

# REVISION DIAGRAMMES E-pH – COURS + EXERCICES

## Questions de cours pour révision

### Acide-base en solution aqueuse

1. Définition d'un acide, d'une base.
2. Définition de la constante d'acidité d'un couple acide-base. Relation entre  $pH$  et  $pK_a$ . Domaines de prédominance en fonction du  $pH$

### Précipitation en solution aqueuse

3. Définir le produit de solubilité d'un solide ionique ( $AgCl$  par exemple)
4. Dans le cas de l'hydroxyde de fer  $Fe(OH)_{3(s)}$ , repérer son domaine d'existence sur un axe  $pH$ , sachant que la solution aqueuse a été préparée en introduisant  $10^{-3} mol. L^{-1}$  ions  $Fe^{3+}$

### Complexation

5. En présence d'ions hydroxydes, l'ion  $Zn^{2+}$  peut former les complexes :  $Zn(OH)_{2(s)}$  ;  $Zn(OH)_4^{2-}$   
Définition ligand, constante globale de formation (puis de dissociation), constante successive de formation (puis de dissociation)
6. L'ion métallique  $Cu^{2+}$  peut s'associer au ligand  $NH_3$  pour former les complexes  $[Cu(NH_3)]^{2+}$  et  $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ . Positionner les domaines de prédominances de ces trois espèces sur un axe  $pNH_3$ , en faisant apparaître les  $pK_d$  des constantes de dissociation successives.

### Oxydo-réduction en solution aqueuse

7. Définition d'une oxydation, d'une réduction. Définition d'un oxydant, d'un réducteur.
8. Rappeler ce que signifie la valeur du nombre d'oxydation d'un atome au sein d'un édifice.
9. Rappeler la méthode usuelle pour calculer un nombre d'oxydation.
10. Calculer le nombre d'oxydation dans les cas suivants : titane dans  $TiO(OH)_2$  ; (après avoir dessiné le schéma de Lewis) oxygène dans  $H_2O_2$  ; chrome dans  $Cr_2O_7^{2-}$  puis  $CrO_4^{2-}$ .
11. Comment interpréter un nombre d'oxydation non entier ?
12. Méthode pour équilibrer une demi équation électronique, en l'illustrant sur le couple  $O_{2(g)}/H_2O$
13. Appliquer cette méthode et en déduire la relation de Nernst associée au couple  $Fe^{3+}/Fe_{(s)}$ .
14. Idem pour les deux couples de l'eau  $O_{2(g)}/H_2O$  et  $H_2O/H_{2(g)}$
15. On considère l'oxydation du fer solide par l'eau en milieu acide. Enoncer la méthode générale pour équilibrer une réaction redox, et appliquer cette méthode pour écrire l'équation-bilan de cette réaction.
16. Règle du gamma et force des oxydants et des réducteurs : sur une échelle en potentiel standard  $E^0$ , placer qualitativement les deux couples redox impliqués ci-dessus, sachant que la réaction d'oxydation du fer par l'eau se déroule spontanément.

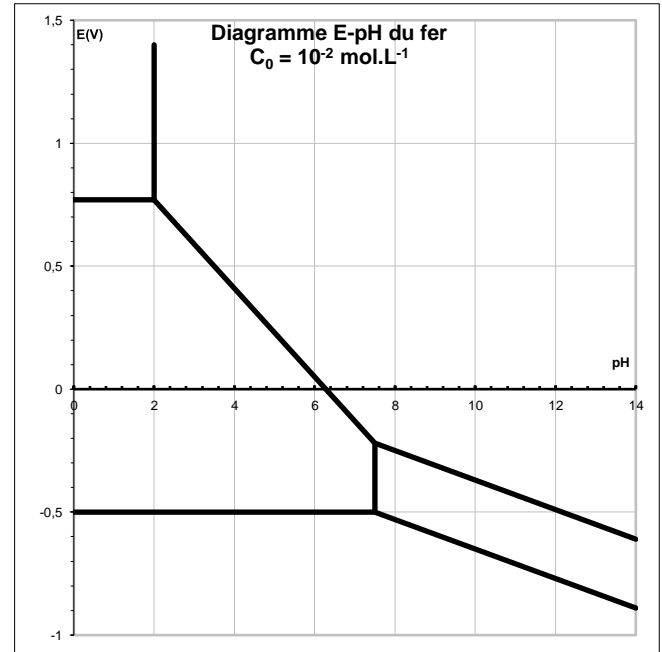
### Diagramme E-pH

17. En quoi la superposition de deux diagrammes E-pH en solution aqueuse (chacun étant associé à un élément chimique) est-elle intéressante ?  
Enoncer le critère graphique permettant d'affirmer que deux espèces mises dans le même béccher réagissent spontanément ensemble. Comment identifier graphiquement les produits de la réaction ?  
Enoncer le critère inverse, permettant d'affirmer que deux espèces sont stables l'une en présence de l'autre.
18. Dans un diagramme E-pH, quel type de réaction permet de passer d'une espèce située à gauche d'une frontière verticale à l'espèce située à droite ?  
Même question pour deux espèces séparées par une droite horizontale. Puis une frontière oblique.
19. Que représente une frontière entre deux espèces solubles ? Puis une frontière entre une espèce soluble et une espèce solide ?
20. Qu'est-ce que la concentration de tracé ? Pourquoi a-t-elle peu d'impact sur le tracé du diagramme ?

### 1. Exploitation du diagramme potentiel-pH du fer :

On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH du fer, pour lequel les espèces considérées sont :  $\text{Fe}_s$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$ .

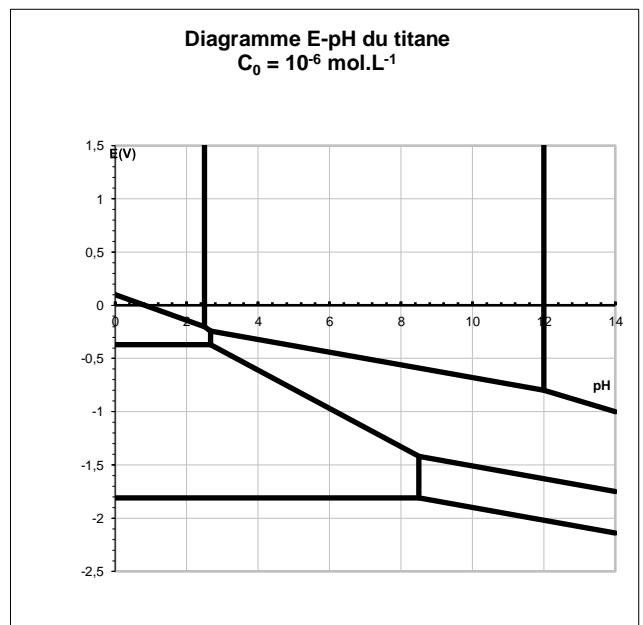
- Placer les espèces sur le diagramme.
- On donne :  $E^\circ (\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2(\text{gaz})) = 0,00 \text{ V}$ . Tracer les droites relatives à ces deux couples pour  $P(\text{O}_2)$  et  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ .
- Pourquoi les conventions ci-dessus n'ont-elles que peu d'effet sur le tracé du diagramme de l'eau ?
- On introduit de la poudre de fer dans une solution aqueuse désaérée :
  - acide de  $\text{pH} = 1$  : écrire la réaction complète et décrire les phénomènes observés ;
  - basique de  $\text{pH} = 13$  : mêmes questions.
- Un précipité d'hydroxyde de fer II se transforme rapidement et change de couleur au contact de l'air. Justifier et écrire la réaction correspondante.
- En milieu acide ( $\text{pH} < 3$ ) le potentiel du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est constant et vaut  $0,34 \text{ V}$ . Qu'observe-t-on en mettant du cuivre métallique dans une solution de chlorure de fer III acide ( $\text{pH} = 1$ ). Comment peut-on mettre en évidence les produits de réaction ?



### 2. Diagramme potentiel-pH du titane :

On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH du titane, tracé en considérant les espèces :

- $\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  solides ;
  - $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{HTiO}_3^-$  dissoutes.
- Attribuer chaque espèce à son domaine.



### 3. Diagramme potentiel-pH du cadmium :

On donne le diagramme potentiel-pH du cadmium pour une concentration en cadmium dissous égale à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

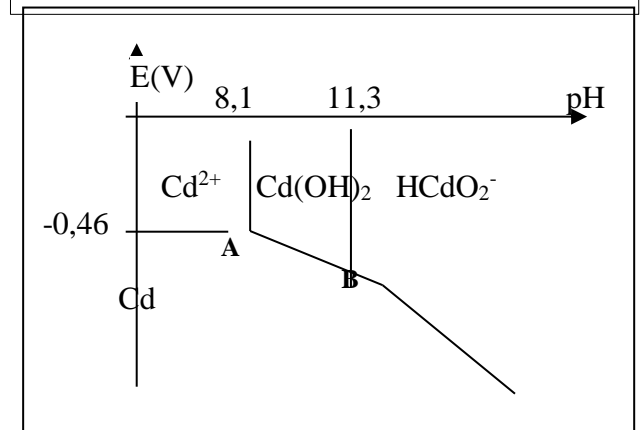
- Déterminer la valeur de  $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ .
- Calculer les produits de solubilité relatifs à  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .
- Quelle est la pente du segment AB.
- Le cadmium peut-il réagir sur l'eau ?

### 4. L'eau de javel ( Mines Ponts PSI 03 ) :

On donne le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Les seules espèces considérées sont  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse.

- Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.



b) On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il au-delà du pH du point A ?

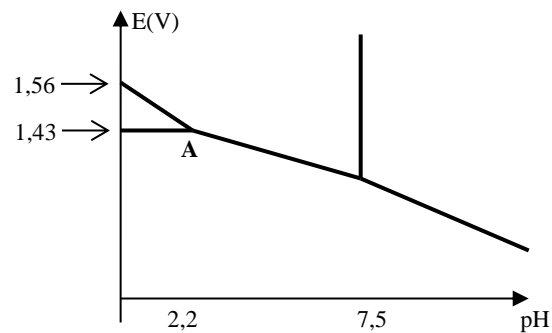
L'eau de javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium  $\text{NaClO}$  et de chlorure de sodium ; elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium.

c) Ecrire la réaction bilan de formation de l'eau de Javel.

d) L'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier.

e) Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Conclusion ?

Données à 298 K et à  $\text{pH} = 0$  :  $E^\circ_1 (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$  ;  $E^\circ_2 (\text{HClO}/\text{Cl}_2\text{aq}) = 1,59 \text{ V}$ .

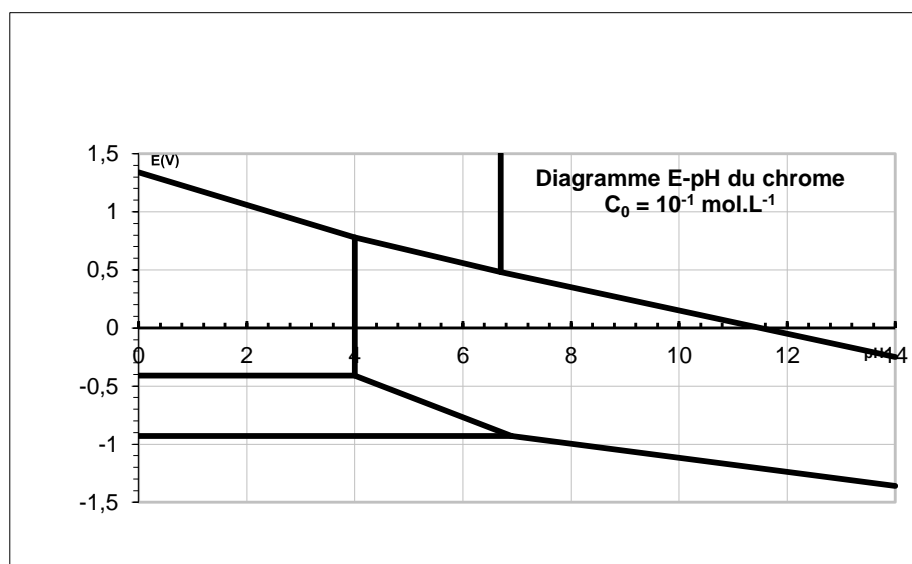


### 5. Etude du diagramme potentiel-pH du chrome ( CCP PC 05 ) :

Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est donné ci-contre.

Les espèces considérées sont  $\text{Cr}(\text{s})$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .

Superposer les droites correspondant aux deux couples de l'eau.



Le tracé a été réalisé pour une concentration totale en chrome dissous égale à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et en considérant qu'il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

a) Attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6.

b) Etablir l'équation de la frontière entre  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .

c) A partir des données, établir l'équation de la frontière entre  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  et  $\text{Cr}^{2+}$  à une constante près.

d) Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ . En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.

e) Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Ecrire la réaction correspondante.

f) On constate expérimentalement que le chrome métal ne réagit pas avec l'eau dans un vaste domaine de pH. Expliquez ce phénomène en vous appuyant sur la lecture du diagramme potentiel-pH.

g) Ecrire la réaction du dichromate de potassium  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur l'eau. A quelle condition sur le pH les solutions de dichromate de potassium sont-elles stables (aucun calcul n'est attendu) ?

Données à 298 K :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à  $\text{pH} = 0$

couple	$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}(\text{s})$	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$
$E^\circ$ (en V)	-0,91	-0,41	1,33	1,23

$\text{pKs}(\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})) = 31,0$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$   $K = 10^{-14,4}$

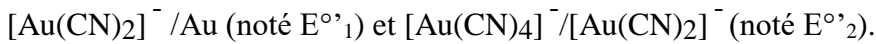
**6. Diagramme E-pCN, complexation (MPonts PSI 2009) :**

En solution aqueuse, outre l'or métal, on rencontre l'or au degré d'oxydation I et au degré d'oxydation III.

1- En considérant les valeurs des potentiels standard, quel équilibre chimique peut-on écrire entre ces différentes espèces ? Comment s'appelle cette réaction ?

En présence d'ions cyanure, les ions de l'or forment les complexes :  $[Au(CN)_2]^-$  et  $[Au(CN)_4]^-$

2- Calculer les potentiels standard des couples :



Quel est l'effet des ions cyanure sur la stabilité de  $Au^+$  en solution aqueuse ?

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux : Au (2 à 3 g/ tonne), Ag, Pt...et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. A titre de comparaison, la teneur moyenne des minerais naturels d'or ont une teneur moyenne de 5g / tonne...

Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or à partir de scraps consiste en un traitement hydrométallurgique.

Lixiviation cyanurée :

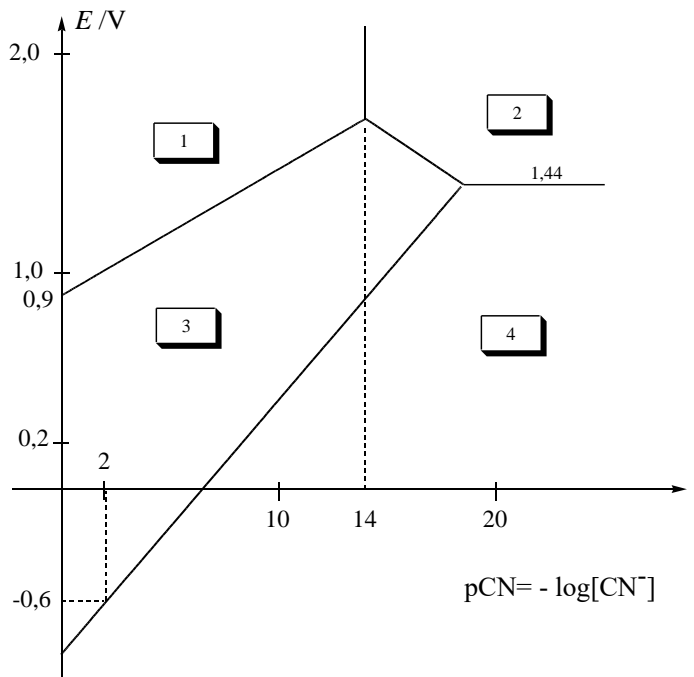
Le diagramme E-pCN de l'or est un analogue des diagrammes E-pH. Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré ( $CN^-$ ). En abscisse figure la valeur de  $pCN = -\log[CN^-]$ . La concentration de tracé est prise égale à  $c_{tra} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La température est fixée à 25°C.

3- Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel-pH.

4- Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe  $[Au(CN)_4]^-$ , la comparer avec celle donnée en annexe.

5- Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée  $[CN^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (et  $pH = 10,5$ ), on injecte du dioxygène sous la pression de 0,2 bar.



6- Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple  $O_2(g)/H_2O$  (avec une décimale). Que se passe-t-il au contact de l'or ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.

7- En quoi ce processus permet-il d'extraire de l'or ? Quel genre d'étape faudra-t-il envisager ultérieurement pour récupérer Au(s) ? Quel réactif proposez-vous (vous écrirez l'équation-bilan) ?

**Données :**  $Z(Au) = 79$  ;  $M(Au) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K:  $E^\circ(Au^{3+}/Au(s)) = 1,50 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Au^{3+}/Au^+) = 1,41 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Au^+/Au(s)) = 1,68 \text{ V}$  ;

$E^\circ(O_2(g)/H_2O) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Zn(CN)_4^{2-}/Zn(s)) = -1,26 \text{ V}$  ;

$E^\circ(AgCl(s)/Ag(s)) = 0,22 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$

Constantes globales de formation:  $\beta([Au(CN)_2]^-) = 10^{38}$  ;  $\beta([Au(CN)_4]^-) = 10^{56}$  ;  $\beta([AuCl_4]^-) = 10^{22}$