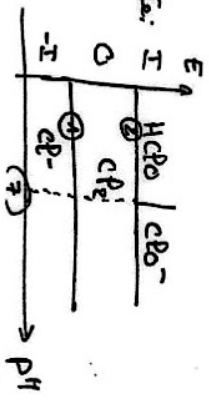


Diagrammes E-pH

Exo 1. Javel

$\text{HClO}, \text{ClO}^- \rightarrow$ 2 membres d'un couple acido-basique ($\text{pKa} = 7$)



Conseil: En lecture le diagramme au fur et à mesure, cela permet de faire au fur et à mesure les problèmes à résoudre, comme les réactions de disproportion.

① Couple Cl_2/Cl^-

$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$
 $E = E_1^0 + 0,03 \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_0 [\text{Cl}^-]^2} \right)$
 Pour convention, à la frontière: $P_{\text{Cl}_2} = P_0 = 1 \text{ bar}$, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ G}$

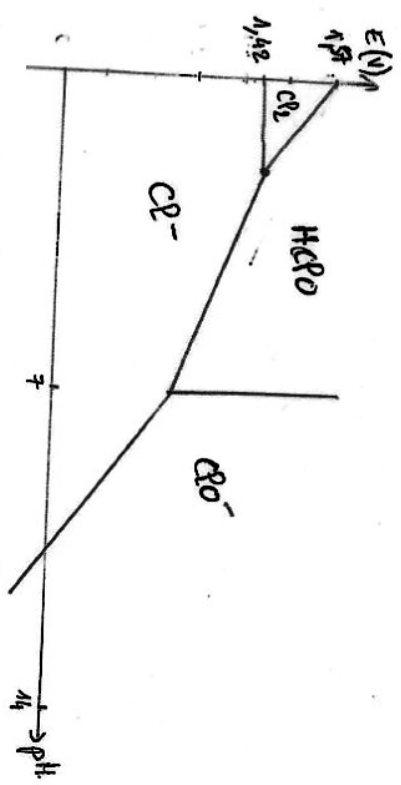
$E = E_1^0 + 0,06 \text{ pCa} = 1,42 \text{ V}$ pour Cl_2/Cl^-

② Couple HClO/Cl_2

$\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$
 $E = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{HClO}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{1/2}}{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}} \right)$
 Pour convention $P_{\text{Cl}_2} = P_0 = 1 \text{ bar}$ et $[\text{HClO}] = 1 \text{ G}$

$E = E_2^0 - 0,06 (\text{pCa} + \text{pH}) = 1,57 - 0,06 \text{ pH}$ pour HClO/Cl_2

(1)



On détermine que la 2 droites frontières se coupent.

Après l'intersection, Cl_2 existe si $E \geq 1,42 \text{ V}$ et $E \leq 1,57 - 0,06 \text{ pH}$.

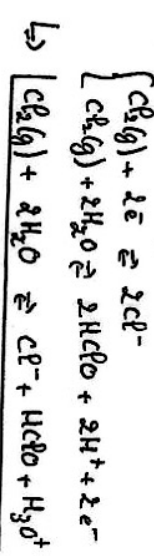
impossible!

\hookrightarrow Cl_2 n'est plus stable. \hookrightarrow il y a disproportion de Cl_2 .

On détermine la pH_{lim}, à l'intersection des 2 droites:

$E_1^0 + 0,06 \text{ pCa} = E_2^0 - 0,06 \text{ pCa} - 0,06 \text{ pH}_{\text{lim}}$
 $\text{pH}_{\text{lim}} = \frac{E_2^0 - E_1^0 - 2 \text{ pCa}}{0,06} = 2,5$

Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{lim}}$ il y a disproportion de Cl_2 en HClO et Cl^- :



③. Pour $2,5 \leq \text{pH} \leq 7$ il faut considérer en fait le couple HClO/Cl_2 .

(2)



$$E = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

A la finitè, $[\text{HClO}] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow E = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,03 \text{ pH}$ pour HClO/Cl^-

l'èquilibre ma donne pour $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}$:

2 méthodes: 1) on détermine $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}$

2) ou on procède par continuité depuis le point de concordance (2,5; 1,42V).

1ère méthode: on donne $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}$:

$$\begin{array}{l} \text{I} - \text{HClO} \quad \left. \begin{array}{l} E_1^{\circ} \\ E_2^{\circ} \end{array} \right\} E_1^{\circ} \\ \text{O} - \text{Cl}_2 \quad \left. \begin{array}{l} E_1^{\circ} \\ E_2^{\circ} \end{array} \right\} E_2^{\circ} \\ \text{I} - \text{Cl}^- \quad \left. \begin{array}{l} E_1^{\circ} \\ E_2^{\circ} \end{array} \right\} E_3^{\circ} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} \end{array}$$

On considère une solution où coexistent ces 3 formes. L'écriture du potentiel électrochimique à l'équilibre:

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}$$

La relation 2 $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} + E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$

$$2 E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}_2]} \right) = E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}_2]} \right) + E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

$$\Rightarrow E_3^{\circ} = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2} = 1,50 \text{ V}$$

2de méthode: A la finitè HClO/Cl^- , $E = E_3^{\circ} - 0,03 \text{ pH}$.

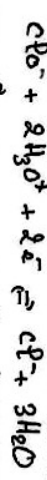
En $\text{pH} = 2,5$, on a $E = 1,42 \text{ V}$

$$\Rightarrow E_3^{\circ} - 0,03 \times 2,5 = 1,42 \Rightarrow E_3^{\circ} = 1,50 \text{ V}$$

1) on peut le faire par $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ et $E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}$ mais ça va être plus compliqué.

Donc $E = 1,50 - 0,03 \text{ pH}$ pour HClO/Cl^-

4) Pour $\text{pH} > 7$ on considère le couple ClO^-/Cl^- :



$$E = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

A la finitè, par convention $[\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-]$

$$\Rightarrow E = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,06 \text{ pH}$$
 pour ClO^-/Cl^-

On procède par continuité au $\text{pH} = 7$:

Pour HClO/Cl^- à $\text{pH} = 7$, on trouve $E = 1,29 \text{ V}$.

Pour ClO^-/Cl^- à $\text{pH} = 7$, $E = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,42$.

$$\Rightarrow E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,42 = 1,29 \Rightarrow E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,71 \text{ V}$$

Résumé: Pour le plasma, ça va être facile! On écrit l'écriture du potentiel et donc que $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}$ pour toute solution où coexistent ces 3 formes à l'équilibre (sans se plaindre sur les finitè):

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

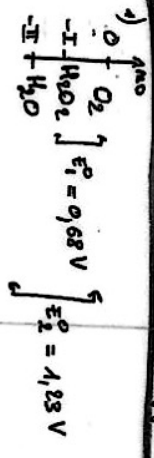
$$= E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{1}{K_a} \right)$$

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,03 \text{ p}K_a = 1,71 \text{ V}$$

Donc $E = 1,71 - 0,06 \text{ pH}$ pour ClO^-/Cl^-

On ajoute un diagramme E-pH du Cl^-/Cl_2 celui de (5) pour ClO^- et en dehors du domaine de stabilité de l'eau $\Rightarrow \text{ClO}^-$ est instable et doit réagir dans l'eau pour donner Cl^- .
 En pratique, c'est l'aut...
 Si on abaisse le pH, on retrouve le domaine d'existence de Cl_2 : dégagement gazeux de Cl_2 ...

Ex 3. Dimension du p₁ eau oxygénée



On montre que $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 2E_1^0 - E_2^0 = 1,78 \text{ V}$

E_1 est pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
 $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$ $E_1 = E_1^0 + 0,03 \text{ plog} \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_0 [\text{H}_2\text{O}_2]} \right)$

pour le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $E = E^0 + 0,03 \text{ plog} ([\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2)$

pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
 $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $E_2 = E_2^0 + 0,015 \text{ plog} \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{P_0} \right)$

Considérons une solution où les 3 espèces coexistent à l'équilibre. Par suite des potentiels à l'équilibre, les 3

potentiels sont égaux: $E = E_1 = E_2$.

Enons que $2E_2 = E_1 + E$.

Avec: $2E_2 + 0,03 \text{ plog} \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{P_0} \right) = E_1 + 0,03 \text{ plog} \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_0 [\text{H}_2\text{O}_2]} \right) + E^0 + 0,03 \text{ plog} ([\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2)$

$\Leftrightarrow 2E_2 = E_1 + E^0$
 $\Leftrightarrow \boxed{E^0 = 2E_2 - E_1}$ CQFD.

2) Construction du diagramme E-pH.

Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ $E = E_1^0 + 0,03 \text{ plog} \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_0 [\text{H}_2\text{O}_2]} \right)$

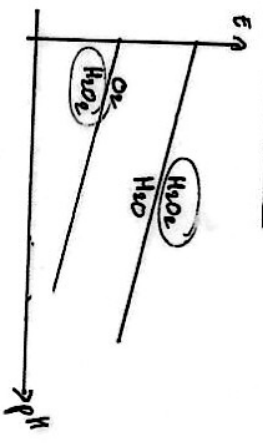
A la frontière $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar} = P_0$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{lim}} = 0,10 \text{ mol/L}$
 $E = E_1^0 - 0,03 \text{ plog} ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{lim}}) = 0,906 \text{ pH}$

$E = 0,71 - 0,06 \text{ pH}$ pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

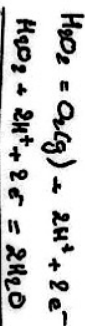
Couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $E = E^0 + 0,03 \text{ plog} ([\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2)$

A la frontière $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{lim}}$.
 $E = E^0 + 0,03 \text{ plog} ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{lim}}) = 0,906 \text{ pH}$
 $E = 1,75 - 0,06 \text{ pH}$ pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Il apparaît un problème!



3) H_2O doit se trouver à la fin ou devant de la droite pendant du H_2O_2/H_2O et en dessous de celle de O_2/H_2O_2 .
 ↳ H_2O_2 est instable.
 H_2O_2 se décompose en O_2 et H_2O .



$$H_2O_2 = \frac{1}{2} O_2(g) + H_2O \quad \text{de sorte } K = \frac{1}{\frac{[H_2O_2]}{P_0} \left(\frac{P_0}{P_0}\right)^{1/2}}$$

Les ions permanganate aux potentiels à l'équilibre: $E_1 = E$

$$E_1^0 + 0,03 \log \left(\frac{P_0}{P_0} \frac{[H_2O_2]^2}{[H_2O]} \right) = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O]} \right)$$

$$0,03 \log \left(\frac{P_0}{P_0} \frac{[H_2O_2]^2}{[H_2O]} \right) = E^0 - E_1^0$$

$$0,03 \log (K^2) = E^0 - E_1^0$$

$$\log K = \frac{E^0 - E_1^0}{0,06} = 18,3 \quad \Leftrightarrow K = 2,1 \cdot 10^{18}$$

Reaction quantitative. Il est donc impossible de trouver de l'eau oxygénée - Prouvement que la consigne est fautive!

Exo2. E-pH du Nickel

Couple Ni^{2+}/Ni $Ni^{2+} + 2e^- = Ni(s)$

$$E = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + 0,03 \log \left(\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni]} \right)$$

A la formation $[Ni^{2+}] = 6 \Rightarrow E = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 - 0,03 \log 6$ pour Ni^{2+}/Ni

$$O_2 \text{ et } E = -0,34V \Rightarrow E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = E + 0,03 \cdot \log 6$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25V$$

Couple $NiO_2(s)/Ni^{2+}$ $NiO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$

$$E = E_{NiO_2/Ni^{2+}}^0 + 0,03 \log \left(\frac{[Ni^{2+}]}{[H_3O^+]^4} \right)$$

A la formation $[Ni^{2+}] = 6$, $E = E_{NiO_2/Ni^{2+}}^0 + 0,03 \log 6 - 0,12 \log 6$ pour NiO_2/Ni

Or et $E = 1,68V$ pour $pH = 0 \Rightarrow E_{NiO_2/Ni^{2+}} = E - 0,03 \log 6$

$$E_{NiO_2/Ni^{2+}}^0 = 1,59V$$

$Ni(OH)_2(s)$ apparaît pour $pH = 7,5$.
 $K_b = [Ni^{2+}][OH^-]^2$

A la limite d'existence, dans la formation en $pH = 7,5$:

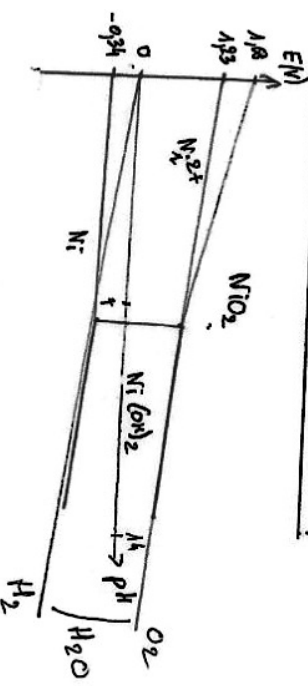
$$\begin{cases} [OH^-] = \frac{K_b}{[Ni^{2+}]} = 10^{pH - pK_b} = 10^{-6,5} \text{ mol/L} \\ [Ni^{2+}] = 6 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{cases}$$

$$D'où K_b = 10^{-16} \Leftrightarrow pK_b = 16$$

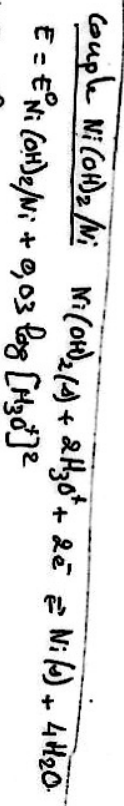
Pour la stabilité du Nickel dans l'eau, il faut regarder au diagramme du Nickel celui de l'eau.

$$\text{Pour } O_2/H_2O: E = 1,23 - 0,06 \cdot pH$$

$$\text{Pour } H_2O/H_2: E = -0,06 \cdot pH$$

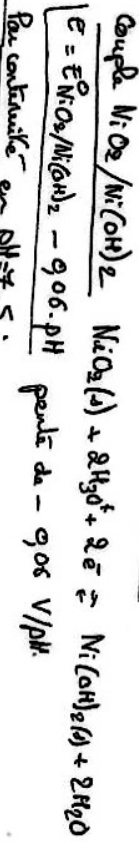


Pour, pour $pH > 7,5$, on doit considérer $NiO_2/Ni(OH)_2$ et $Ni(OH)_2/Ni$.



$E = E^{\circ} Ni(OH)_2/Ni - 0,06 \text{ pH}$. pente de $-0,06 \text{ V/pH}$
 Par construction depuis le point de concordance (7,5; -0,34V),
 $E = -0,34 - 0,06 \cdot (\text{pH} - 7,5)$

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

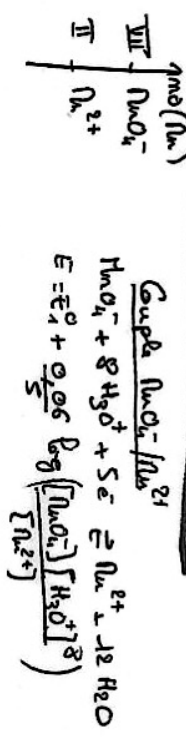


Par construction en $\text{pH} = 7,5$:
 $1,68 - 0,12 \cdot \text{pH} = E^{\circ} NiO_2/Ni(OH)_2 - 0,06 \cdot \text{pH}$
 $E^{\circ} NiO_2/Ni(OH)_2 = 1,68 - 0,06 \cdot 7,5 = 1,23 \text{ V}$

Donc $E = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH}$ pour $NiO_2(s)/Ni(OH)_2(s)$

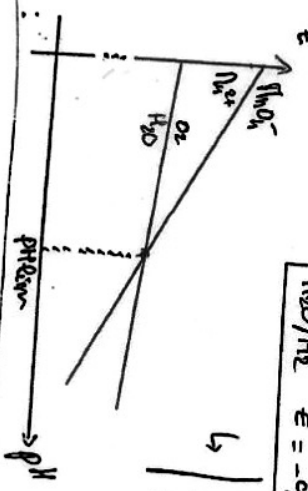
Ni peut être stable dans l'eau si le pH est suffisamment (graphiquement: $\text{pH} \geq 6$)
 Plus précisément: $-0,34 = -0,06 \text{ pH} \Leftrightarrow \text{pH} = 5,7$.
 Bande de stabilité arg étroite cependant: il est probable que Ni s'oxyde en Ni II, Ni²⁺ ou Ni(OH)₂ selon le pH.

Exo 4 Stabilité de MnO_4^- dans H_2O



La formation: $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] \Rightarrow E = E^{\circ} - 0,096 \cdot \text{pH}$ pour MnO_4^-/Mn^{2+}

Couple de l'eau
 O_2/H_2O $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$
 H_2O/H_2 $E = -0,06 \cdot \text{pH}$

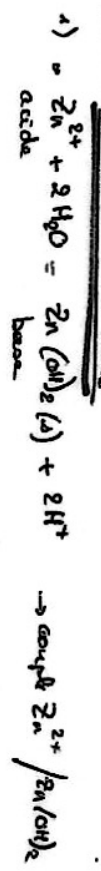


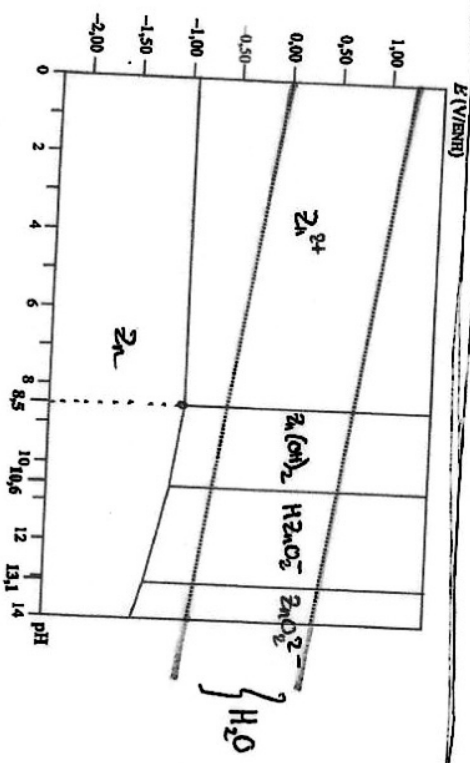
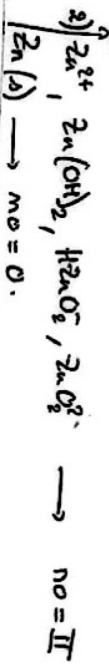
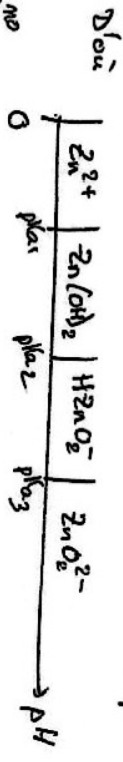
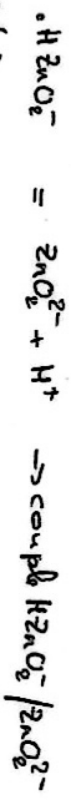
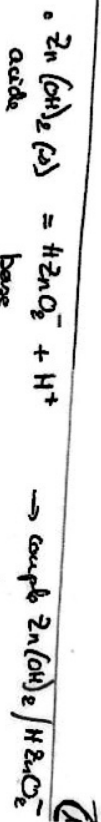
↳ Au dessus de pH_{lim} MnO_4^- est stable, mais pas en milieu acide.
 On détermine le pH_{lim} .

$1,23 - 0,06 \cdot \text{pH} = 1,54 - 0,096 \cdot \text{pH}_{lim}$
 $\text{pH}_{lim} = \frac{1,54 - 1,23}{0,096 - 0,06} \Leftrightarrow \text{pH}_{lim} = 7,8$

Pour $\text{pH} < 7,8$ MnO_4^- est instable thermodynamiquement.
 Mais pourtant, on travaille en TP avec des solutions de MnO_4^- acidifiées pour éviter la formation de $MnO_2(s)$!
 ↳ il est très probable que la réaction de réduction de MnO_4^- dans l'eau est cinétiquement bloquée.
 EB. $MnO_4^- + 3H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + \frac{9}{2}H_2O + \frac{5}{4}O_2(g)$

Exo 5 Couvreur du Zinc



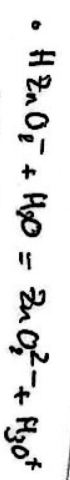


3) Hydrolyse de $Zn(OH)_2$ pour $pH = 8,5$ ⇒ $pOH = 5,5$.
 A la limite $K_b = [Zn^{2+}]_{OH^2}$ avec $[Zn^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

⇒ $K_b = 10^{-11}$ ⇒ $pK_b = 11.$



$K = \frac{[H_2ZnO_2^-]_{H_2O}}{[H_2ZnO_2^-]_{H_2O}} \cdot A \text{ la limite } [H_2ZnO_2^-] = 10 \text{ et } pH = 10,6$
 ⇒ $K = 10^{-16,6} = 2,5 \cdot 10^{-17}.$



$K_a = \frac{[ZnO_2^{2-}]}{[H_2ZnO_2^-]}$ A la limite, $pH = 13,1$ et $[ZnO_2^{2-}] = [H_2O]$
 ⇒ $K_a = 10^{-13,1}$

⇒ $K_a = 10^{-13,1}$ ⇒ $pK_a = 13,1.$

4) A la pH, Zn est en solution du domaine de stabilité de Zn : $Zn(s)$ est instable dans l'eau.

Rem Selon le pH, Zn(s) s'oxyde en Zn^{2+} , $Zn(OH)_2(s)$, $H_2ZnO_2^-$, ZnO_2^{2-} .

Par exemple, pour $pH < 8,5$, Zn s'oxyde en Zn^{2+} , ce qui peut aller jusqu'à la disparition complète de Zn.

Pour $8,5 < pH < 10,6$, Zn s'oxyde en $Zn(OH)_2$. Il se produit un phénomène remarquable : passif à petit Zn se recouvre de $Zn(OH)_2(s)$, qui peut finir par recouvrir totalement Zn, qui n'est plus en contact avec H_2O ⇒ formation de Zn par H_2O dérivée alors : Zn est protégé de l'eau par cette couche de $Zn(OH)_2(s)$: on parle de passivation.