

## Correction – TD – Diagrammes potentiel-pH

### III Exploitation de diagrammes E-pH

3 - a - Couple  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$ .

Demi-équation électronique :  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + e^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$ .

Formule de Nernst :  $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.06 \log[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.06 \log c_{\text{tr}} = 0.68 \text{ V}$ .

b - Couple  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$ .

Demi-équation électronique :  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2e^- = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

Formule de Nernst :  $E = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{H}^+]^2 = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^0 - 0.06\text{pH}$  (en V).

On a donc une pente de  $-0.06 \text{ V/u.pH}$ .

c - On considère la réaction acide base suivante :  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ = 2 \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

On note  $K^0$  sa constante d'équilibre. On se place sur la frontière entre  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$  et  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ . Il y a présence du solide, la réaction précédente est donc à l'équilibre, et on a donc  $K^0 = Q_r$ . D'où :

$$K^0 = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{c_{\text{tr}}^2}{10^{-2\text{pH}}} = \frac{10^{-4}}{10^{-14.6}} = 10^{10.6}$$

4 - a -  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$  : n.o. de +III,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})}$  : n.o. de +III.  
 $\text{Al}_{(\text{s})}$  : n.o. de 0,  
 $\text{Al}(\text{OH})_4_{(\text{aq})}^-$  : n.o. de +III.

Pour déterminer la position de gauche à droite des espèces au même n.o., il faut écrire les demi-équations de réaction acide-base.

On a ici :

$- 2 \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})} + 6 \text{H}_{(\text{aq})}^+$ , donc  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$  est la forme acide et  $\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})}$  la forme basique (il est côté  $\text{H}^+$  dans l'équation ci-dessus).

$-\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})} + 5 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = 2 \text{Al}(\text{OH})_4_{(\text{aq})}^- + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+$ , donc  $\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})}$  est la forme acide et  $\text{Al}(\text{OH})_4_{(\text{aq})}^-$  la forme basique (il est côté  $\text{H}^+$  dans l'équation ci-dessus).

On a donc, de gauche à droite :  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4_{(\text{aq})}^-$ .

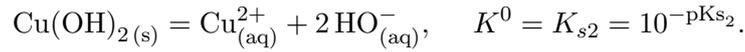
### IV Construction du diagramme E-pH du cuivre

Données :

- $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0.52 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0.34 \text{ V}$ ,
- $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ V}$ .
- Réaction impliquant l'oxyde de cuivre :  $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$ , de constante d'équilibre  $K_1^0 = 10^{-15}$ .
- Produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre II,  $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$  :  $K_{s2} = 10^{-\text{pK}_{s2}}$  avec  $\text{pK}_{s2} = 20$ .

1 - a - Frontière verticale entre  $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$  et  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  :

- On écrit une équation qui implique ces deux espèces, et dont on connaît la constante d'équilibre  $K^0$  :



- Sur la frontière : le solide existe, donc l'équation est à l'équilibre et on peut utiliser

$$K^0 = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2.$$

De plus sur la frontière  $[\text{Cu}^{2+}] = c_{\text{tracé}}$ .

Enfin, on multiplie par  $[\text{H}^+]^2/[\text{H}^+]^2$  et on utilise  $K_e = [\text{H}^+][\text{HO}^{-}] = 10^{-\text{pK}_e} = 10^{-14}$ .

On prend également le log. Donc :

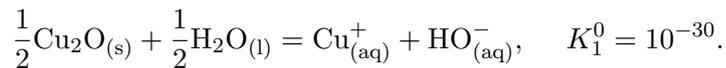
$$\begin{aligned} \log K^0 &= \log c_{\text{tracé}} + \log [\text{HO}^{-}]^2 \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \log c_{\text{tracé}} + 2 \log K_e - 2 \log [\text{H}^+] \\ &= \log c_{\text{tracé}} - 2 \text{pK}_e + 2 \text{pH} \end{aligned}$$

D'où le pH à la frontière :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\log K^0 - \log c_{\text{tracé}} + 2 \text{pK}_e) = 5.$$

**b** - Frontière verticale entre  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$  et  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$  :

- La réaction qui implique ces deux espèces est donnée dans l'énoncé. Il s'agit de



- Sur la frontière : le solide existe, donc l'équation est à l'équilibre et on peut utiliser

$$K_1^0 = [\text{Cu}^+][\text{HO}^{-}].$$

De plus sur la frontière  $[\text{Cu}^+] = c_{\text{tracé}}$ .

Enfin, on multiplie par  $[\text{H}^+]/[\text{H}^+]$  et on utilise  $K_e = [\text{H}^+][\text{HO}^{-}] = 10^{-\text{pK}_e} = 10^{-14}$ .

On prend également le log. Donc :

$$\begin{aligned} \log K_1^0 &= \log c_{\text{tracé}} + \log [\text{HO}^{-}] \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \\ &= \log c_{\text{tracé}} + \log K_e - \log [\text{H}^+] \\ &= \log c_{\text{tracé}} - \text{pK}_e + \text{pH} \end{aligned}$$

D'où le pH à la frontière (avec  $K_1^0 = 10^{-15}$  pour l'application numérique) :

$$\text{pH} = \log K_1^0 - \log c_{\text{tracé}} + \text{pK}_e = 1.$$

**2** - Frontières horizontales ou obliques entre n.o. 0 et +I.

**a** - Voir cours.

**b** - Voir cours.

**3** - Frontières horizontales ou obliques entre n.o. +I et +II.

**a** - Frontière entre  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  et  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$  :

- Demi-équation :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + e^- = \text{Cu}_{(\text{aq})}^+$
- Formule de Nernst :  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$ .
- Sur la frontière :  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = c_{\text{tracé}}$ .
- Donc finalement :  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.16 \text{ V}$ .

**b** - Frontière entre  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$  :

- Demi-équation :  $2 \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+$
- Formule de Nernst :  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2}$ .
- Sur la frontière :  $[\text{Cu}^{2+}] = c_{\text{tracé}}$ .
- Donc finalement :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + 0.06 \log c_{\text{tracé}} - 0.06 \log[\text{H}^+] \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + 0.06 \log c_{\text{tracé}} + 0.06 \text{pH} \quad (\text{en volt}). \end{aligned}$$

La pente est donc de  $+0.06 \text{ V/u.pH}$ .

**c** - Frontière entre  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$  :

- Demi-équation :  $2 \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 4 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4 \text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- Formule de Nernst :  $E = E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + \frac{0.06}{4} \log[\text{H}^+]^4$ .
- Donc finalement :

$$E = E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + 0.06 \log[\text{H}^+] = E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}}^0 - 0.06 \text{pH} \quad (\text{en volt}).$$

La pente est donc de  $-0.06 \text{ V/u.pH}$ .