




Diagrammes potentiel-pH

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice classique et/ou important.

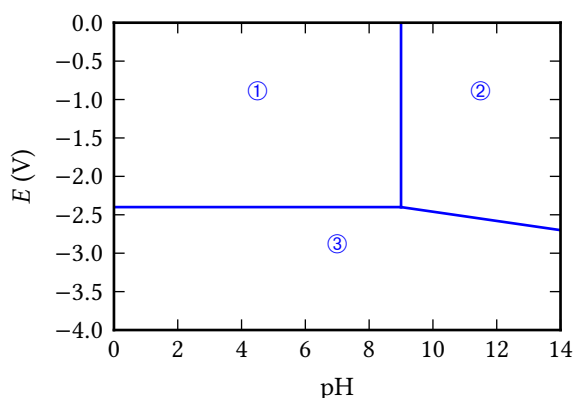
Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé



Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.



C7.1 - Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de trace de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont $\text{Mg}_{(s)}$, $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$.

Attribuer chacun des domaines en justifiant, et établir l'équation d'une des frontières, au choix de l'interrogateur.

Données :


- ▷ $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$;
- ▷ $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$.

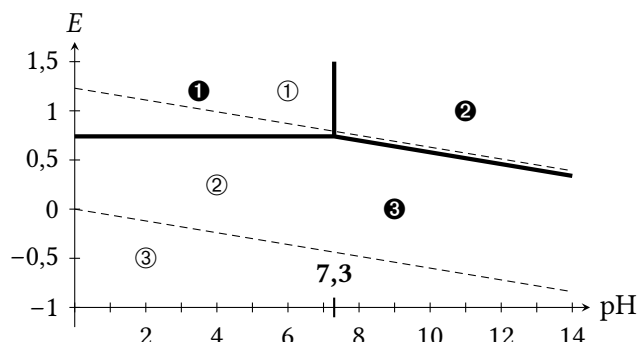
C7.2 - Construire le diagramme potentiel-pH de l'eau.

Lecture de diagrammes

Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent



-  ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Équations de frontières ;
- ▷ Stabilité dans l'eau.



La figure ci-contre représente en trait épais le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25°C en tenant compte des espèces $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(aq)}^+$, pour une concentration de trace à $C_T = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y superpose en trait pointillé le diagramme potentiel-pH de l'eau.

Donnée : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

1 - Diagramme de l'argent.

- 1.a - Affecter les domaines ① à ③ aux différentes espèces chimiques contenant l'élément argent.
- 1.b - Établir l'équation de la frontière relative au couple Ag^+/Ag .
- 1.c - Déterminer la pente de la frontière relative au couple Ag_2O/Ag .
- 1.d - Déterminer la constante d'équilibre K° de la réaction de dissolution acide de Ag_2O en Ag^+ .
- 1.e - Qu'observe-t-on si on élève par ajout progressif de soude le pH d'une solution d'ions argent sans variation de potentiel? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

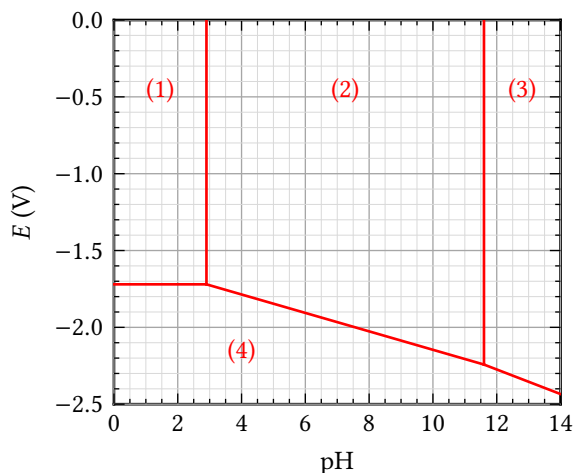
2 - Réactivité avec l'eau.

- 2.a - Rappeler les couples de l'eau. Affecter les domaines ① à ③ en conséquence.
- 2.b - On place un échantillon d'argent dans une solution aqueuse aérée à pH = 2. En supposant qu'il y ait réaction, quelles seraient les espèces formées? Écrire l'équation correspondante. La réaction a-t-elle réellement lieu?
- 2.c - Même question à pH = 12.

Exercice 2 : Diagramme E-pH de l'aluminium

oral CCINP PSI | 🧠 2 | ✂️ 1 | ⚠️

- Attribution de domaines ;
 ➤ Équations de frontières ;
 ➤ Stabilité dans l'eau.



On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH de l'aluminium restreint aux espèces Al , Al^{3+} , $Al(OH)_3$ et $Al(OH)_4^-$.

Donnée : $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,66 V$.

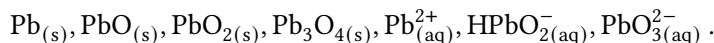
- 1 - Nommer et placer les espèces sur le diagramme.
- 2 - Déterminer la concentration de tracé.
- 3 - Déterminer le produit de solubilité de $Al(OH)_3$.
- 4 - L'aluminium est-il stable dans l'eau? Il existe pourtant des casseroles en aluminium : proposer une interprétation.

Exercice 3 : Diagramme E-pH du plomb

🧠 2 | ✂️ 2 | ⚠️

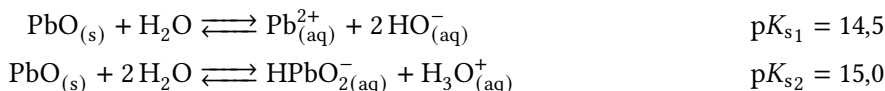
- Attribution des domaines ;
 ➤ Équation de frontière ;
 ➤ Stabilité dans l'eau.

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté figure 1 sont les suivantes :



La concentration de chaque espèce dissoute est égale à $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

Données : produits de solubilité



- 1 - Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.

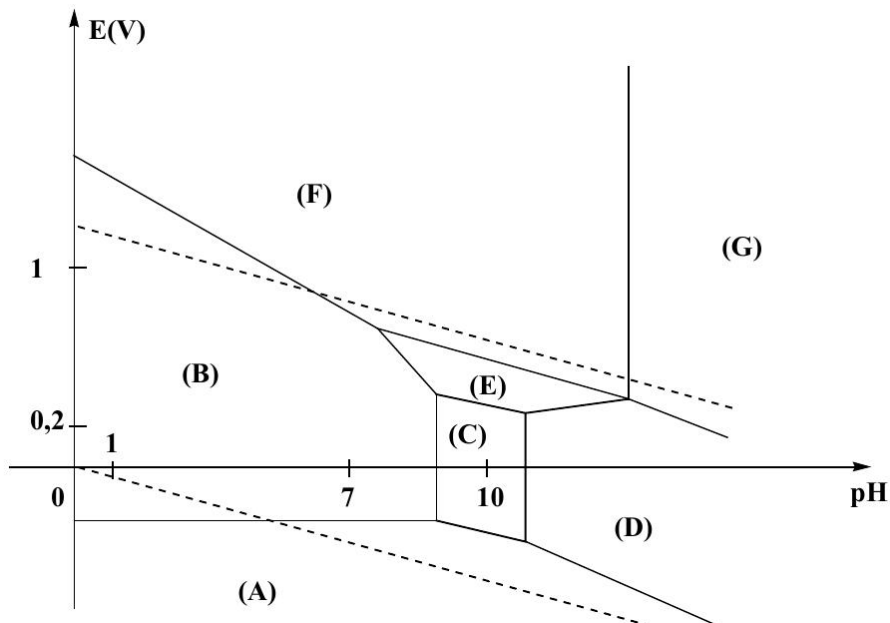


Figure 1 – Diagramme E-pH du plomb.

- 2 - Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de $PbO_{2(s)}$ et $Pb_{(aq)}^{2+}$.
- 3 - Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $PbO_{(s)}$.
- 4 - Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7 contenue dans une canalisation au plomb.

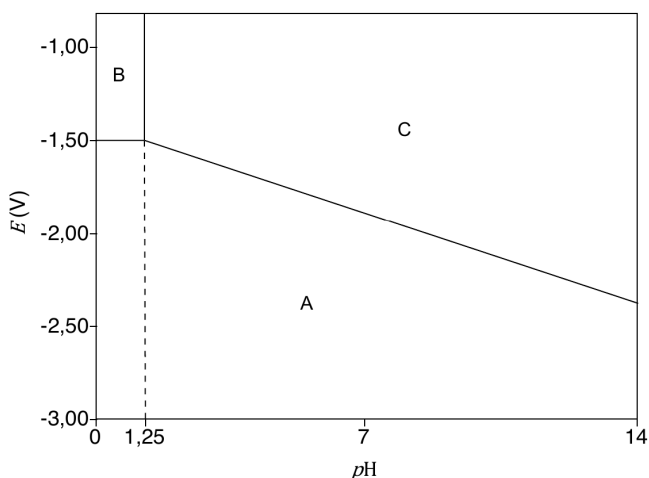
Exercice 4 : Diagramme E-pH du zirconium

Mines Chimie MP-PSI 2025 | 2 | 1



- Attribution de domaines ;
- Équations de frontières ;
- Stabilité dans l'eau.

L'épreuve de chimie du concours Mines-Ponts est commune aux filières MP et PSI, et se déroule sans calculatrice. Les valeurs numériques sont donc simplifiées.



Le diagramme potentiel-pH du zirconium a été déterminé en se limitant aux quatre espèces $Zr_{(s)}$, $ZrO_{2(s)}$, $Zr_{(aq)}^{4+}$ et $HZrO_{3(aq)}^-$. Le diagramme ci-contre a été tracé à 298 K sous 1 bar en solution aqueuse, en prenant les concentrations des espèces en solution égales à c_0 .

- 1 - Indiquer le nombre d'oxydation du zirconium dans chacune des quatre espèces. L'oxygène et l'hydrogène sont dans leur état d'oxydation classique dans ces espèces.
- 2 - Attribuer en justifiant les différents domaines de prédominance ou d'existence indiqués A à C parmi les différentes espèces considérées.
- 3 - Quelle concentration de trace c_0 a été utilisée pour établir ce diagramme ?
- 4 - La droite de la frontière entre les domaines A et C a pour équation $E = a + b \text{pH}$. Déterminer la valeur du coefficient b par le calcul (et non par lecture graphique).
- 5 - Quel serait le pH associé à la frontière verticale entre les espèces $HZrO_{3(aq)}^-$ et $ZrO_{2(s)}$? Conclure sur l'absence d'une des espèces du diagramme E-pH.

6 - Donner les relations $E = f(\text{pH})$ des couples de l'eau, après avoir indiqué les demi-équations redox correspondantes. Les pressions des gaz seront supposées égales à la pression standard P° .

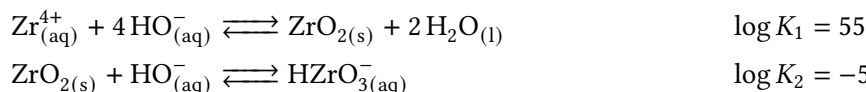
7 - Le zirconium $\text{Zr}_{(s)}$ est-il stable en présence d'eau? Justifier, et écrire la cas échéant toutes les équations de réaction possibles.

Données :

▷ potentiels standards d'oxydoréduction à pH nul et 25 °C :

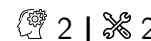
$$E^\circ(\text{Zr}_{(aq)}^{4+}/\text{Zr}_{(s)}) = -1,44 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$$

▷ constantes d'équilibre à 25 °C :



Utilisation de diagrammes

Exercice 5 : Hydrométallurgie du cuivre



- ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Prédiction de réactions ;
- ▷ Calcul de constantes d'équilibre.

La production de cuivre métallique se fait à partir de minerais sulfurés (le cuivre est associé à du soufre) ou oxydés (à de l'oxygène). On s'intéresse ici de manière simplifiée à la purification d'un minerai contenant du cuivre, essentiellement sous forme de malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{2(s)}$.

Après un broyage mécanique, le minerai subit une étape nommée *lixiviation*, au cours de laquelle il est dissous dans une solution d'acide sulfurique (acide fort) de pH de l'ordre de 0,5.

1 - Écrire l'équation de réaction de lixiviation, sachant qu'il s'agit d'une transformation acido-basique. On rappelle que l'ion carbonate CO_3^{2-} est une dibase.

Il faut ensuite purifier la solution obtenue de ses impuretés, principalement dues à la présence de fer dans le minerai, passé en solution sous forme de Fe^{2+} lors de la lixiviation. Pour ce faire, on commence par insuffler de l'air dans la solution issue de la lixiviation, puis on augmente le pH jusqu'à 3 environ par ajout de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ avant de filtrer la solution obtenue.

Pour interpréter ce procédé, on s'appuie sur les diagrammes potentiel-pH du fer et du cuivre représentés figure 2. Les espèces considérées sont $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ d'une part, et $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ d'autre part. La convention de tracé est une concentration totale en espèces solubles de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en cuivre et $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en fer.

2 - Attribuer en justifiant les domaines **A** à **D** aux espèces contenant du cuivre et les domaines **1** à **5** à celles contenant du fer. Qu'advient-il de l'espèce **C** à bas pH?

3 - Établir les équations des droites correspondant aux couples de l'eau et les représenter sur le diagramme. On prendra comme convention de tracé une pression partielle des gaz égale à 1 bar.

4 - Montrer que le procédé décrit permet d'éliminer la totalité des impuretés de fer de la solution. Pour chaque étape, écrire l'équation de réaction et calculer sa constante d'équilibre.

Suite à cette étape, d'autres impuretés minoritaires demeurent en solution ... et il faut récupérer le cuivre sous forme d'un métal, pas d'un ion! Ainsi, une étape supplémentaire d'électrolyse est nécessaire.

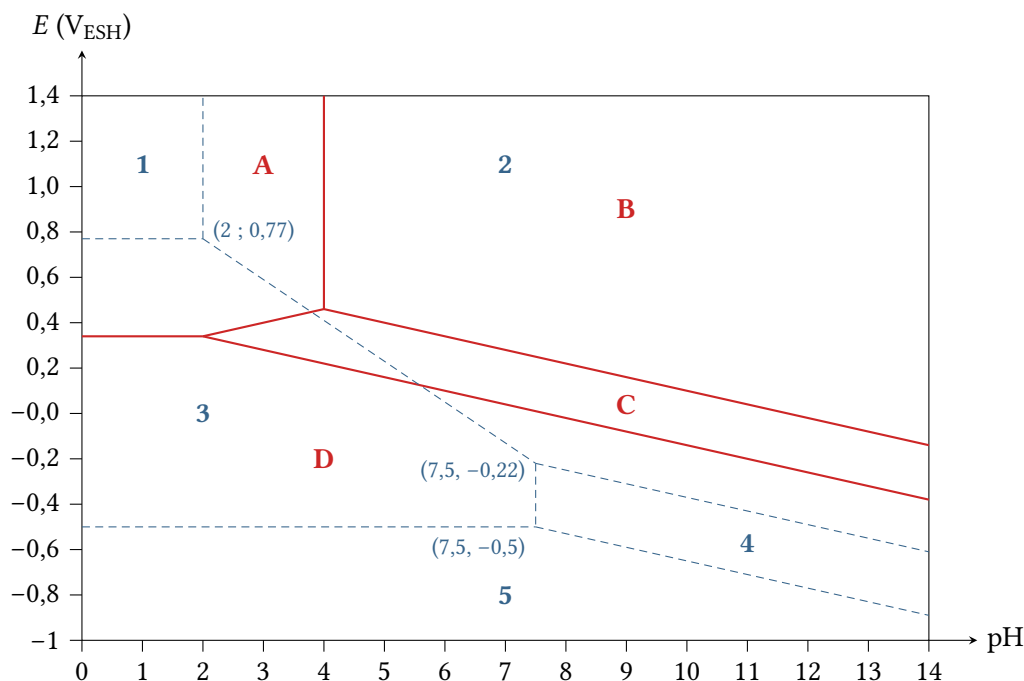


Figure 2 – Diagrammes potentiel-pH. Trait épais, lettres majuscules : diagramme du cuivre. Trait pointillé, chiffres : diagramme du fer. Les conventions de tracé sont précisées dans le texte. Les coordonnées indiquées sont celles des points particuliers du diagramme du fer.

Exercice 6 : Dosage de Winkler



- Attribution de domaines ;
- Équations de frontières ;
- Prédiction de réactions ;
- Titration en plusieurs étapes.

La présence de dioxygène dissous dans l'eau est indispensable à la vie aquatique. De nombreuses méthodes existent pour en réaliser le dosage, la plus précise étant la méthode de Winkler, qui est considérée comme la référence universelle.

1 - Diagramme potentiel-pH du manganèse. Le dosage de Winkler s'appuie sur plusieurs transformations d'espèces contenant du manganèse. Pour les comprendre au mieux, commençons par étudier le diagramme potentiel-pH du manganèse, représenté figure 3 avec celui de l'eau. Les espèces considérées sont $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$. Les conventions de tracé sont les suivantes :

- la concentration totale des espèces dissoutes contenant du manganèse vaut exactement $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- sur une frontière, seules les deux formes du couple sont prises en compte ;
- dans le cas d'espèces en solution, elles sont présentes en même concentration.

– **1.a** - Identifier les espèces auxquelles correspondent les domaines indiqués I à V (espèces contenant du manganèse) et A à C (couples de l'eau). En déduire la stabilité des espèces du manganèse en présence de dioxygène dissous.

– **1.b** - On s'intéresse aux hydroxydes de la forme $\text{Mn}(\text{OH})_{q(s)}$, q entier. Exprimer le pH limite de précipitation de l'hydroxyde en fonction de son pK_s et de q . Vérifier la cohérence entre le diagramme et les valeurs tabulées : $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,5$ et $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,3$.

– **1.c** - Déterminer la pente de la frontière séparant les domaines II et IV.

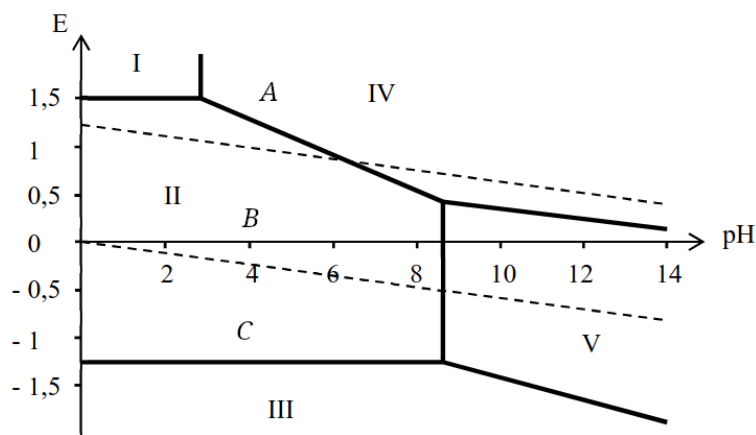


Figure 3 – Diagramme potentiel-pH. Trait épais, chiffres romains : diagramme simplifié du manganèse. Trait pointillé, lettres majuscules : diagramme de l'eau.

2 - Protocole de dosage. On prélève un échantillon d'eau d'une mare dont on souhaite déterminer le taux de dioxygène. Le protocole de dosage est décrit dans l'encadré ci-dessous.

❶ Dans un erlenmeyer de 250 mL, verser environ 200 mL d'eau à analyser. Dissoudre environ 2 g de chlorure de manganèse $\text{MnCl}_{2(s)}$ et quelques cristaux de soude $\text{NaOH}_{(s)}$. Remplir à ras bord avec l'eau à analyser, boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 minutes.

Observation expérimentale : formation immédiate d'un précipité blanc, puis apparition progressive d'un solide brun dans l'eren-meyer.

❷ Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée pour ramener le pH jusqu'à une valeur de l'ordre 1.

Observation expérimentale : disparition totale du solide brun, la solution prend une teinte jaune-orangée.

❸ Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium $\text{KI}_{(s)}$, qui se dissout totalement.

Observation expérimentale : la coloration jaune-orangée disparaît au profit d'une coloration brune caractéristique du diiode I_2 .

❹ Titrer un volume $V_0 = 25 \text{ mL}$ de la solution contenue dans l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Na}^+$) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en utilisant de l'empois d'amidon comme indicateur coloré révélant la présence de diiode.

Observation expérimentale : le changement de teinte de la solution a lieu pour $V_{\text{eq}} = 12,2 \text{ mL}$.

– **2.a** - Identifier les différentes espèces contenant du manganèse intervenant dans les étapes ❶ et ❷ : précipité blanc, solide brun, espèce responsable de la coloration jaune-orangée. Quel est le rôle des cristaux de soude ajoutés dans l'étape ❶ ? Justifier les réponses en s'appuyant sur le diagramme potentiel-pH étudié précédemment.

– **2.b** - Écrire les réactions modélisant les quatre étapes du protocole. Outre les couples du manganèse et l'eau, ces réactions font intervenir les couples I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. On admet qu'elles peuvent toutes être considérées totales dans les conditions de l'expérience.

– **2.c** - Le chlorure de manganèse dans l'étape ❶ et l'iodure de potassium dans l'étape ❸ sont apportés en excès. Pourquoi est-ce indispensable à la réalisation du dosage ?

– **2.d** - Pourquoi faut-il boucher l'erlenmeyer lors de l'étape ❶ ? Les mêmes précautions doivent-elles être prises dans les étapes suivantes ?

3 - Exploitation du titrage. Analysons enfin la qualité de l'eau dosée.

– **3.a** - Déterminer la concentration molaire C_{O_2} du dioxygène dissous dans l'eau dosée.

– **3.b** - La teneur en dioxygène est considérée satisfaisante si elle dépasse $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Que dire de la mare d'où le prélèvement est issu ? On donne $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.