

Chapitre C6

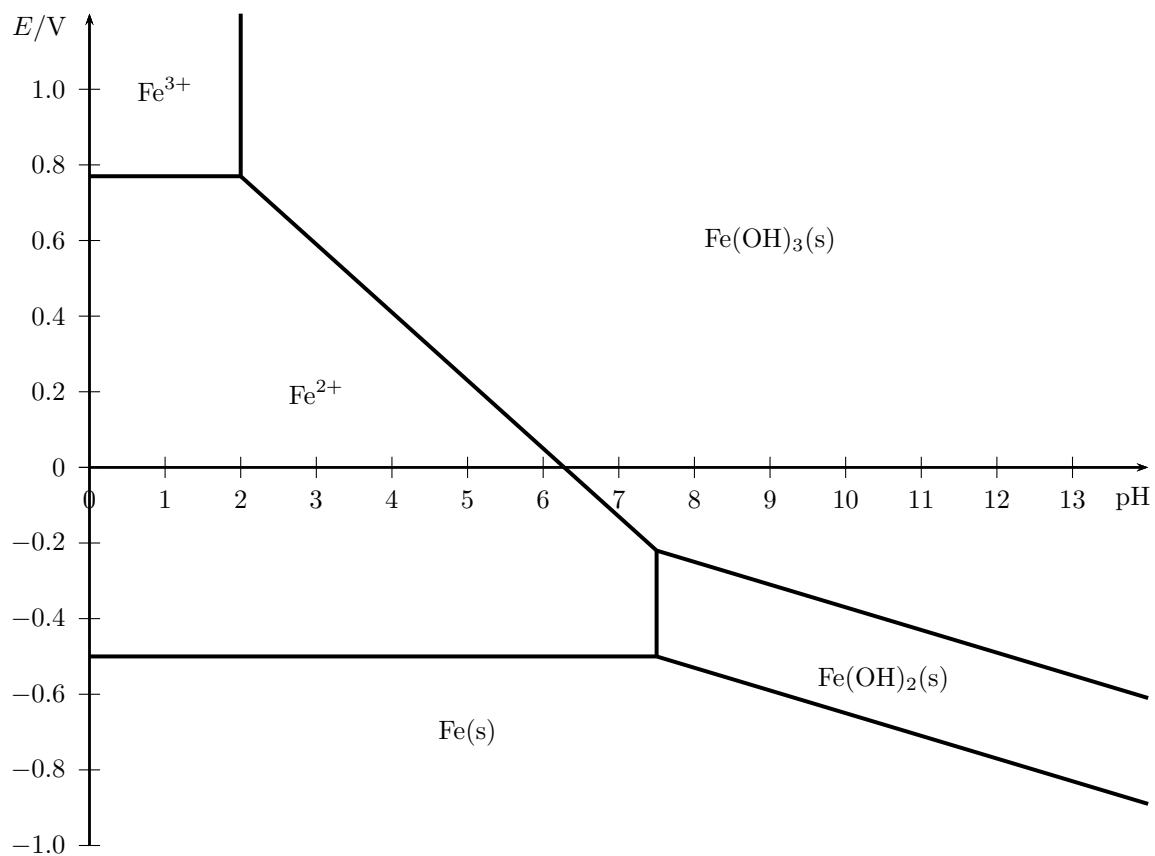
Diagrammes potentiel-pH

Notions et contenus	Capacités exigibles
Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
Diagramme potentiel-pH de l'eau	Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. <i>Capacité expérimentale : mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</i>

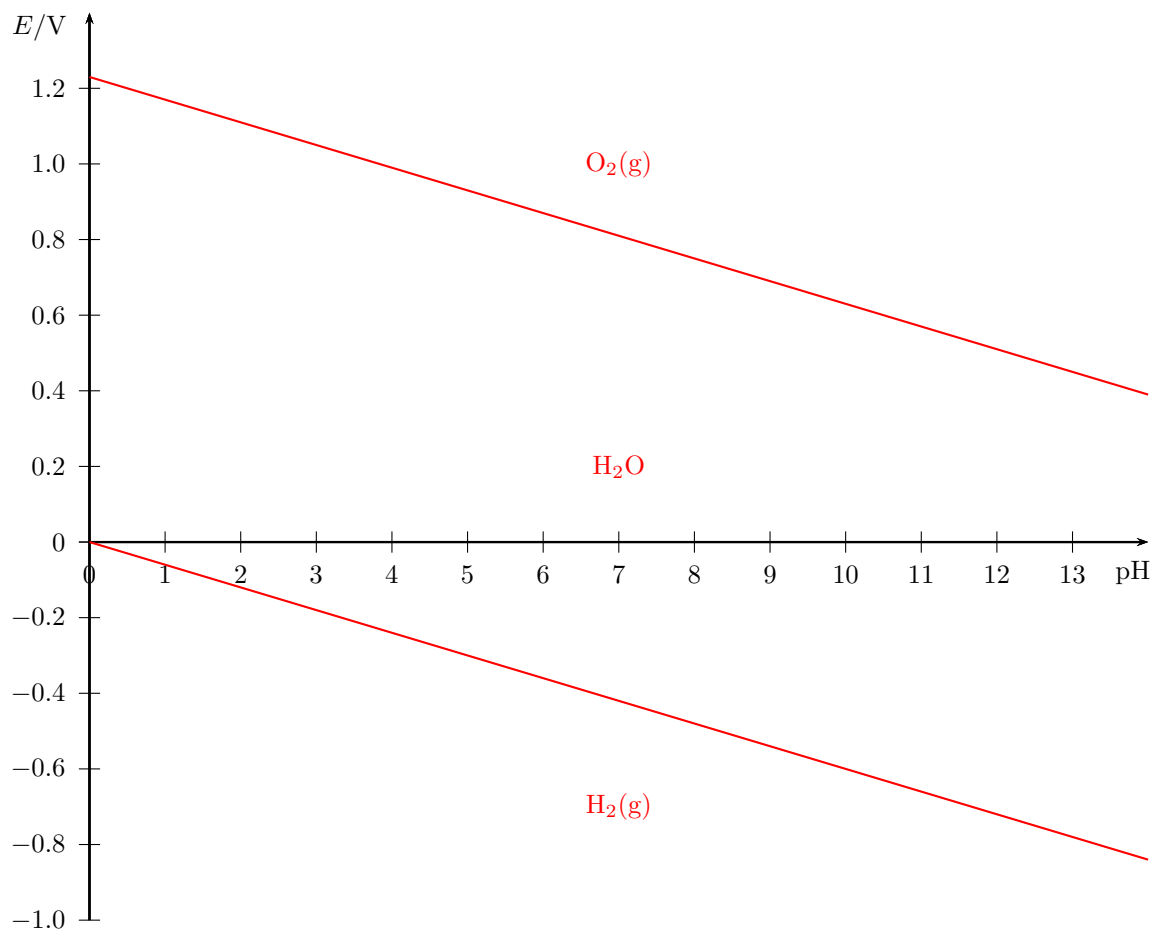
Questions de cours

- Décrire la constitution générale d'un diagramme E-pH : axes, domaines de prédominance et d'existence, conventions de tracé des frontières (simple ou atomique).
- Justifier que la frontière entre espèces de même nombre d'oxydation est verticale.
- Établir la pente de la frontière entre deux espèces d'un couple redox Ox/Red dont la demi-équation s'écrit :
 $\alpha \text{Red} + \beta \text{H}_2\text{O} = \gamma \text{Ox} + \delta \text{H}^+ + n e^-$.
- Établir le diagramme de l'eau avec une pression de tracé de 1 bar.

Document 1. Diagramme potentiel-pH du fer



Document 2. Diagramme potentiel-pH de l'eau



On établit le diagramme E-pH du fer avec comme convention de tracé une concentration en élément fer dissous égale à $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice de cours A. Frontières verticales dans le diagramme du fer

- Déterminer les domaines d'existence en pH pour les hydroxydes de fer (II) et (III).
- En déduire le diagramme de situation du fer, représentant les diagrammes de prédominance / existence superposés par nombre d'oxydation croissant.

Données : $pK_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$; $pK_{s3}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$

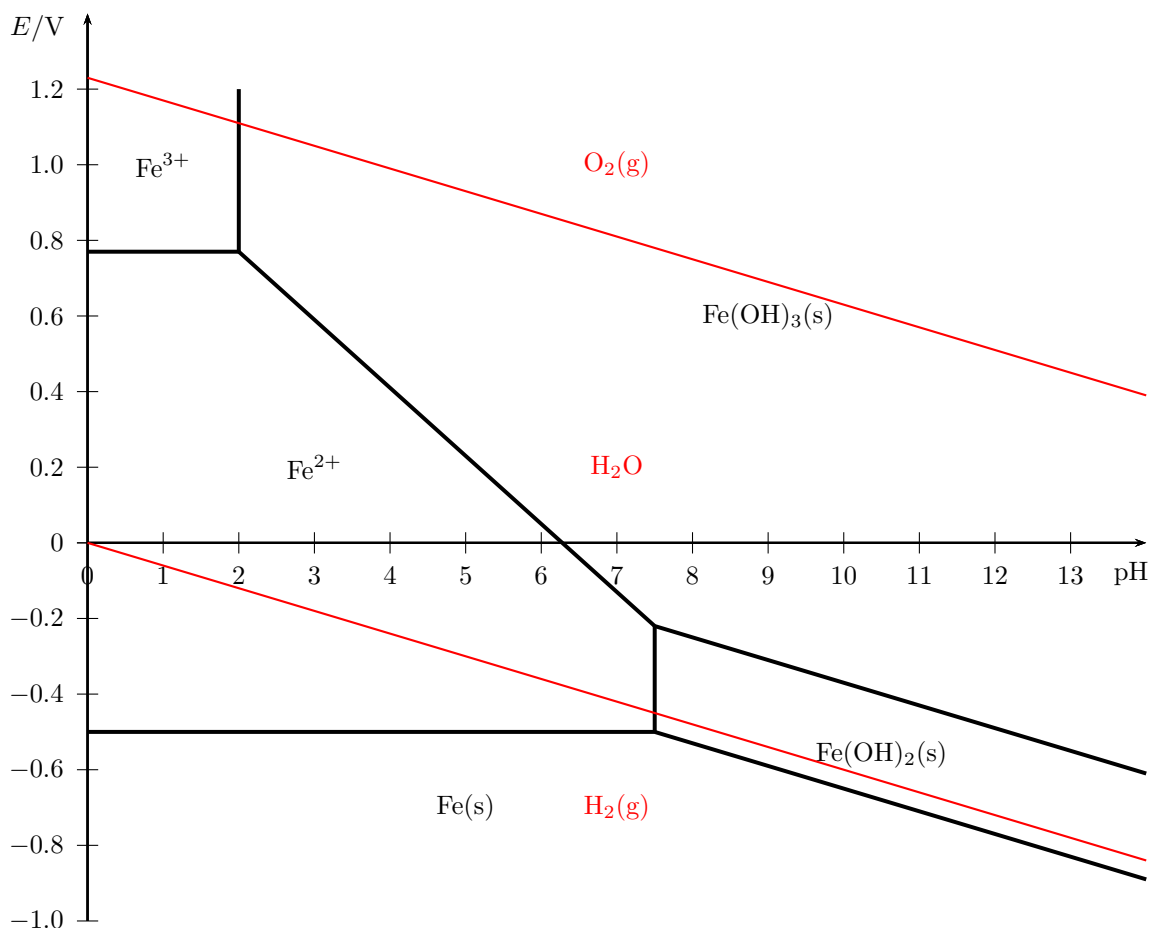
Exercice de cours B. Frontières horizontales et obliques dans le diagramme du fer

- Identifier sur le diagramme de situation les couples redox ayant des frontières dans le diagramme du fer *a priori*.
- Pour chaque couple :
 - déterminer l'équation de la frontière ;
 - en déduire la valeur du potentiel dans le cas d'une frontière horizontale ou la pente d'une frontière oblique.

Données : $E_1^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

Exercice de cours C. Stabilité du fer dans l'eau

On a superposé ci-dessous les diagrammes du fer et de l'eau avec les conventions utilisées précédemment.

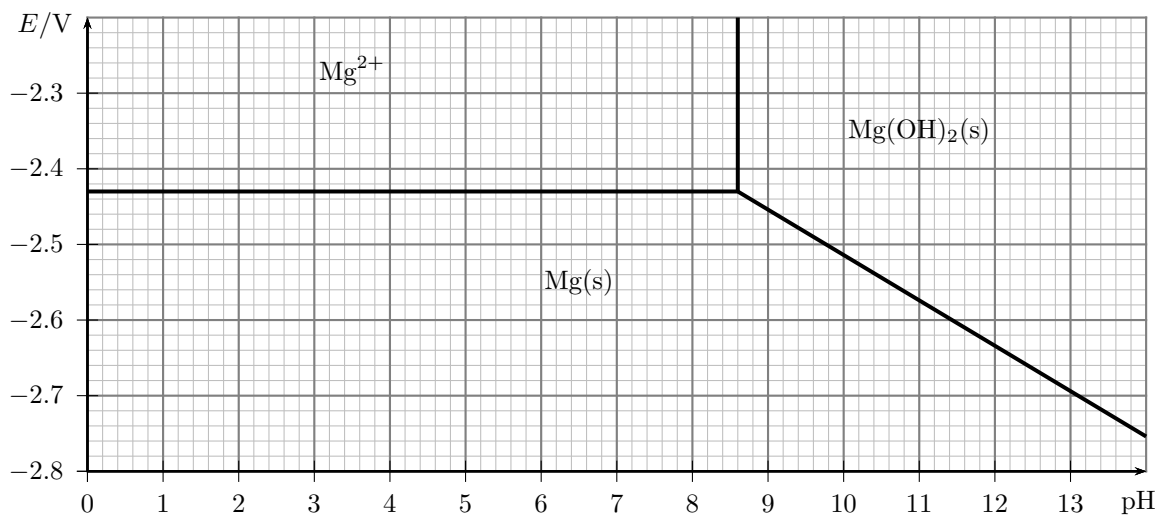


- Le fer et l'eau sont-elles des espèces compatibles ? Si non, quelle réaction favorable thermodynamiquement se produit-elle (en milieu acide) ?
- La mise en évidence des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ peut se faire par ajout progressif de soude. Quel est le précipité obtenu ? Si on se laisse ce précipité à l'air libre, quelle réaction a lieu ? Écrire son équation.
- En présence d'eau aérée (contenant du dioxygène), quelles espèces deviennent instables ?

Note : dans tous les exercices on se place à 298 K où la constante de Nernst vaut $e_0 = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ et le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 1 \times 10^{-14}$.

Exercice 1. Diagramme du magnésium (★)

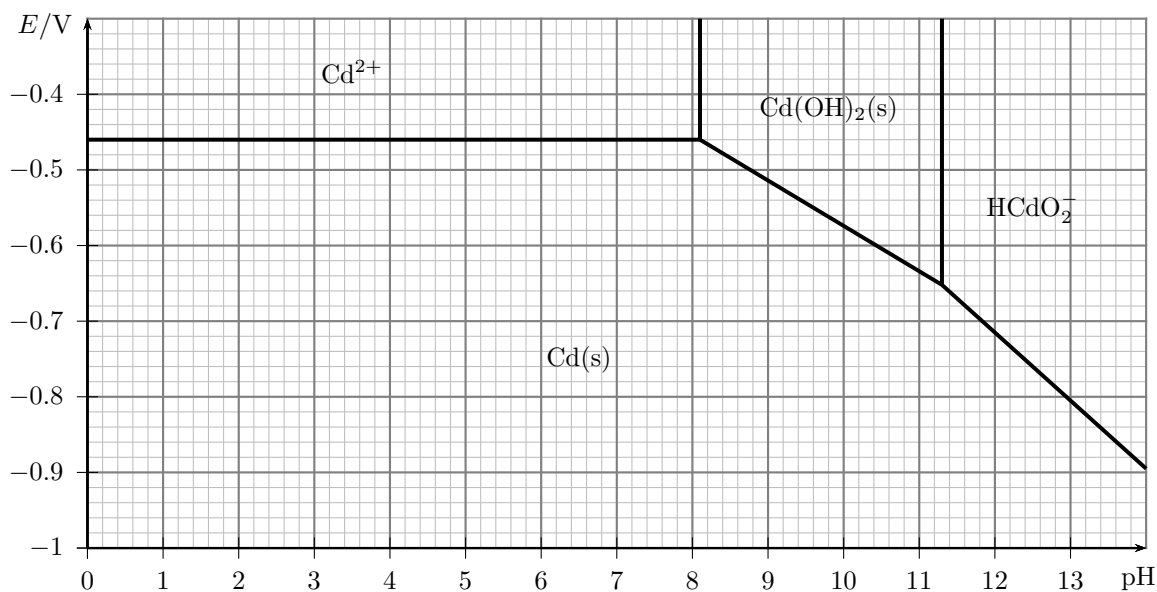
On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du magnésium Mg, avec une concentration de tracé $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Déduire du diagramme les valeurs du potentiel redox standard du couple $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg(s)}$ et du produit de solubilité de Mg(OH)_2 .

Exercice 2. Diagramme du cadmium (★★)

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du cadmium tracé pour une concentration de travail $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1. En utilisant le diagramme, déterminer :

- le potentiel standard du couple Cd^{2+}/Cd ;
- le produit de solubilité de Cd(OH)_2 ;
- la constante de formation K de HCdO_2^- à partir du solide Cd(OH)_2 et des ions hydroxyde HO^- .

2. Retrouver les valeurs des pentes des frontières de domaine.

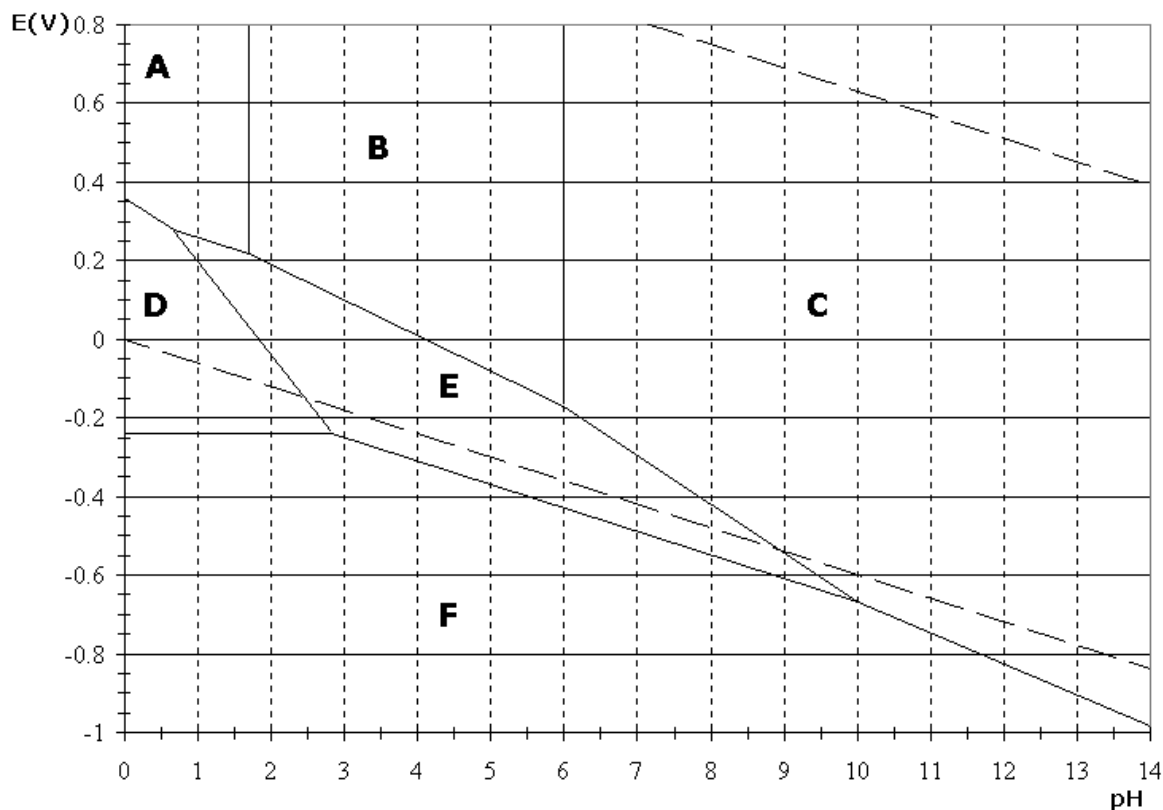
Exercice 3. Diagramme du molybdène (★★)

Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est donné ci-dessous. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo(s), Mo³⁺(aq), MoO₂(s), MoO₃(s), HMoO₄⁻(aq) et MoO₄²⁻(aq). En pointillé est reproduit le diagramme de stabilité thermodynamique de l'eau.

Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en espèces dissoutes est égale à C_{tot} ,
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, leurs concentrations sont égales.

Donnée : $E^\circ(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) = -0,20 \text{ V}$.



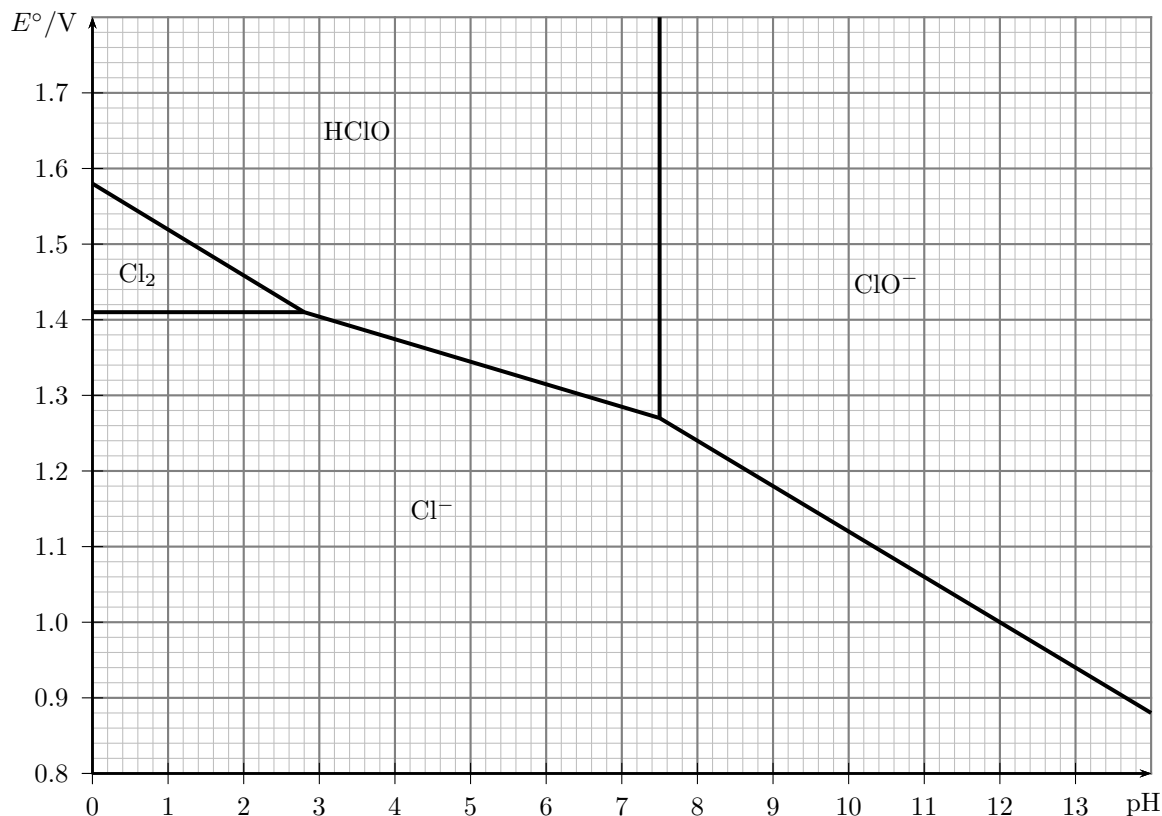
1. Déterminer le nombre d'oxydation du molybdène dans chacune des espèces prises en compte dans le diagramme.
2. Associer chaque domaine du diagramme à son espèce chimique.
3. Déduire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée C_{tot} .
4. Le molybdène est-il stable dans l'eau ? Écrire la réaction qui se produit lorsqu'il est en contact avec une solution de base forte.
5. Le molybdène peut-il se passiver, c'est-à-dire se couvrir d'une couche d'oxyde protectrice après oxydation dans l'eau ? Si oui dans quel domaine de pH ?

Exercice 4. Eau de Javel (★★)

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ et de chlorure de sodium $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Le diagramme potentiel-pH du chlore est représenté sur la figure page suivante, pour une concentration totale en élément Cl dissous de $c_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On utilise la convention atomique : équirépartition des atomes de chlore sur la frontière entre deux espèces dissoutes.

1. Vérifier les valeurs des pentes des différentes frontières.
2. Déterminer la valeur des potentiels redox standard $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ et $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2)$, ainsi que la valeur du $\text{p}K_A$ du couple HClO/ClO^- .
3. Que se passe-t-il pour le dichlore à pH acide mais supérieur à 2,5 ? Écrire la réaction correspondante.
4. Pourquoi est-il dangereux de mélanger de l'eau de Javel (désinfectant) et de l'acide chlorhydrique (détartrant) ? Écrire la réaction qui se produit.



Exercice 5. Diagramme du cuivre (★★★)

On cherche à tracer le diagramme potentiel pH du cuivre Cu, en supposant que toutes les concentrations en espèces dissoutes sont égales à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la frontière.

Données (à 25°C) :

- potentiels redox standard : $E^\circ(\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0,52 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{s})) = 0,16 \text{ V}$;
- produit de solubilité : $\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})) = 20,0$;
- constante d'équilibre de la réaction $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = 2 \text{Cu}^+(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$: $K = 10^{-30}$.

1. Après avoir classé par nombre d'oxydation les différentes espèces, et déterminé les frontières verticales possibles, proposer un diagramme de situation du diagramme E-pH.
2. Déterminer les équations des frontières, et tracer approximativement l'allure des différents domaines de prédominance.
3. Justifier qu'une incohérence apparaît dans le diagramme pour tout pH inférieur à 3. Vérifier qu'en dessous de ce pH, les espèces $\text{Cu}^+(\text{aq})$ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ sont instables. Donner alors pour chacune de ces deux espèces l'équation de la réaction de dismutation ayant lieu pour $\text{pH} < 3$.
4. Comme seules $\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ présentent un domaine de stabilité à $\text{pH} < 3$, il convient de déterminer la frontière entre ces deux espèces. Déterminer l'équation de cette frontière.
5. Tracer alors à nouveau le diagramme E-pH du cuivre en considérant cette seule frontière pour $\text{pH} < 3$.

On souhaite étudier la stabilité dans l'eau du cuivre solide, pour savoir s'il est ou non susceptible de rouiller.

6. Justifier que l'on préfère utiliser du tuyau en cuivre plutôt qu'en fer pour la tuyauterie en plomberie.
7. Si l'on laisse un morceau de cuivre dans un fond d'eau (pH neutre) à l'air libre, sera-t-il oxydé ?

Réponses

Exercice 2 : 1. $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 10^{-13,8}$; $K = 10^{0,7}$.

Exercice 3 : 2. A = MoO_3 , B = HMoO_4^- , C = MoO_4^{2-} , D = Mo^{3+} , E = MoO_2 , F = Mo ; 3. $C_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 4 : 2. $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$; $\text{p}K_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$.