

Chimie Minérale Descriptive : Module C245/S4 – BCG

TD série n°3

Exercice1

Déterminer le nombre d'oxydation de tous les atomes des espèces suivantes : O_2 , H_2SO_3 , $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2 , Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

Exercice 2

On souhaite réaliser le diagramme de Pourbaix de l'élément nickel. On limite le diagramme aux espèces suivantes : Ni ; Ni^{2+} ; $Ni(OH)_2$ et NiO_2

La concentration des espèces solubles est égale à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Calculer le nombre d'oxydation du nickel dans chaque composé.
2. Calculer le pH de précipitation de $Ni(OH)_2$.
3. Placer les quatre composés considérés sur un diagramme de Pourbaix préliminaire.
4. Déterminer l'équation relative à chaque frontière.
5. Construire le diagramme de Pourbaix de l'élément nickel.

Données:

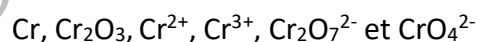
Potentiels standards d'oxydoréduction : $Ni^{2+}/Ni = -0,25 \text{ V}$; $NiO_2/Ni^{2+} = 1,59 \text{ V}$

Produit de solubilité de $Ni(OH)_2$: $K_s = 10^{-16}$

Exercice 3

On donne, ci-après, le diagramme potentiel-pH du chrome à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol. L^{-1} .

Sachant que les espèces solides et dissoutes du chrome sont :

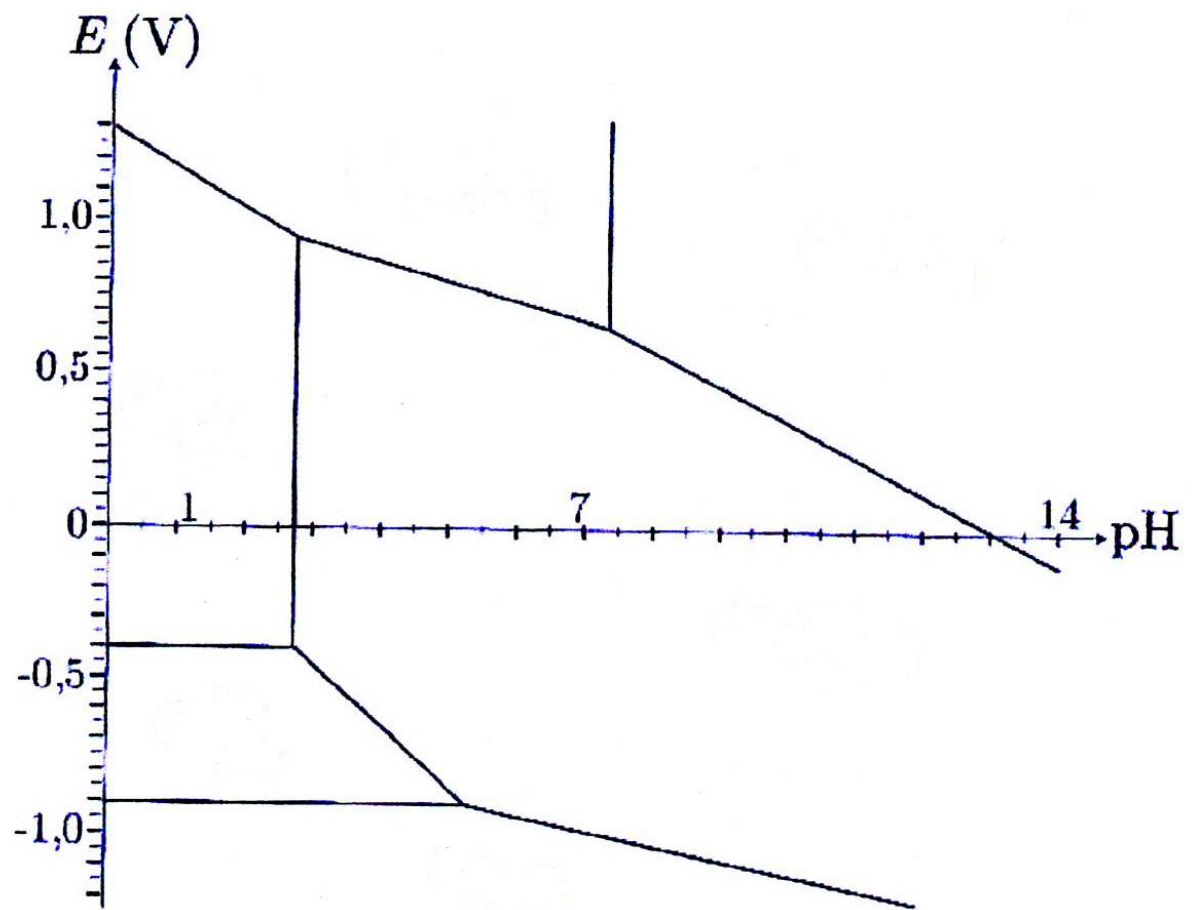


- 1- Placer chaque espèce dans son domaine de stabilité.
- 2- Parmi les six espèces du diagramme $E=f(\text{pH})$, quelles sont celles qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau, à tout pH ? Quelles sont celles qui sont thermodynamiquement instables, à tout pH ?
- 3- On constate, expérimentalement, que le chrome métallique n'est apparemment pas attaqué par l'eau dans un vaste domaine de pH ($3 \leq \text{pH} \leq 14$). Quel nom porte ce phénomène ? Quelle en est la cause probable ?
- 4- Calculer la pente du segment séparant les domaines de CrO_4^{2-} et Cr_2O_3 .

Données : Pour H_2O on a :

$$E_1 = -0.06\text{pH} \text{ pour le couple } H^+/H_2$$

$$E_2 = 1.23 - 0.06\text{pH} \text{ pour le couple } O_2/H_2O$$



Pr Abdelkhalik

Chimie Minérale Descriptive : Module C245 – BCG

Corrigé de la série 3

Exercice 1

Pour calculer le n.o de chaque atome de ces molécules, on peut procéder de deux manières différentes :

- 1- Par calcul : $\sum n.o(x_i) = z$ (charge de l'espèce étudiée)
- 2- A partir de la représentation de Lewis (quand cette forme est facile à donner)

Application :

- O_2 : 2 atomes identiques $\implies x_1 + x_2 = 0$ et $x_1 = x_2$; la seule solution pour ce système et que $x_1 = x_2 = 0$.

- Structure de Lewis: $\text{O}=\text{O}$. Dans cette molécule il n'y a aucune différence entre l'électronégativité des atomes qui la constitue ; ainsi les 4 électrons des deux liaisons seront attirés de la même manière par chaque atome d'oxygène. Chaque atome se trouve ainsi entouré de deux doublets libres et deux électrons, ce qui fait au total 6 électrons, soit le même nombre que celui de ses électrons de valence. Il n'y a donc aucune différence d'environnement électronique entre un atome O à l'état fondamental et un atome O dans la molécule O_2 . Le n.o. de O dans O_2 est donc nul.

- H_2SO_3 : [Electronégativité (O) > Electronégativité (S) > Electronégativité (H)]
n.o. de (H) = +I, n.o. de (O) = -II $\implies 2 \times (+1) + x(S) + 3 \times (-2) = 0$
 $\implies x(S) = +4$

Le n.o. de (S) est +IV.

- $Cr_2O_7^{2-}$: [Electronégativité (O) > Electronégativité (Cr)]
n.o. de (O) = -II $\implies 2 \times x(Cr) + 7 \times (-2) = -2 \implies x(Cr) = +6$

Le n.o. de (S) est +VI.

- H_2O_2 : Dans ce composé nous avons une liaison peroxydes O-O. On ne peut plus attribuer dans ce cas le n.o. -II à l'atome d'oxygène.

Méthode 1 :

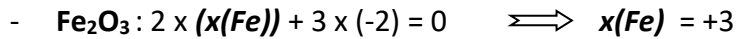
$$\text{n.o. de (H)} = +1 \implies 2 \times (+1) + 2 \times x(O) = 0 \implies x(O) = -1$$

Le n.o. de O est -I.

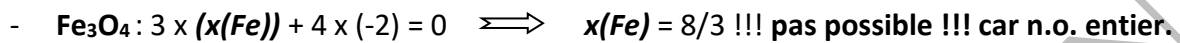
Méthode 2 :



Comme l'électronégativité de (O) > l'électronégativité de (H), alors les électrons de la liaison O-H seront attirés par O, ce qui n'est pas le cas pour la liaison O-O : ainsi, chaque O sera entouré de 7 électrons soit 1 électron de plus qu'à l'état fondamental, d'où le n.o.(O) dans la molécule est -I. On vérifie également que pour H qui a cédé son électron, le n.o est +I.



Le n.o. de (Fe) = +III.



En fait, le nombre de charge positive égal à +8, ce qui implique dans ce cas l'existence de deux atomes de **Fe (+III)** et un atome de **Fe (+II)**.

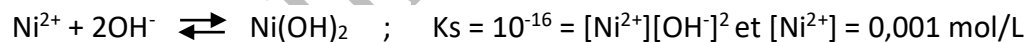
Vérification : $2 \times (+3) + 1 \times (+2) + 4 \times (-2) = 0$

Exercice 2 :

1. Nombre d'oxydation de l'élément nickel dans chaque composé est :

Espèce	Nombre d'oxydation de l'élément nickel
NiO ₂	+IV
Ni(OH) ₂	+II
Ni ²⁺	+II
Ni	0

2. pH de précipitation de Ni(OH)₂



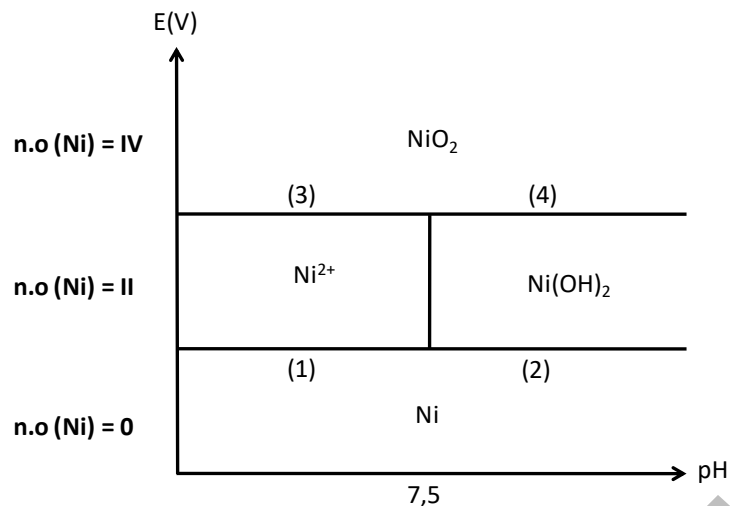
$10^{-13} = [\text{OH}^-]^2$ soit $[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-]$ à 25°C soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.16 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$

pH= 7,5

3. Diagramme préliminaire

Dans le diagramme préliminaire, les espèces chimiques sont classées sur l'axe des ordonnées par ordre croissant du degré d'oxydation (n.o). Il indique la position relative des domaines de stabilité des différentes espèces chimiques du nickel sur le diagramme E-pH. Le diagramme préliminaire du nickel est complété en faisant apparaître la frontière correspondante à l'équilibre de précipitation.

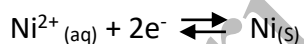


4. Détermination de l'équation relative à chaque frontière :

L'équation relative à chaque frontière ((1), (2), (3) et (4)) est une équation de droite qui correspond à la représentation mathématique de la variation du potentiel redox du couple considéré en fonction du pH (équation de Nernst).

Pour des pH < 7,5

- Frontière (1) entre Ni et Ni²⁺ :



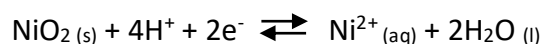
$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + 0,06/2 \log([\text{Ni}^{2+}])$$

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 + 0,03 \log 0,001$$

$$\underline{E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,34 \text{ V}}$$

Frontière (1)

- Frontière (3) entre Ni²⁺ et NiO₂ :



$$E(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) + 0,06/2 \log([\text{H}^+]^4/[\text{Ni}^{2+}])$$

$$E(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = 1,59 + 0,03 \log([\text{H}^+]^4/[\text{Ni}^{2+}]) \text{ avec } [\text{Ni}^{2+}] = 0,001 \text{ mol/L}$$

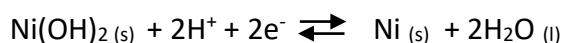
$$E(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = 1,59 + 0,03 \log 10^3 - 0,03 \times 4 \text{ pH}$$

$$\underline{E(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = 1,68 - 0,12 \text{ pH}}$$

Frontière (3)

Pour des pH > 7,5

- Frontière (2) entre Ni et Ni(OH)₂ :



$$E(\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}) + 0,06/2 \log [\text{H}^+]^2$$

$$\underline{E(\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}) - 0,06 \text{ pH} (*)}$$

Détermination de E°(Ni(OH)₂/Ni) :

Les deux frontières (1) et (2) se croisent au point de coordonnées (E, pH)

Où : $E = E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni})$ et $\text{pH} = 7,5$

$$-0,34 = E^\circ(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}) - 0,06 \text{ pH}$$

$$E^\circ(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}) = -0,34 + (0,06 \times 7,5)$$

$$E^\circ(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}) = 0,11 \text{ V}$$

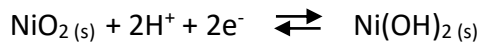
En remplaçant la valeur de $E^\circ(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni})$ dans (*)

On obtient :

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

Frontière (2)

- Frontière (4) entre $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et NiO_2 :



$$E(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) = E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) + 0,06/2 \log [\text{H}^+]^2$$

$$E(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) = E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) - 0,06 \text{ pH (**)}$$

Détermination de $E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2)$:

Les deux frontières (3) et (4) se croisent au point particulier de coordonnées (E, pH)

Où : $E = E(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = E(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2)$ et $\text{pH} = 7,5$

$$1,68 - 0,12 \text{ pH} = E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) - 0,06 \text{ pH}$$

$$E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,68 - (0,06 \times 7,5)$$

$$E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,23 \text{ V}$$

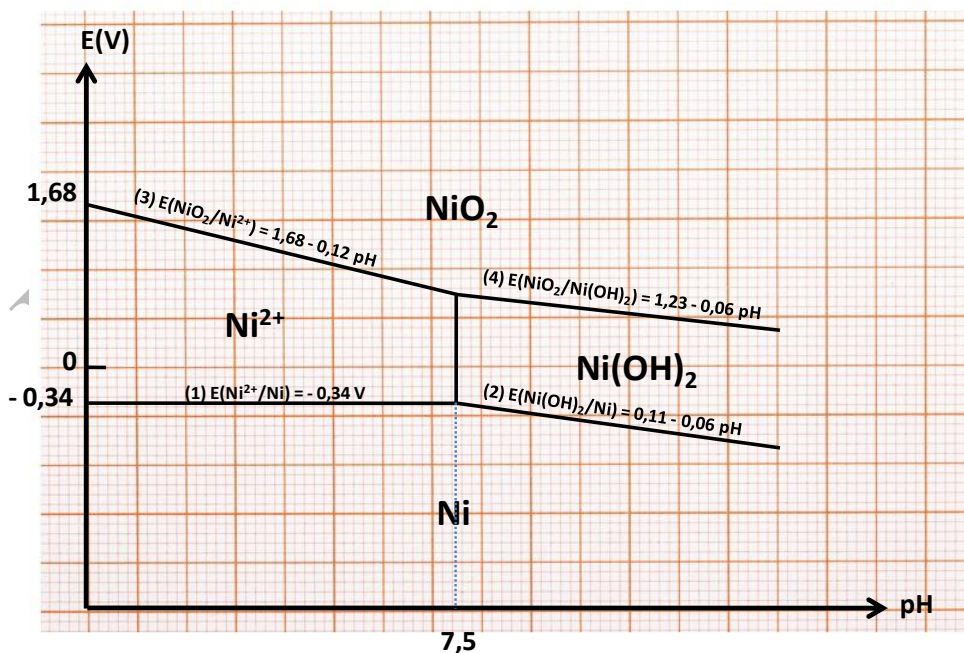
En remplaçant la valeur de $E^\circ(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2)$ dans (**)

On obtient :

$$E(\text{NiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Frontière (4)

5. Construction du diagramme de Pourbaix de l'élément nickel.



Exercice 3

1) Pour placer chaque espèce dans son domaine de stabilité, il faut classer les différentes espèces par nombre d'oxydation (n.o.) :

n.o. 0 : une seule espèce : Cr

n.o. +II : une seule espèce : Cr²⁺

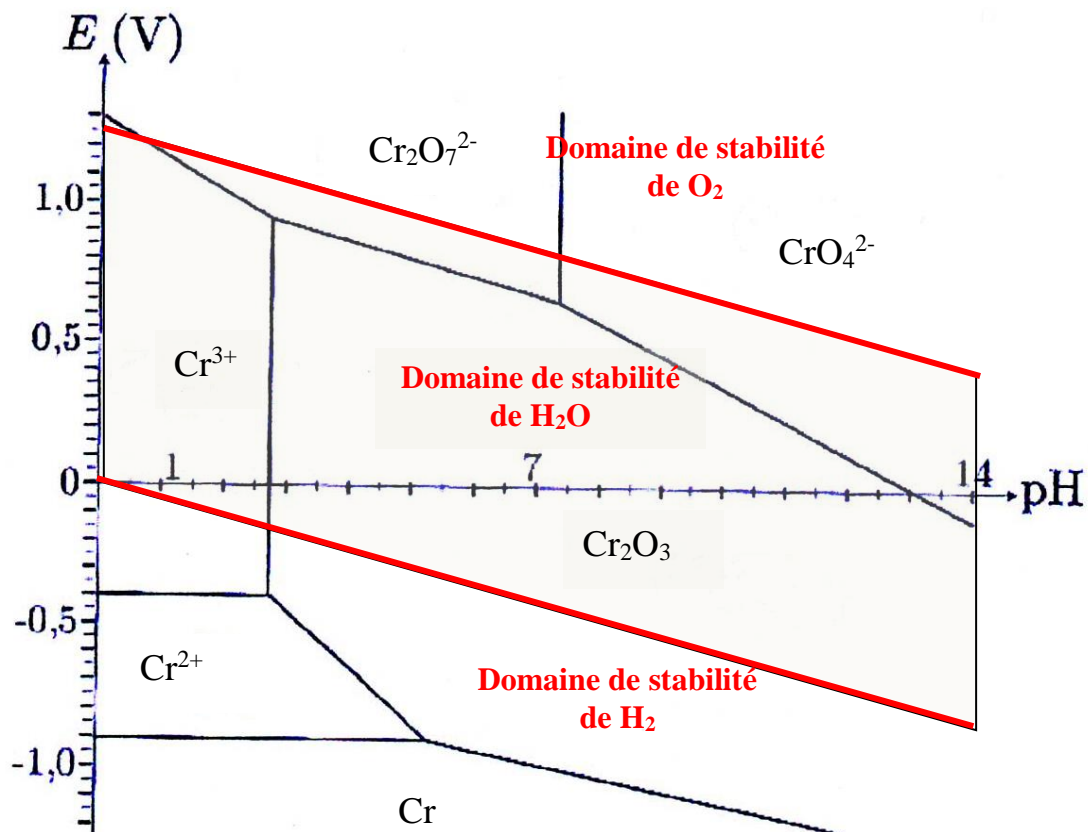
n.o. +III : deux espèces : Cr³⁺, Cr₂O₃

n.o. +VI : deux espèces : CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻

On les classe dans un même tableau en commençant du n.o. le plus petit en bas au n.o. le plus grand en haut :

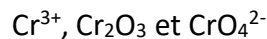
n.o	Espèces
6	Cr ₂ O ₇ ²⁻ CrO ₄ ²⁻
3	Cr ³⁺ Cr ₂ O ₃
2	Cr ²⁺
0	Cr

Cet ordre est à respecter pour définir les domaines de stabilités des différentes espèces dans le diagramme E = f(pH).



2) Afin de déterminer la stabilité, dans l'eau, des diverses espèces contenant du chrome, il convient de représenter le domaine de stabilité de l'eau sur le diagramme $E = f(\text{pH})$ du chrome.

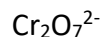
Les espèces stables à tout pH sont celles dont une partie du domaine de prédominance est inclus dans le domaine de stabilité de l'eau (en gris sur le diagramme), pour tout pH délimitant leur domaine de prédominance ; il s'agit de :



Les espèces instables à tout pH sont celles dont le domaine de prédominance est disjoint du domaine de stabilité de l'eau, à tout pH, c'est-à-dire :

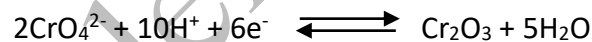


Une espèce stable dans l'eau, dans un domaine de pH limité, présente une partie de son domaine de prédominance en dehors du domaine de stabilité d'eau ($0 < \text{pH} < 0,8$):



3) D'après le diagramme précédent, le chrome métallique ne **devrait pas être stable dans l'eau**. La constatation expérimentale du non attaque du chrome par l'eau s'explique par la passivation, phénomène par lequel Cr est oxydé en Cr_2O_3 qui se dépose à la surface du métal en une couche solide imperméable à l'eau. Le métal, ainsi isolé de son agent oxydant (H^+), est protégé de la corrosion.

4) Le couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ est lié par la demi-équation :



dont la loi de Nernst donne le potentiel E en fonction du potentiel standard E° de ce couple :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + 0,06/6 \log([\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^{10}) \\ &= E^\circ + 0,02 \log[\text{CrO}_4^{2-}] + 0,1 \log[\text{H}^+] \end{aligned}$$

avec $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \text{ mole} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$

$$E = E^\circ - 0,1\text{pH}$$

$E = f(\text{pH})$ équation d'une droite qui admet comme pente $-0,1\text{V}$.