








# Retour sur les diagrammes potentiel-pH

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

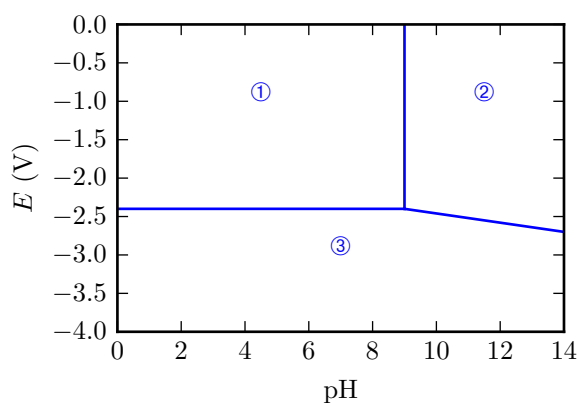


Flasher ou cliquer pour accéder au corrigé

| Ceinture  |                  | Proposition de parcours d'entraînement    |
|---|------------------|---|
|  | Ceinture blanche | Applications + exercices 1 et 2           |
|  | Ceinture jaune   | Applications + exercices 1, 2 et 5        |
|  | Ceinture rouge   | Applications (★) + exercices 1, 2, 3 et 5 |
|  | Ceinture noire   | Applications (★) + exercices 1 à 5        |

## Applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT\* seront interrogés en colle sur les applications marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !



**27.1** - Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de trace de  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces considérées sont  $\text{Mg}_{(s)}$ ,  $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ .

Attribuer chacun des domaines en justifiant, et établir l'équation d'une des frontières, au choix de l'interrogateur.

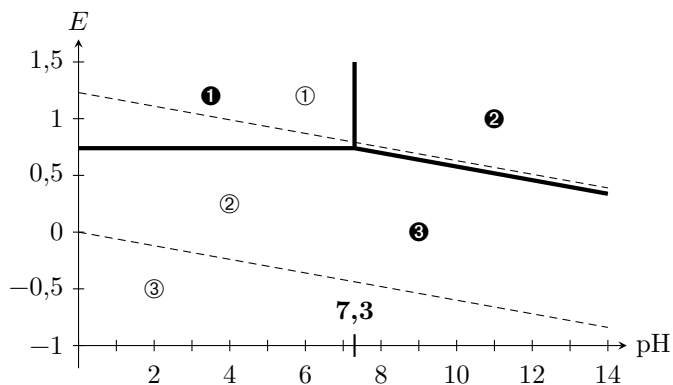
Données :

- ▷  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$  ;
- ▷  $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$ .

**27.2** - Construire le diagramme potentiel-pH de l'eau. Les couples de l'eau doivent absolument être connus. Même s'il serait mieux de les connaître, les valeurs des potentiels standard pourront être rappelées si besoin, de même que les conventions de frontière pour les espèces gazeuses.

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

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



La figure ci-contre représente en trait épais le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces  $\text{Ag}_{(s)}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$  et  $\text{Ag}^+_{(aq)}$ , pour une concentration de tracé à  $C_T = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On y superpose en trait pointillé le diagramme potentiel-pH de l'eau.

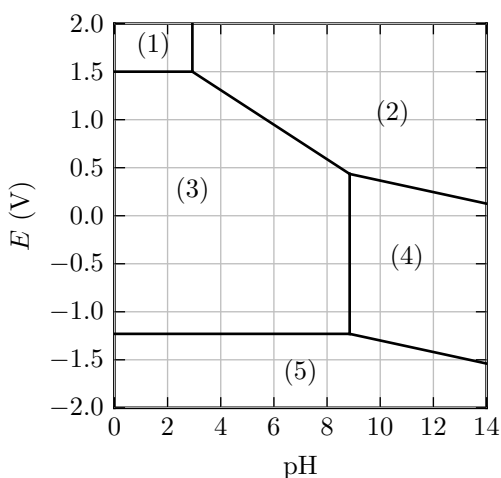
Donnée :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ .

- Affecter les domaines ① à ③ aux différentes espèces chimiques contenant l'élément argent.
- Établir l'équation de la frontière relative au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .
- Déterminer la pente de la frontière relative au couple  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ .
- Déterminer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de dissolution acide de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en  $\text{Ag}^+$ .
- Qu'observe-t-on si on élève par ajout progressif de soude le pH d'une solution d'ions argent sans variation de potentiel? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- Rappeler les couples de l'eau. Affecter les domaines ① à ③ en conséquence.
- On place un échantillon d'argent dans une solution aqueuse aérée à pH 2. En supposant qu'il y ait réaction, quelles seraient les espèces formées? Écrire l'équation correspondante. La réaction a-t-elle réellement lieu?
- Même question à pH 12.

**Exercice 2 : Autour du manganèse**

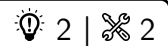
oral banque PT | 2 | 2 |

- ▷ Attribution des domaines ;  
 ▷ Équations de frontières.



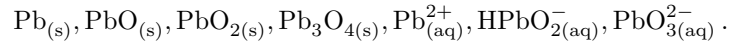
Donnée :  $E^\circ(\text{Mn}^{2+}_{(aq)}/\text{Mn}_{(s)}) = -1,19 \text{ V}$ .

- Donner les nombres d'oxydation du manganèse dans les espèces  $\text{Mn}_{(s)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Mn}^{3+}_{(aq)}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ . Placer les différentes espèces sur le diagramme E-pH.
- Montrer que la concentration de tracé est  $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Estimer le produit de solubilité de  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ .

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

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

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté figure 1 sont les suivantes :



La concentration de chaque espèce dissoute est égale à  $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

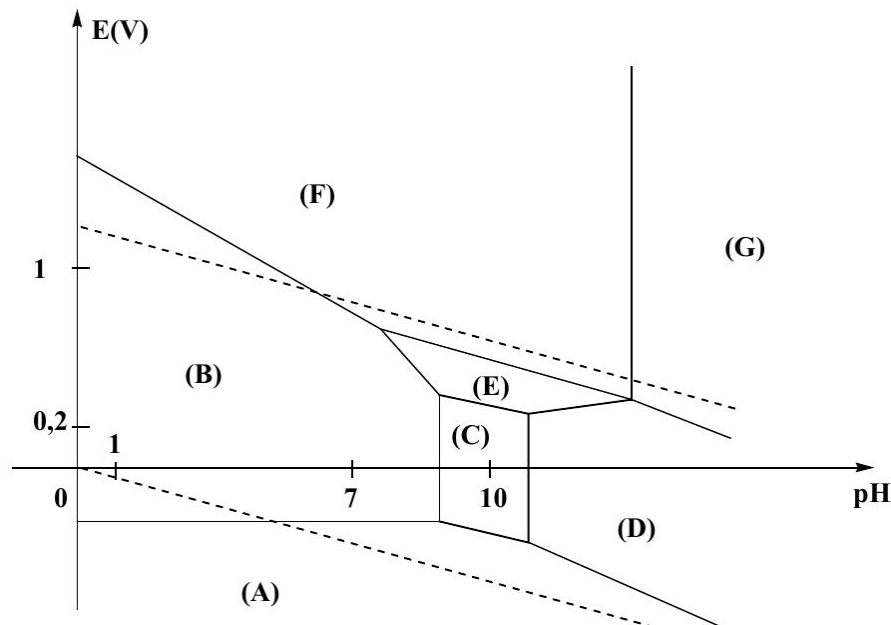
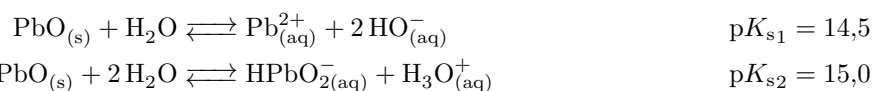
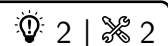


Figure 1 – Diagramme E-pH du plomb.

Données : produits de solubilité



- 1 - Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.
- 2 - Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de  $\text{PbO}_{2(s)}$  et  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$ .
- 3 - Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de  $\text{PbO}_{(s)}$ .
- 4 - Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7 contenue dans une canalisation au plomb.

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

- ▷ Loi de Nernst;
- ▷ Produit de solubilité.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO +I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction. Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure  $\text{I}^-$  le précipité  $\text{CuI}_{(s)}$ , de produit de solubilité  $K_s = 10^{-11}$ .

Données : potentiels standards des couples  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  :  $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  :  $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$ .

- 1 - Montrer que l'ion  $\text{Cu}^+$  est instable s'il est seul en solution. Nommer le phénomène.

2 - Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples  $\text{CuI}/\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ .

3 - En déduire la relation de Nernst pour les couples  $\text{CuI}/\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$  en notant leurs potentiels standards  $E_3^\circ$  et  $E_4^\circ$ . Exprimer alors  $E_3^\circ$  en fonction de  $pK_s$  et  $E_1^\circ$ , et de même  $E_4^\circ$  en fonction de  $pK_s$  et  $E_2^\circ$ . Calculer les valeurs numériques.

4 - Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

### Exercice 5 : Oxydoréduction de l'azote

écrit PT 2020 | 💡 2 | ✂ 2 | Ⓜ



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

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ (aq), acide nitreux  $\text{HNO}_2$ (aq), ions nitrites  $\text{NO}_2^-$ (aq) et monoxyde d'azote  $\text{NO}$ (g). La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

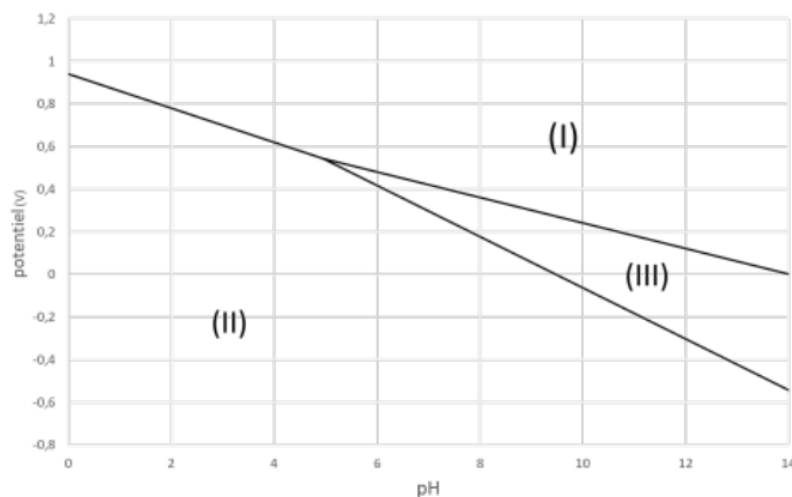
Q.11 En vous aidant de la valeur de  $pK_a$  de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Ecrire l'équation de dissolution de cet acide en solution aqueuse.

Q.12 Ecrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples  $\text{NO}_3^-$ (aq)/ $\text{HNO}_2$ (aq) et  $\text{HNO}_2$ (aq)/ $\text{NO}$ (g)

Q.13 Que peut-on dire de la stabilité de  $\text{HNO}_2$  ? Ecrire l'équation correspondante et nommer la réaction.

Q.14 Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. A l'aide d'un schéma présentant en ordonnée le degré d'oxydation et en abscisse les valeurs de pH, indiquer les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces de l'azote.

Q.15 On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques  $\text{NO}$ (g),  $\text{NO}_3^-$ (aq) et  $\text{NO}_2^-$ (aq) et les zones I, II et III.



Q.16 Quel couple redox faut-il prendre en compte pour tracer la ligne frontière séparant les domaines de I et III? Donner l'équation de la ligne frontière en fonction des valeurs de pH et du potentiel standard du couple redox-consideré.

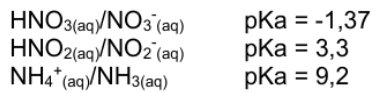
Q.17 Prévoir le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration  $c = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$  : écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif ? En déduire le réactif limitant.

Q.18 Calculer l'avancement de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces à l'issue de la réaction.

Q.19 Quelle est la formule du gaz formé ? Indiquer la relation entre la quantité de matière de gaz formé et le volume de gaz produit.

Q.20 Calculer la charge transférée lors de la réaction.

Données à 25°C :



$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V à } 25^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Volume molaire d'un gaz } V_m = 22,4 \text{ L. mol}^{-1}$$

$$\text{Faraday : } 1.F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$R = 8,3 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$E^{\circ}(\text{NO}_{3^{-}(\text{aq})}/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{NO}_{3^{-}(\text{aq})}/\text{NO}(\text{g})) = 0,96 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}(\text{g})) = 0,99 \text{ V}$$

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

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{MnO}_{4^{-}(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,5 \text{ V}$$

$$\text{Masse molaire du cuivre} = 63,5 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire du titane} = 48,0 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire de l'azote} = 14,0 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire de } \text{NO}_{3^{-}} = 62,0 \text{ g. mol}^{-1}$$