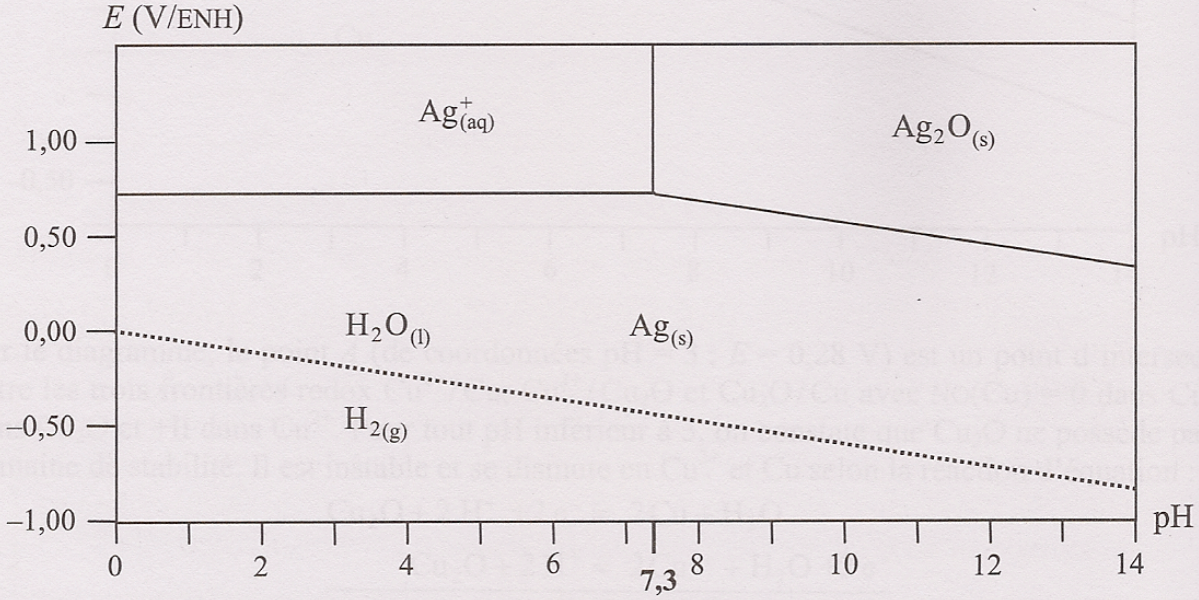
Feuille d'exercices n°31 : Diagrammes potentiel - pH

Exercice 1 : L'argent, un métal noble :

On donne le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces : $Ag_{(s)}$, $Ag_2O_{(s)}$ et $Ag^+_{(aq)}$, pour une concentration en ions argent égale à $c_{Ag^+} = 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$.

On a superposé au diagramme la droite relative au couple $H_2O_{(l)} / H_{2(g)}$, pour $P_{H_2} = 1\ bar$.

1. Établir l'équation de la frontière relative au couple $Ag^+_{(aq)} / Ag_{(s)}$.
2. Quelle est la pente de la frontière relative au couple $Ag_2O_{(s)} / Ag_{(s)}$?
3. Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent (sans variation de la concentration initiale en ions $Ag^+_{(aq)}$ dans la solution) ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. L'argent est-il oxydé par l'eau ?



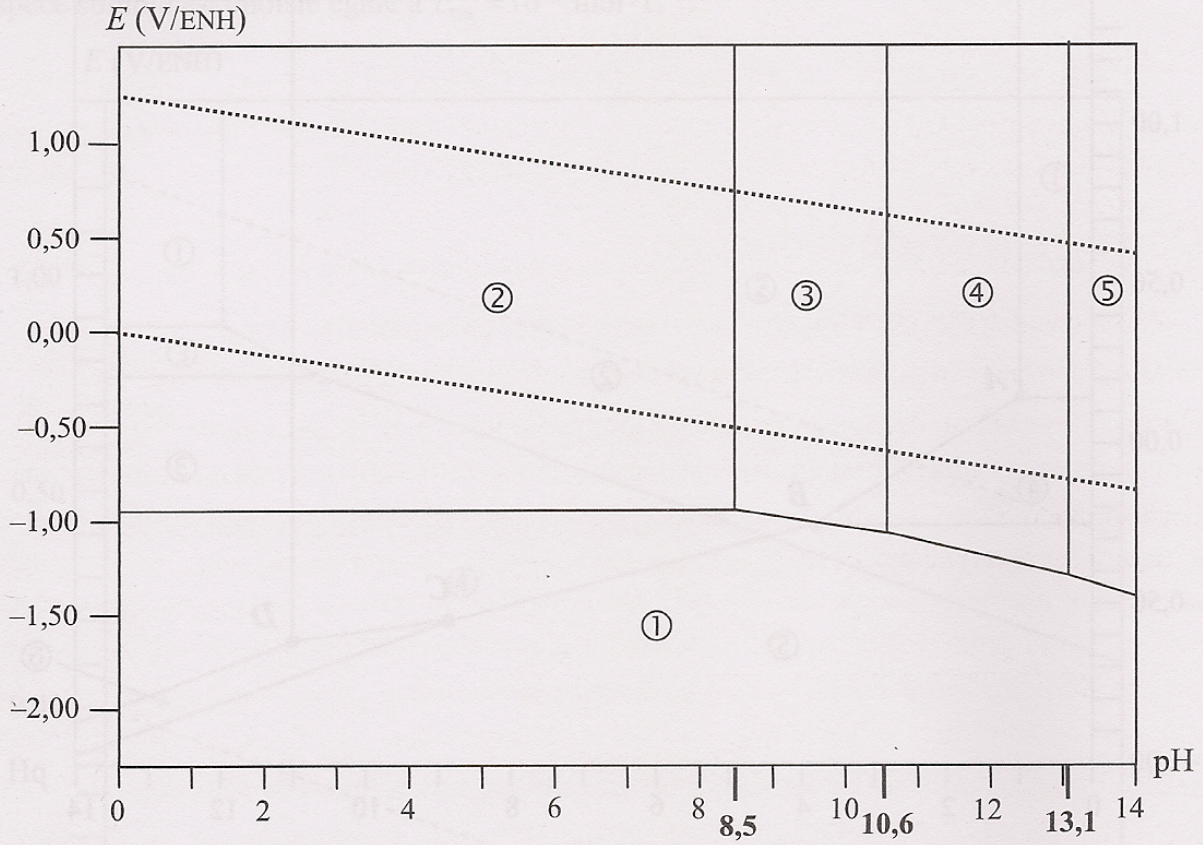
Donnée : $E°(Ag^+_{(aq)} / Ag_{(s)}) = 0{,}80$ V.

Exercice 2 : Corrosion du zinc :

On peut étudier les aspects thermodynamiques de la corrosion du zinc par voie humide à l'aide du diagramme potentiel-pH ci-dessous, tracé à 25 °C pour une concentration de tracé égale à $c_0 = 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les espèces : $Zn_{(s)}$, $HZnO_{2(aq)}^{-}$, $Zn(OH)_{2(s)}$, $ZnO_{2(aq)}^{2-}$, $Zn_{(aq)}^{2+}$. Les conventions de frontière sont les suivantes :

– il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;

– à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à c_0.

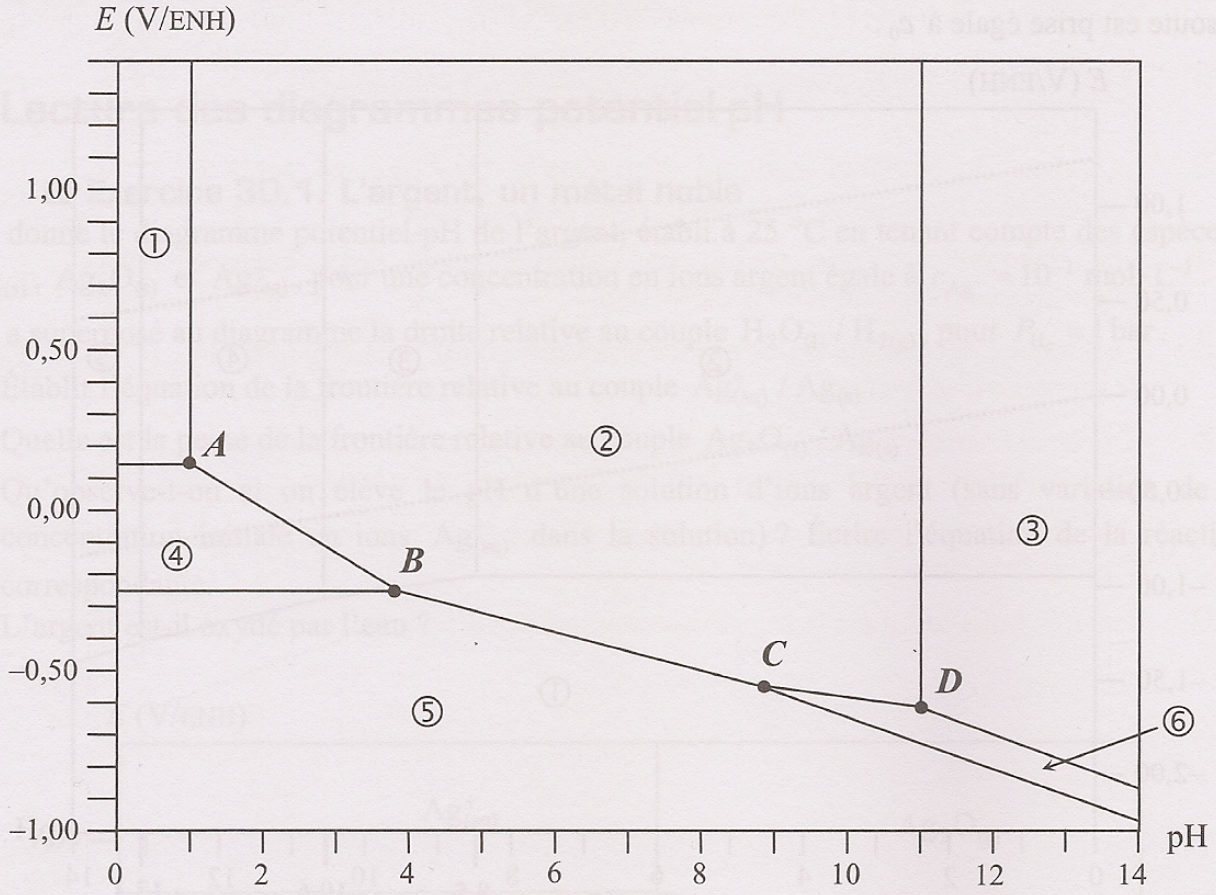


1. Montrer que les espèces $HZnO_{2(aq)}^{-}$, $Zn(OH)_{2(s)}$, $ZnO_{2(aq)}^{2-}$ et $Zn_{(aq)}^{2+}$ sont liées par des équilibres acido-basiques. Écrire les équations des réactions correspondantes. Classer ces espèces par basicité croissante.
2. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de ① à ⑤, attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
3. On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les couples Ox/Red correspondants et établir l'équation des deux droites. On considèrera pour les espèces gazeuses une pression partielle $P_i = 1$ bar.
4. On place une lame de zinc dans une solution aqueuse désaérée. Le zinc est-il corrodé ? Écrire la (ou les) équation(s) de réaction associée(s).
5. Le diagramme permet-il de savoir si la corrosion du zinc a bien lieu, et si elle se déroule rapidement ?

Données : $E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V ; $E°(H^+/H_2) = 0{,}00$ V.

Exercice 3 : Diagramme potentiel-pH de l'étain :

Le diagramme potentiel-pH de l'étain, représenté ci-dessous de façon simplifiée, a été établi à 25 °C, en prenant en compte uniquement les espèces suivantes : $Sn_{(s)}$, $SnO_{2(s)}$, $HSnO^{-}_{2(aq)}$, $SnO^{2-}_{3(aq)}$, $Sn^{2+}_{(aq)}$, $Sn^{4+}_{(aq)}$. Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $c_0 = 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.



1. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de ① à ⑥, attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.
2. Déduire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydo-réduction standard du couple Sn^{4+}/Sn^{2+} et déterminer la pente de la droite *AB*.
3. Retrouver par le calcul la valeur du pH au point *B*. Qu'observe-t-on en ce point ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. Montrer que le couple $SnO_{2(s)}/SnO^{2-}_{3(aq)}$ est un couple acide/base et déduire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a, exprimée pour un proton échangé ; donner la valeur de pK_a.

Données : $E°(Sn^{2+}/Sn) = -0{,}14$ V ; $E°(SnO_2/Sn^{2+}) = +0{,}14$ V.

D'après E3A

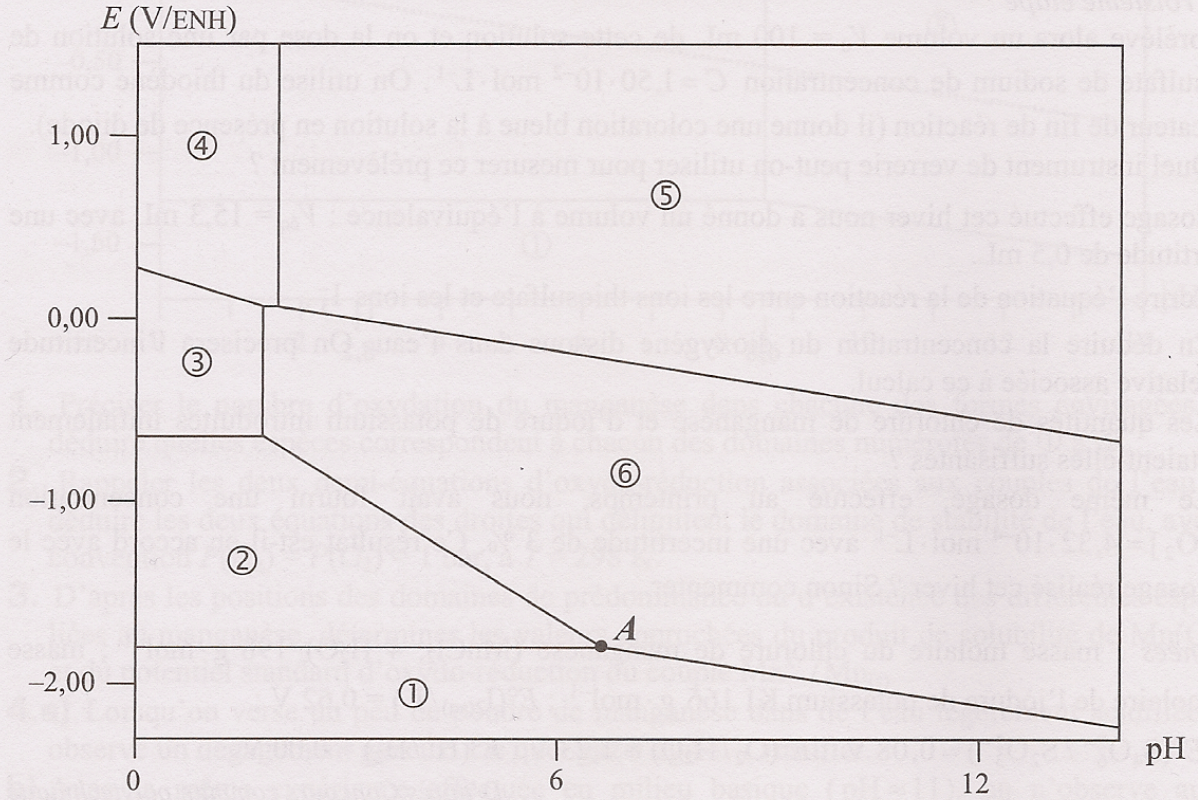
Exercice 4 : Traitement d'un minerai d'uranium :

Les centrales électriques nucléaires utilisent comme source d'énergie un « combustible » constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235. Le combustible est obtenu par traitement d'un minerai d'uranium. Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U_3O_8. Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre (450 µm environ) avec addition d'eau. La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium ($Na^+ + ClO_3^-$).

1. Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?
2. En supposant que la pechblende U_3O_8 est en fait un mélange des deux oxydes précédents, déduire sa composition.

En présence d'eau, on travaillera avec les espèces $U_{(s)}$, U^{3+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, $U(OH)_{4(s)}$ et $UO_2(OH)_{2(s)}$. Le diagramme potentiel-pH (pour $C_{tra} = 1\ mol \cdot L^{-1}$) est fourni ci-après.

3. Attribuer chaque domaine ① à ⑥ à une espèce de l'uranium. On justifiera rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.
4. Calculer les équations des deux frontières verticales.
5. Déterminer les pentes des segments séparant ② et ⑥ d'une part, ① et ⑥ d'autre part.
6. En quoi le point *A* est-il particulier? Écrire la réaction que subit ② au-delà de ce point.



7. Calculer le potentiel du couple ClO_3^- / Cl^- en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.
8. Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape?
9. Écrire l'équation-bilan de la réaction de UO_2 avec ClO_3^- en milieu acide.

Après une série de transformations menant au fluorure UF_4, une réduction par voie sèche permet l'obtention d'uranium métallique.

Données : potentiel standard d'oxydo-réduction $E°(ClO_3^- / Cl^-) = 1,45\ V$ à pH = 0 ;

produits de solubilité $U(OH)_{4(s)} = U^{4+} + 4\ HO^-$ $K_{s1} = 10^{-49}$;

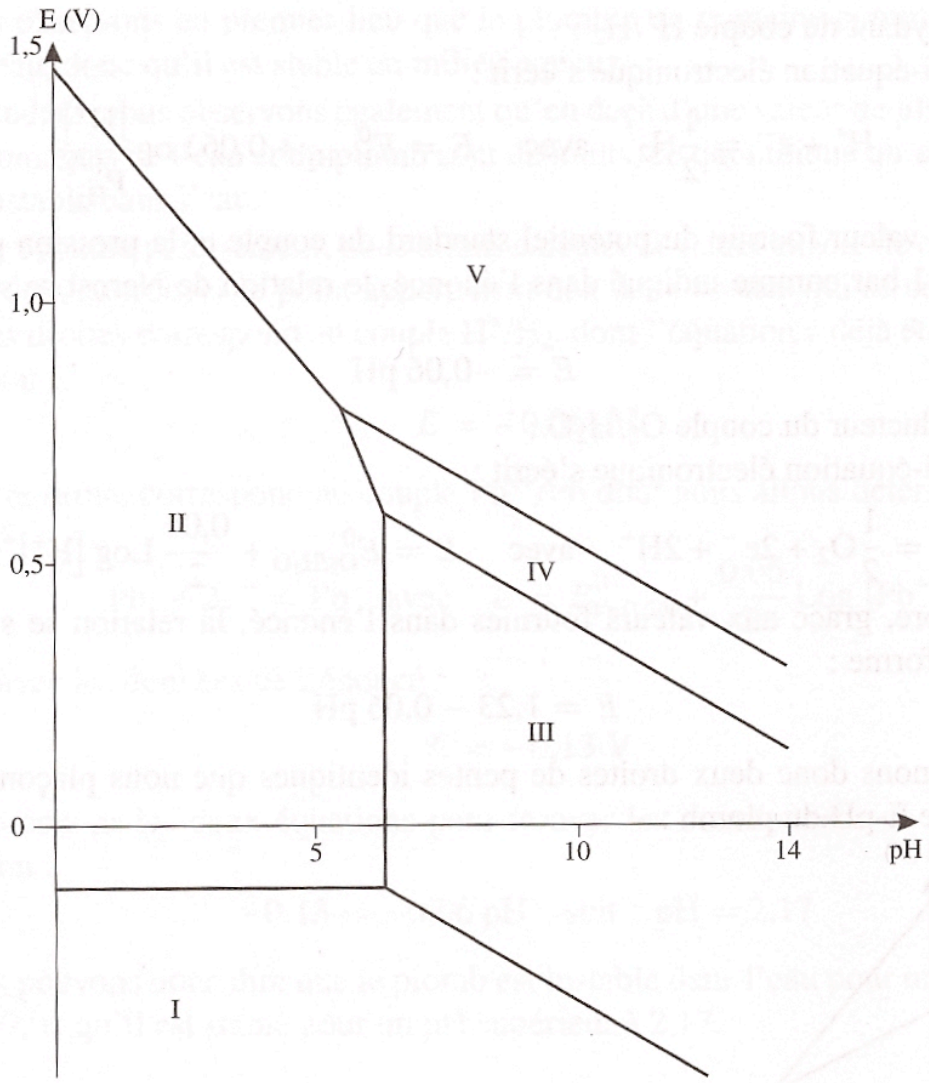
$UO_2(OH)_{2(s)} = UO_2^{2+} + 2\ HO^-$ $K_{s2} = 10^{-24}$.

D'après Centrale-Supélec

Exercice 5 : Diagramme potentiel-pH du plomb :

On donne les potentiels redox suivants (à pH = 0 et T = 25°C) :
Pb^{2+}/Pb : E^o_1 = -0,13 V
O_2/H_2O : E^o_2 = 1,23 V

La figure ci-dessous donne le diagramme potentiel - pH simplifié du plomb.



1) Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : Pb^{2+}, $Pb_{(s)}$, $PbO_{(s)}$, $PbO_{2(s)}$, $Pb_3O_{4(s)}$.

2) Déterminer le potentiel standard du couple PbO_2/Pb^{2+} d'après le diagramme potentiel-pH, sachant que le tracé est réalisé en prenant une concentration c_0 en plomb égale à 0,1 mol/L.

3) Tracer, sur le même graphe, le diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau (on considèrera que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar).

4) Que peut-on dire de la stabilité du plomb en milieu aqueux ?

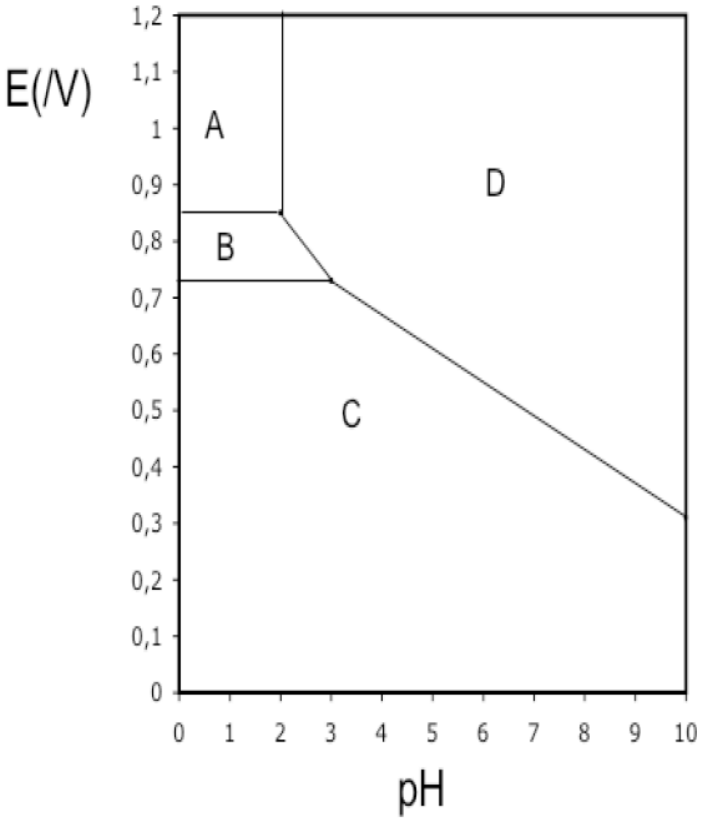
Exercice 6 : Le mercure :

1) Parmi les métaux, le mercure possède une propriété particulière. Laquelle ?

2) Donner la configuration électronique du mercure dans son état fondamental.

3) Quels sont les degrés d'oxydation stables du mercure ? Justifier.

Nous allons à présent nous intéresser au diagramme potentiel-pH du mercure, représenté ci-dessous à 25°C avec une concentration totale en mercure en solution de 0,01 mol.L^{-1}, les frontières entre espèces en solution correspondant à l'égalité de leurs concentrations respectives. Les espèces considérées sont $Hg_{(l)}$, $HgO_{(s)}$, $Hg^{2+}_{(aq)}$ et $Hg_2^{2+}{}_{(aq)}$.



Les coordonnées (pH ;E) du point commun aux domaines A,B et D sont (2,00 ;0,85) et celles du point commun à B,C et D sont (3,00 ; 0,73).

4) A quoi correspond chaque domaine ? Justifier.

5) Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standard des couples Hg^{2+}/Hg_2^{2+} et Hg_2^{2+}/Hg à 25°C.

6) A quelle réaction correspond la frontière entre A et D ? Calculer la constante d'équilibre correspondante.

7) Justifier la valeur de la pente de la droite séparant les domaines B et D.

9) Que se passe-t-il si on met en présence le mercure liquide avec un acide fort (en supposant l'anion inerte) ? Justifier. Citer un autre métal ayant le même comportement.

Données :
Z(Hg)=80
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Potentiel standard du couple O_2/H_2O : 1,23 V à 25°C.