



Diagrammes potentiel-pH

Facteurs influençant les équilibres d'oxydoréduction

Exercice 1 : Influence de la précipitation

Sachant que :

- Le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe : $E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe_{(sd)}) = -0,440 V$.
- Les ions Fe^{2+} forment avec les ions HO^- un précipité $Fe(OH)_{2(sd)}$ de $pK_s = 15$.

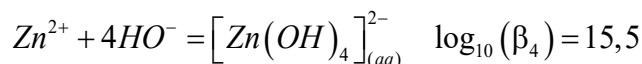
Donner l'expression puis calculer la valeur de $E^{\ominus}(Fe(OH)_2/Fe)$.

Quelle est alors l'influence de la précipitation sur le potentiel standard du couple $Fe(II)/Fe$?

Exercice 2 : Influence de la complexation

Sachant que :

- Le potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn : $E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn_{(sd)}) = -0,76 V$
- Les ions Zn^{2+} forment avec les ions HO^- un complexe $[Zn(OH)_4]_{(aq)}^{2-}$



Donner l'expression puis calculer la valeur de $E^{\ominus}([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn)$.

Quelle est alors l'influence de la complexation sur le potentiel standard du couple $Zn(II)/Zn$?

Exercice 3 : diagramme d'existence

On introduit dans une solution contenant des ions Ni^{2+} à la concentration $[Ni^{2+}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, de la soude (Na^+, HO^-) en considérant que le volume total n'est pas modifié par cet ajout. Dresser le diagramme d'existence de $Ni(OH)_{2(s)}$.

Donnée :

l'hydroxyde de nickel(II) $Ni(OH)_{2(s)}$ ($pK_s = 16$).

Construction et utilisation des diagrammes de Pourbaix

Exercice 4 : diagramme de Pourbaix du fer

Construire le diagramme de Pourbaix de l'élément fer dans lequel nous allons considérer les entités suivantes : $Fe_{(sd)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_{2(sd)}$ et $Fe(OH)_{3(sd)}$.

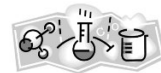
On donne :

La concentration de tracé $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle représente la somme des concentrations en atomes sous les différentes formes dissoutes.

À la frontière entre une entité dissoute et un solide, la concentration de l'entité dissoute vaut C_{tra} .

$$pK_{s_2}(Fe(OH)_{2(sd)}) = 15,1; \quad pK_{s_3}(Fe(OH)_{3(sd)}) = 37$$

$$E_1^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,770 V; \quad E_2^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe_{(sd)}) = -0,440 V$$



Exercice 5 : diagramme E-pH de l'or

Construction du diagramme de Pourbaix

On se propose de construire le diagramme E-pH de l'or en considérant les entités chimiques suivantes : $\text{Au}_{(\text{sd})}$, $\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$.

La concentration de l'entité Au^{3+} en solution est prise égale à $C_{\text{tra}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Établir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$.

2)

2.a) Établir l'expression de $E_{\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}/\text{Au}_{(\text{sd})}}^{\ominus}$ en fonction de $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(\text{sd})}}^{\ominus}$, du produit de solubilité K_s de

$\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ et de la constante K_e d'autoprotolyse de l'eau.

2.b) Calculer sa valeur.

3) Écrire des demi-équations de réaction des différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH.

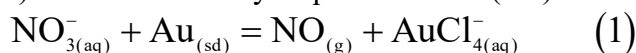
4) Tracer et indexer le diagramme E-pH de l'or.

Étude de la dissolution de l'or

5) Identifier les zones d'immunité, de passivation et de corrosion de l'or ainsi que la zone de stabilité de l'eau.

6) L'or est-il oxydé par les ions hydroniums H^+ ? Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation d'une mole de Au métallique par ces ions.

7) Expérimentalement, on a constaté que l'or métallique peut être attaqué par de l'eau régale : un mélange d'acide nitrique concentré (1/3) et d'acide chlorhydrique concentré (2/3) selon la réaction (non équilibrée) :



7.a) Quel est le nombre d'oxydation de l'or présent dans le composé AuCl_4^- ?

7.b) Écrire les 2 demi-réactions des couples redox considérés et équilibrer la réaction (1).

On donne

À 298 K :

Potentiels redox standard :

couples	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(\text{sd})}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ \text{ (V)}$	1,498	0	1,230

Produit de solubilité de $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$: $K_s = 10^{-44,1}$.

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \text{ (en Volt)}.$$