

I.P.E.I.Manar	Travaux dirigés de chimie inorganique : Série E-pH Diagramme Potentiel-pH	A.U. 2019/2020 2 ^{ème} Années MP, PT & PC
---------------	---	---

Exercice 1 (Extrait du concours MP 2015)

A.1. L'oxyde d'argent Ag_2O est l'écriture déshydratée de l'hydroxyde d'argent $\text{Ag}(\text{OH})$. Montrer que le fait de considérer la présence de l'oxyde $\text{Ag}_2\text{O}(\text{sd})$ au lieu de l'hydroxyde $\text{Ag}(\text{OH})$ est justifié pour l'étude de la précipitation.

2. Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Ag}(\text{sd})$, $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{Ag}^{2+}(\text{aq})$, $\text{AgO}(\text{sd})$ et $\text{Ag}(\text{OH})_2(\text{sd})$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par les valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

3. Etablir les équations des frontières correspondant aux couples $\text{AgO}(\text{sd})/\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{AgO}(\text{sd})/\text{Ag}(\text{OH})_2(\text{sd})$ en milieu acide.

B. Sur le diagramme ci-dessous on a superposé deux diagrammes. L'un en traits discontinus correspondant au cuivre et l'autre en traits gras à l'argent. Les conventions adoptées pour tracer ces diagrammes sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- A la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations en élément sont égales.

Pour le diagramme d'argent seules les espèces suivantes sont considérées : $\text{Ag}(\text{sd})$, $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{Ag}^{2+}(\text{aq})$, $\text{AgO}(\text{sd})$ et $\text{Ag}(\text{OH})_2(\text{sd})$.

1. Placer sur le diagramme les espèces chimiques dans les domaines correspondants en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

2. Déterminer le potentiel standard E°_1 du couple Ag^+/Ag .

3. Ecrire l'équation bilan de l'équilibre associé à la constante d'équilibre $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{sd}))$.

4. Donner l'expression puis calculer la valeur $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{sd}))$.

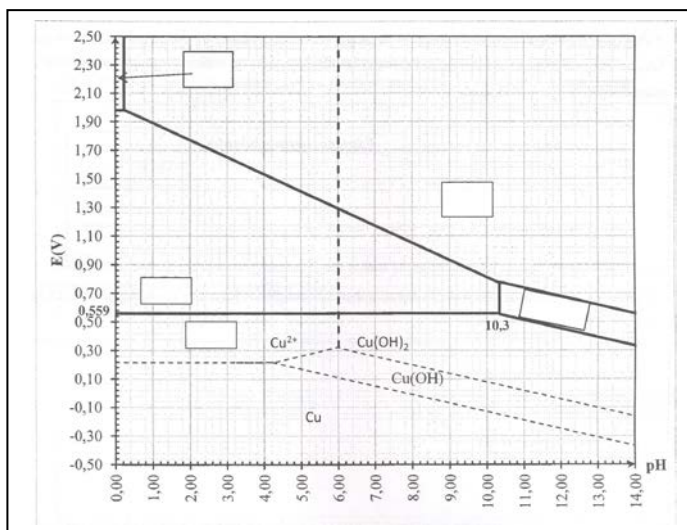
5. Dédurre du diagramme les domaines d'immunité et de passivation du cuivre.

6. En se basant sur les diagrammes E-pH du cuivre et de l'argent, déterminer les espèces susceptibles d'être oxydées par $\text{Ag}(\text{OH})$. Ecrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

Données : A 298K



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



Exercice 2 (Extrait Examen2 2019)

Diagramme E-pH du Nickel

Le procédé de nickelage repose sur la réduction d'un sel de nickel, par un réducteur chimique (l'hydrazine N_2H_4) ajouté à la solution aqueuse.

1) Ecrire l'équation de la réaction associée au couple redox $\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+$.

2) Etablir l'équation de Nernst permettant de calculer le potentiel d'électrode $E(\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+)$.

3) Dédurre l'expression numérique du potentiel d'électrode du couple $\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+$ en fonction du pH dans les conditions suivantes : $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $p(\text{N}_2) = 1 \text{ bar}$.

4) On envisage de tracer le diagramme E-pH du nickel en considérant les entités suivantes : $\text{Ni}(\text{sd})$; $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{sd})$ pour une concentration de tracé égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4-a) Etablir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{sd})$.

4-b) Ecrire les équations des réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction de pH.

4-c) Tracer le diagramme E-pH du nickel et l'indexer.

5) Représenter sur le même diagramme :

5-a) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple H^+/H_2 avec $p_{H_2} = 1$ bar.

5-b) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple $N_2/N_2H_5^+$ trouvé dans la question 3.

6) Quelle est la réaction possible spontanément qui peut se produire lorsqu'on introduit du nickel métallique dans une solution acide non aérée de pH = 1 ? Calculer sa constante d'équilibre.

7) Déduire graphiquement de ce diagramme :

7-a) Le domaine de pH où Ni^{2+} est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II).

7-b) Le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau.

7-c) Le domaine de pH où le cation Ni^{2+} est réductible par $N_2H_5^+$. Ecrire l'équation bilan associé à cette réaction.

À 25°C

- à pH = 0 :

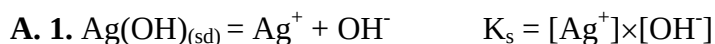
$$E_{H^+/H_2}^{\oplus} = 0 V / ESH \text{ et } E_{O_2/H_2O}^{\oplus} = 1,23 V / ESH$$

$$E_{N_2/N_2H_5^+}^{\oplus} = -0,20 V / ESH ; E_{Ni^{2+}/Ni}^{\oplus} = -0,25 V / ESH$$

- Le produit de solubilité de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(sd)}$: $K_s = 10^{-16}$.
- Le produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

CORRECTION

Exercice 1

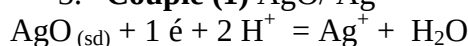


La condition est identique à la précédente et on obtient le même résultat.

2.

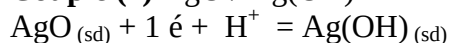
n.o(Ag)	Espèces correspondantes
+II	Ag^{2+} ; AgO
+I	Ag^+ ; $\text{Ag}(\text{OH})$
0	Ag

3. Couple (1) AgO / Ag^+



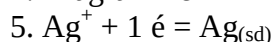
$$E_{\text{AgO} / \text{Ag}^+} = E_{\text{AgO} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]} \right) = E_1^\circ - 0,12 \text{pH} - 0,06 \log([\text{Ag}^+])$$

Couple (2) $\text{AgO} / \text{Ag}(\text{OH})$



$$E_{\text{AgO} / \text{Ag}(\text{OH})} = E_{\text{AgO} / \text{Ag}(\text{OH})}^\circ + \frac{0,06}{1} \log([\text{H}^+]) = E_2^\circ - 0,06 \text{pH}$$

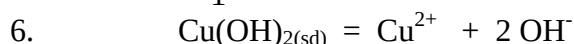
4. Diagramme



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log([\text{Ag}^+])$$

Du diagramme on tire $E_1 = 0,559 \text{V}$ d'où $0,559 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log([\text{Ag}^+])$

$$E_1^\circ = 0,559 - \frac{0,06}{1} \log(10^{-4}) = 0,8 \text{V}$$



7. A l'équilibre

$$K_s = [\text{OH}^-]^2 \times [\text{Cu}^{2+}]$$

$$-\log_{10}(K_{s1}) = -\log_{10}([\text{OH}^-]^2) - \log_{10}([\text{Cu}^{2+}])$$

$$\text{p}K_{s1} = -\log_{10} \left(\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^2 \right) - \log_{10}([\text{Cu}^{2+}])$$

$$\text{p}K_{s1} = 2 \times (\text{p}K_e - \text{pH}) - \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

$$K_{s1} = 10^{-\text{p}K_{s1}}$$

$$\text{p}K_{s1} = 2 \times (14-6) - \log_{10}(10^{-4}) = 20$$

$$K_{s1} = 10^{-20}$$

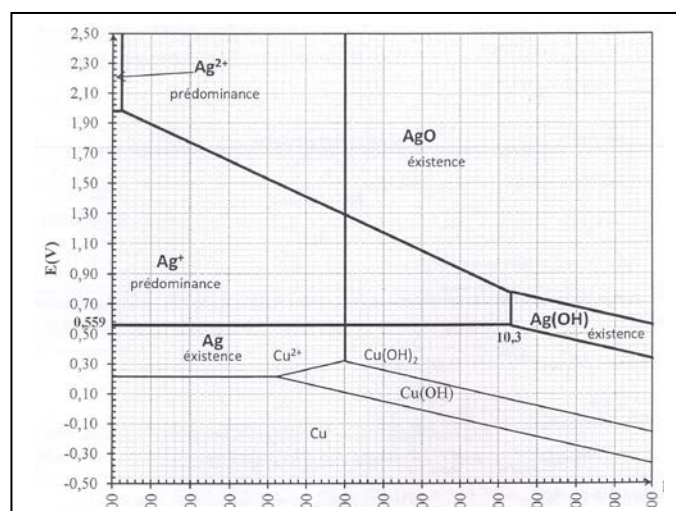
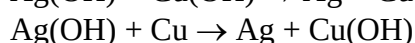
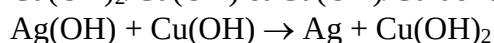
8. Domaine de stabilité de Cu^{2+} : corrosion

Domaine de stabilité de Cu : immunité

Domaine de stabilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$: passivation

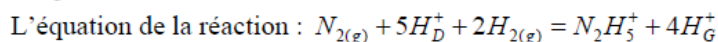
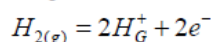
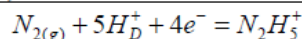
Domaine de stabilité de $\text{Cu}(\text{OH})$: passivation

9. On constate que pour tout $\text{pH} \geq 10,3$, la frontière $\text{Ag}(\text{OH})/\text{Ag}$ est au dessus des frontières $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}(\text{OH})$ et $\text{Cu}(\text{OH})/\text{Cu}$ donc les espèces susceptibles



Exercice 2

1) Écrire la réaction associée au couple redox $N_{2(g)}/N_2H_5^+$



2) Établir l'équation de Nernst permettant de calculer le potentiel d'électrode $E(N_{2(g)}/N_2H_5^+)$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln \left(\frac{[N_2H_5^+]/C^\ominus \times ([H_G^+]/C^\ominus)^4}{(p_{N_2}/p^\ominus) \times (p_{H_2}/p^\ominus)^2 \times ([H_D^+]/C^\ominus)^5} \right)$$

$$-4 \times F \times E = -4 \times F \times E^\ominus + R \times T \times \ln \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right)$$

$$E = E^\ominus - \frac{R \times T}{4 \times F} \times \ln \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right) \rightarrow E = E^\ominus - \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right) \rightarrow$$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\ominus(N_2/N_2H_5^+) - \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right)$$

3) Dédurre l'expression numérique du potentiel d'électrode du couple $N_{2(g)}/N_2H_5^+$ en fonction du pH dans les conditions suivantes : $[N_2H_5^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $p(N_2) = 1 \text{ bar}$.

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\ominus(N_2/N_2H_5^+) - \frac{0,06}{4} \times \log_{10}([N_2H_5^+]) - \frac{5 \times 0,06}{4} \times pH$$

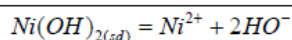
$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\ominus(N_2/N_2H_5^+) - 0,015 \times \log_{10}([N_2H_5^+]) - 0,075 \times pH$$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = -0,20 - 0,015 \times \log_{10}(10^{-3}) - 0,075 \times pH$$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = -0,155 - 0,075 \times pH$$

4) On envisage de tracer le diagramme E-pH du nickel en considérant les entités suivantes : $Ni_{(sd)}$; $Ni^{2+}_{(aq)}$; $Ni(OH)_{2(sd)}$ pour une concentration de tracé égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4-a) Établir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(sd)}$.



$$\text{À l'équilibre : } K_s = [Ni^{2+}]_{eq} \times [HO^-]_{eq}^2$$

$$\text{La concentration } [Ni^{2+}] = C_{tra}$$

$$K_s = C_{tra} \times \left(\frac{K_e}{[H^+]} \right)^2 \rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{2} \times (pK_s + \log_{10}(C_{tra})) = 14 - \frac{1}{2} \times (16 - 4) = 8$$

4-b) Écrire les réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction de pH.

degré d'oxydation	
+II	B'
	$Ni^{2+}_{(aq)}$ $Ni(OH)_{2(sd)}$
0	A (1) B (2)
	0 $(pH)_{lim}$ $Ni_{(sd)}$

Couple (1) : $Ni^{2+}/Ni : Ni^{2+} + 2e^- = Ni$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E(Ni^{2+}/Ni) = E^\ominus(Ni^{2+}/Ni) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Ni^{2+}])$

Convention de frontière : $[Ni^{2+}] = C_{na}$

$$E(Ni^{2+}/Ni) = -0,25 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}(10^{-4}) = -0,37V / ESH$$

Couple (2) : $Ni(OH)_2/Ni : Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Ni + 2H_2O$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

$$E(Ni(OH)_2/Ni) = E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H^+]^2)$$

$$E(Ni(OH)_2/Ni) = E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) - 0,06 \times pH$$

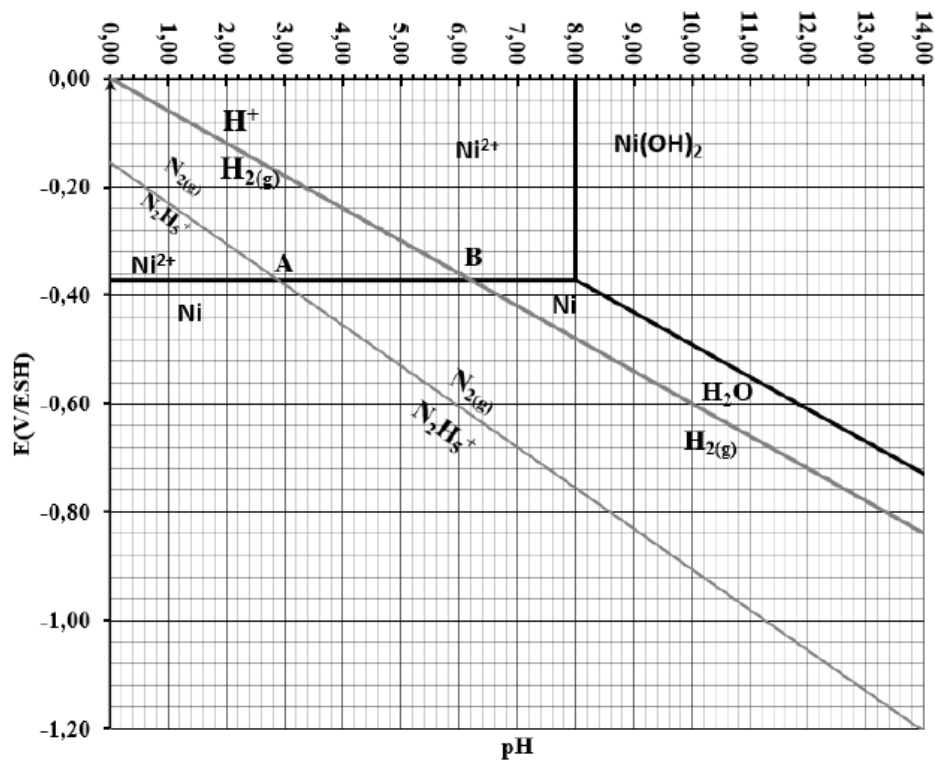
Détermination de $E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni)$:

$$\text{A } pH = 8, E(Ni^{2+}/Ni) = E(Ni(OH)_2/Ni) \rightarrow -0,37 = E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) - 0,06 \times pH$$

$$\text{D'où, } E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) = -0,37 + 0,06 \times pH = 0,11V / ESH$$

$$E(Ni(OH)_2/Ni) = 0,11 - 0,06 \times pH$$

4-c) Tracer le diagramme E-pH du nickel et l'indexer.



5) Représenter sur le même diagramme :

5-a) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple H^+/H_2 avec $p_{H_2} = 1$ bar.

5-b) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple $N_2/N_2H_5^+$ trouver dans la question 3).

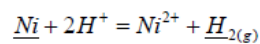
La réduction de l'eau : $H^+/H_{2(g)} : 2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E(H^+/H_{2(g)}) = E^\ominus(H^+/H_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H^+]^2)$

$$E(H^+/H_{2(g)}) = -0,06 \times pH$$

6) Quelle est la réaction possible spontanément qui peut se produire lorsqu'on introduit du nickel métallique dans une solution acide non aérée de pH = 1 ? Calculer sa constante d'équilibre.

A pH = 1, $E(H^+/H_{2(g)}) > E(Ni^{2+}/Ni)$: le nickel est oxydé en Ni^{2+} selon la réaction :



$$\Delta_r G^\ominus = -2 \times F \times E^\ominus = -R \times T \times \ln(K^\ominus)$$

$$E^\ominus = \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln(K^\ominus) = \frac{0,06}{2} \times \log_{10}(K^\ominus)$$

$$\text{D'où, } \log_{10}(K^\ominus) = \frac{2 \times E^\ominus}{0,06} = \frac{2 \times (E^\ominus(H^+/H_{2(g)}) - E^\ominus(Ni^{2+}/Ni))}{0,06}$$

$$\log_{10}(K^\ominus) = \frac{2 \times (0 + 0,37)}{0,06} = 12,33 \rightarrow K^\ominus = 10^{12,33} > 10^4$$

7) Déduire graphiquement de ce diagramme :

7-a) Le domaine de pH où Ni^{2+} est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II).

$$0 \leq pH < 8$$

7-b) Le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau.

$$pH > 6,2$$

7-c) Le domaine de pH où le cation Ni^{2+} est réductible par $N_2H_5^+$.

$$2,8 \leq pH \leq 8$$