - \log c \quad \text{et} \quad \boxed{\text{pH}_{\text{fr}} = \text{p}K_{s2} + \log c = 11.}$$

**4** Le domaine de stabilité du dioxygène est le domaine au dessus de la deuxième droite pointillée. À pH 7, l'espèce stable du plomb ayant un domaine commun avec  $\text{O}_2$  est  $\text{PbO}_2$ . Les demi-équations redox à considérer sont donc

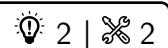


ce qui donne finalement en sommant



Le dioxygène étant de toute façon en large excès, il faut absolument considérer l'espèce du plomb stable en sa présence, et pas une espèce intermédiaire.

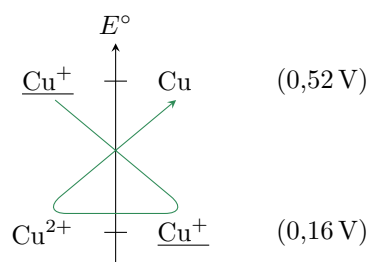
## Exercice 4 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation



▷ Loi de Nernst ;

▷ Produit de solubilité.

**1** On le constate à partir de la règle du gamma : on a dismutation de  $\text{Cu}^+$  selon la réaction



**2** L'équation de dissolution du précipité d'iodure de cuivre s'écrit  $\text{CuI} = \text{Cu}^+ + \text{I}^-$ . Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion  $\text{I}^-$ , et s'écrivent



3 Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$E = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[I^-]} \quad \text{et} \quad E = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{1}.$$

Comme le précipité CuI est par hypothèse présent (sinon écrire les demi-équations n'aurait aucun sens!), la concentration  $[I^-]$  peut être reliée au produit de solubilité,

$$[Cu^+][I^-] = K_s \quad \text{donc} \quad [I^-] = \frac{K_s}{[Cu^+]}.$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel à l'équilibre. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[I^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0,059 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{[Cu^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 pK_s = -0,14 \text{ V}.$$

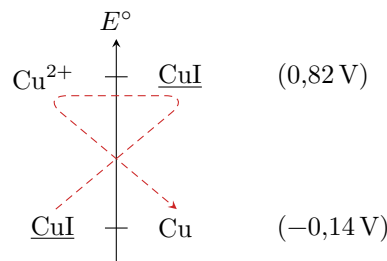
De même,

$$E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = E_4^\circ + 0,059 \log ([Cu^{2+}][I^-]) = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}]K_s}{[Cu^+]}$$

d'où par identification

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,059 pK_s = 0,82 \text{ V}.$$

4 Plaçons sur un axe des potentiels standard les couples impliquant le précipité :



On constate que la dismutation de CuI ne peut avoir lieu : le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.

### Exercice 5 : Oxydoréduction de l'azote

écrit PT 2020 | 💡 2 | ✂ 2 | ⊗

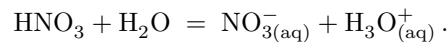


- ▷ Acido-basicité ;
- ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Équations de frontières ;
- ▷ Préviation de réactions.

**Extrait du rapport du jury :** « La deuxième partie consistait à établir le diagramme potentiel-pH de l'azote en solution aqueuse. La notion d'acide fort et son implication pour les valeurs de  $pK_a$  est peu connue des candidats. Les écritures des équations d'oxydo-réduction sont globalement maîtrisées. Beaucoup de candidats ont bien identifié la réaction de dismutation. Si la réaction d'oxydation du cuivre par les ions nitrates est assez bien traitée, peu de candidats ont réussi à calculer la quantité de matière des produits de la réaction et à identifier le gaz dégagé. »

Cet exercice comptait pour 20 % du barème.

11 La réaction de dissolution de l'acide nitrique s'écrit



Sa constante d'équilibre est par définition la constante d'acidité,

$$\frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_3]} = K_a.$$

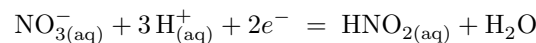
Cette relation peut se réécrire

$$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

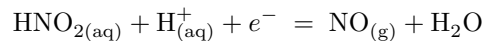
Le diagramme est tracé pour des pH positifs, et comme  $\text{p}K_a = -1,37$ , on a toujours  $[\text{NO}_3^-] > [\text{HNO}_3]$ . Le domaine de prédominance de  $\text{HNO}_3$  n'apparaît donc pas sur le diagramme.

Une réponse nettement moins détaillée mais qui me semblerait acceptable serait de dire que, puisque  $\text{p}K_a < 0$ , alors l'acide nitrique est un acide fort qui est totalement dissocié dans l'eau. Il n'existe donc aucune molécule de  $\text{HNO}_3$  dans la solution.

12 Couple  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  :



Couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  :



13 Avec les valeurs données de potentiels standard et la règle du gamma, voir figure 1, on constate que  $\text{HNO}_2$  n'est pas stable. Il y a une **réaction de dismutation** :

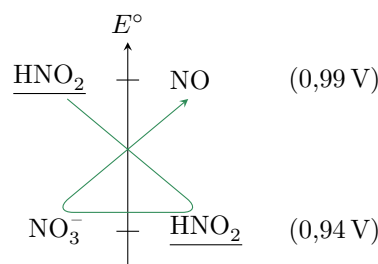
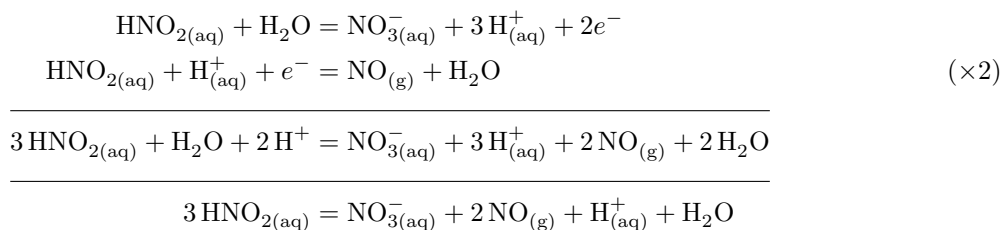
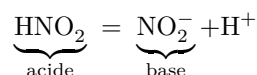


Figure 1 – Stabilité de  $\text{HNO}_2$ .

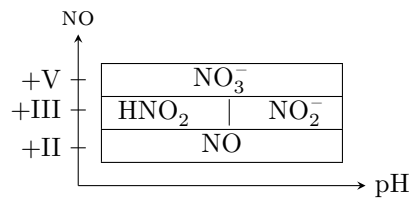
14 • **Classement redox** : déterminons le NO de l'azote,

- ▷  $\text{NO}_3^-$  :  $\text{NO} + 3 \times (-2) = -1$  soit  $\text{NO} = +\text{V}$  ;
- ▷  $\text{HNO}_2$  :  $\text{NO} + 1 + 2 \times (-2) = 0$  soit  $\text{NO} = +\text{III}$  ;
- ▷  $\text{NO}_2^-$  :  $\text{NO} + 2 \times (-2) = -1$  soit  $\text{NO} = +\text{III}$  ;
- ▷  $\text{NO}$  :  $\text{NO} - 2 = 0$  soit  $\text{NO} = +\text{II}$ .

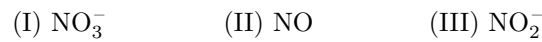
• **Classement acido-basique** : au NO +III, on constate que  $\text{HNO}_2$  est plus acide que  $\text{NO}_2^-$  :



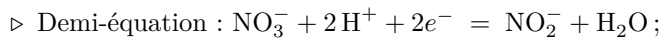
• **Tableau récapitulatif** :



15 En comparant l'empilement des domaines dans le pré-diagramme et sur le diagramme muet, on en déduit :



16 La frontière sépare les domaines de stabilité de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$ , c'est donc ce couple qu'il faut prendre en compte.



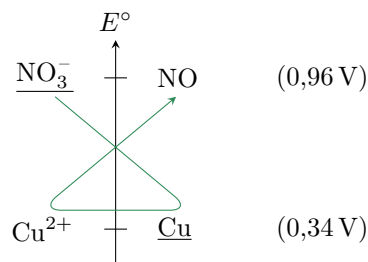
▷ Loi de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-]}$$

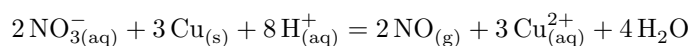
▷ Équation de frontière : on prend bien sûr  $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-]$  sur la frontière, soit

$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) + 0,06 \log[\text{H}^+] \quad \text{soit} \quad \boxed{E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) - 0,06 \text{ pH} .}$$

17 Comme expliqué question 11, la solution d'acide nitrique concentré est très acide car il est totalement dissocié. D'après le diagramme potentiel-pH, le couple redox à considérer à bas pH est  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ . On constate que la réaction du nitrate avec le cuivre est quantitative :



L'équation de la réaction est



La quantité de matière initiale de cuivre vaut

$$n_{\text{Cu}}^I = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{12,7}{63,5} \quad \text{soit} \quad \boxed{n_{\text{Cu}}^I = 0,2 \text{ mol} ,}$$

et celle d'ions nitrate est égale à celle de  $\text{H}^+$  et vaut

$$\boxed{n_{\text{NO}_3^-}^I = n_{\text{H}^+}^I = cV = 0,6 \text{ mol} .}$$

Si le cuivre était limitant, on aurait

$$n_{\text{Cu}}^I - 3\xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{Cu}}^I}{3} = 0,067 \text{ mol}$$

alors que s'il s'agissait de  $\text{H}^+$ , on aurait

$$n_{\text{H}^+}^I - 8\xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{H}^+}^I}{8} = 0,075 \text{ mol} .$$

On en déduit que **le cuivre est limitant**.

**18** Les quantités de matière en fin de réaction valent donc

$$\begin{aligned}n_{\text{Cu}}^F &= 0 \\n_{\text{NO}_3^-}^F &= 0,600 - 2 \times 0,067 \simeq 0,47 \text{ mol} \\n_{\text{H}^+}^F &= 0,600 - 8 \times 0,067 \simeq 0,067 \text{ mol} \\n_{\text{NO}}^F &= 2 \times 0,067 = 0,13 \text{ mol} \\n_{\text{Cu}^{2+}}^F &= 3 \times 0,067 = 0,20 \text{ mol}\end{aligned}$$

**19** Le gaz formé est l'**oxyde d'azote NO**. En utilisant le volume molaire, on a

$$V = n_{\text{NO}}^F V_m = 2,9 \text{ L}.$$

**20** À partir de la demi-équation, on constate que chaque mol de cuivre consommée met en jeu l'échange de 2 mol d'électrons. On en déduit que la quantité de matière d'électrons échangés au cours de la transformation vaut

$$n_{\text{éch}} = 2n_{\text{Cu}}^I = 0,4 \text{ mol}$$

ce qui correspond à une charge

$$Q = n_{\text{éch}} F \simeq 4 \cdot 10^4 \text{ C}.$$