

chapitre 4 : Diagrammes potentiel-pH

Contexte :

- Pourquoi le fer s'endommage-t-il au contact de l'eau ?
- Pourquoi est-il dangereux de mélanger acide et eau de Javel ?

Table des matières

1	Tracé du diagramme E-pH du fer	3
1.1	Diagramme de situation : frontière verticale	3
1.2	Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent	5
2	Tracé du diagramme E-pH du Chlore : dismutation	6
3	Stabilité des espèces : superposition de diagrammes E-pH	7
3.1	Diagramme de l'eau	8
3.2	superposition des diagrammes du fer et de l'eau.	9
3.3	superposition des diagrammes du chlore et de l'eau.	10
4	Utilisation du diagramme E-pH : Calcul de constantes	11

Ce qu'il faut connaître :

- Le principe de construction d'un diagramme potentiel-pH
- L'allure du diagramme potentiel-pH du solvant eau

Ce qu'il faut savoir faire :

- Associer les différents domaines d'un diagramme E-pH fourni à des espèces chimiques données.
- Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme E-pH.
- Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme E-pH.
- Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition des diagrammes E-pH.
- Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau.
- Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation dans un milieu donné.
- Prévoir une éventuelle dismutation ou médismutation en fonction du pH du milieu.
- Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.



FIGURE 1 – un bateau détruit par le temps

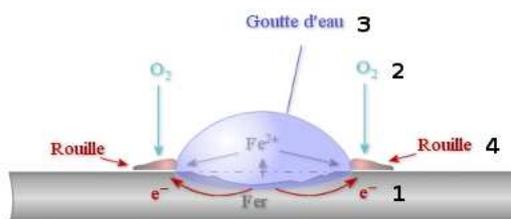


FIGURE 2 – mécanisme de la rouille



FIGURE 3 – dégagement de dichlore gazeux nocif

Nous avons vu qu'en comparant les potentiels redox de deux couples oxydant/réducteur il était possible de prévoir le sens de la réaction spontanée. Cependant dans certains cas, le potentiel d'un couple oxydant/réducteur dépend du pH de la solution ce qui pourra influencer la réaction envisagée. Il est donc important de construire un outil graphique permettant de visualiser les différents potentiels mis en jeu en fonction du pH de la solution : c'est le **diagramme potentiel-pH**.

Pour établir le diagramme, on trace les courbes représentatives d'équilibres entre espèces prises deux à deux (couples oxydant-réducteur ou couples acido basiques), **pour des valeurs conventionnelles des activités** de ces espèces. Un diagramme potentiel-pH laisse apparaître des frontières entre espèces de même nombre d'oxydation (**frontières verticales**), et des **frontières** entre espèces de nombre d'oxydation différent, ces frontières correspondent au potentiel d'équilibre E correspondant à chaque couple oxydant-réducteur.

Remarque : Convention de tracé

- la concentration de **chaque espèce dissoute** est prise égale à une valeur fixée c_{trav} .
- la pression partielle de chaque gaz est prise égale à p_{tra} (souvent égale à 1 bar).

c_{trav} et p_{tra} constituent la **convention de tracé** ou **convention de travail**.

La droite du diagramme sépare les **domaines de prédominance** quand les deux espèces sont dissoutes ou gazeuses.

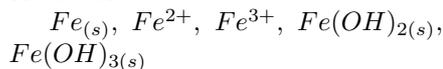
Si une espèce est un solide, la droite délimite alors le **domaine d'existence** du solide.

Remarque :

Ces conventions sont précisées pour chaque diagramme de façon à adapter l'outil à la situation étudiée. Toutefois, la concentration et la pression partielle intervenant dans le terme logarithmique de la formule de Nernst, leurs valeurs influent peu sur l'allure du diagramme.

1 Tracé du diagramme E-pH du fer

On considère le fer sous les formes suivantes :



Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

On prendra $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On précise : à 298K.

- $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$;
- $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$;
- Pour $Fe(OH)_{2(s)}$, $pK_s = 15,1$;
- Pour $Fe(OH)_{3(s)}$, $pK'_s = 37,0$.

Afin de se faire une idée de l'allure d'un diagramme E-pH, nous présentons directement celui du fer avant de détailler sa construction.

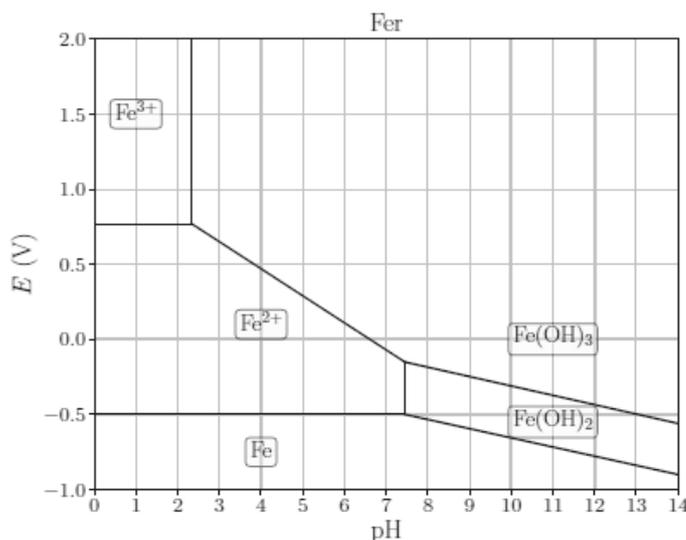


FIGURE 4 – Diagramme E-pH du fer.

1.1 Diagramme de situation : frontière verticale

Capacité exigible : Associer les différents domaines d'un diagramme E-pH fourni à des espèces chimiques données.

Méthode 1 : Attribuer les différents domaines d'un diagramme

- Identifier les nombres d'oxydation de l'élément dans les espèces prises en compte.
- Placer les espèces de bas en haut dans le diagramme par n.o. croissant.
- Pour deux espèces de même nombre d'oxydation :
 - placer les acides à bas pH (à gauche de la frontière verticale) et les bases à haut pH (à droite de la frontière verticale) ;
 - placer les ions métalliques à bas pH (à gauche de la frontière verticale) et les précipités d'hydroxyde métallique à haut pH (à droite de la frontière verticale).

 **Question 1 :** Déterminer les nombre d'oxydation de l'élément fer dans chacune des espèces.

 **Question 2 :** Placer les espèces dans un tableau avec en ordonnées le n.o. dans l'ordre croissant et en abscisse le pH.

Capacité exigible : Justifier la position d'une frontière verticale.

Méthode 2 : Déterminer une frontière verticale

- Écrire le produit de solubilité ou la constante d'acidité en fonction de $[H_3O^+]$:
 - pour un couple $M^{n+}/M(OH)_{n(s)}$: $K_s = [M^{n+}][OH^-]^n = [M^{n+}] \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^n$;
 - pour un couple AH/A^- : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$.
- En déduire la valeur de $[H_3O^+]$ à la frontière :
 - pour un couple $M^{n+}/M(OH)_{n(s)}$: $[M^{n+}]_{front} = c_{tra} \Rightarrow [H_3O^+]_{front} = K_e \left(\frac{c_{tra}}{K_s} \right)^{\frac{1}{n}}$;
 - pour un couple AH/A^- : $[AH]_{front} = [A^-]_{front} \Rightarrow [H_3O^+]_{front} = K_a$.

? Question 3 : À quelles conditions peut-on considérer le fer(II) sous la forme de $Fe(OH)_{2(s)}$ et le fer(III) sous la forme de $Fe(OH)_{3(s)}$? Domaines d'existence.

? Question 4 : Compléter le tableau (**diagramme de situation**) avec la valeur des frontières verticales.

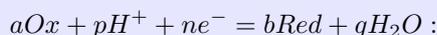
Plus généralement, l'existence d'un couple précipité/ion se traduit par la présence d'une frontière verticale correspondant, par convention, à l'apparition du précipité au sein d'une solution ionique à la concentration de travail. De même, l'existence d'un couple acide/base se traduira par la présence d'une frontière verticale correspondant, par convention, à l'égalité des concentrations des formes acido-basiques.

1.2 Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent

Capacité exigible : Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme E-pH.

Méthode 3 : Déterminer la pente d'une frontière

- Écrire la demi-équation d'oxydation avec des ions H^+ milieu acide (et non pas OH^-) :



- Écrire la formule de Nernst en isolant $\log[H^+]$:

$$E = E^\circ_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{(ox)^a [H^+]^p}{(red)^b} \right) = E^\circ_{ox/red} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{(ox)^a}{(red)^b} \right) - p \frac{0,06}{n} pH$$

- Identifier la pente $\frac{-0,06p}{n}$.

 **Question 5 :** Pour les couples $Fe(+II)/Fe(0)$:

On utilisera le fait que le potentiel est continu quand ce sera nécessaire.

 **Question 6 :** Pour les couples $Fe(+III)/Fe(+II)$:

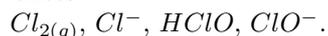
 **ex01**

?

2 Tracé du diagramme E-pH du Chlore : dismutation

Capacité exigible : Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamentation en fonction du pH du milieu.

On considère le chlore sous les formes suivantes :



Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

On prendra $c_{tra} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $p_{tra} = 1,0 \text{ bar}$.

On précise : à 298K .

- $E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_{2(g)}} = E_2^\circ = 1,63 \text{ V}$;
- $E^\circ_{\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-} = E_1^\circ = 1,31 \text{ V}$;
- $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$;

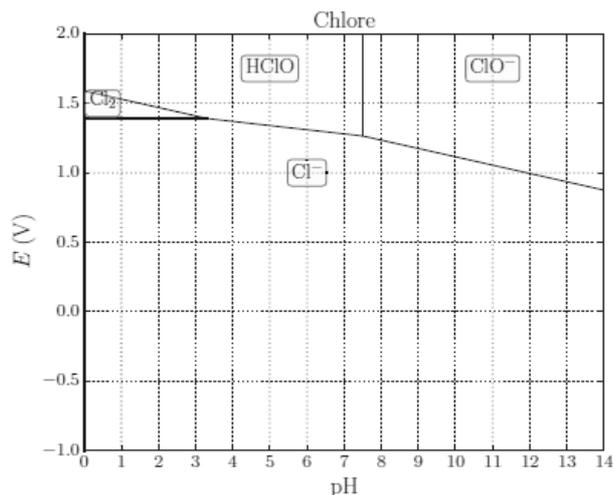


FIGURE 5 – Diagramme E-pH du chlore.

?

Question 7 : Tracer le diagramme de situation.

? **Question 8 :** Comparer avec le diagramme E-pH réel. Donner une explication.

? **Question 9 :** Etudier les frontières pour $pH < 7,5$. Conclusion ?

? **Question 10 :** A $pH > 3,3$, il y a donc dismutation. $Cl_{2(g)}$ est instable. Retrouver la frontière du couple $HClO/Cl^-$.

3 Stabilité des espèces : superposition de diagrammes E-pH

Capacité exigible : Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition des diagrammes E-pH.

Capacité exigible : Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation dans un milieu donné.

Nous possédons maintenant l'outil graphique permettant de prévoir les réactions d'oxydoréduction par comparaison des potentiels. Rappelons que :

- une réaction d'oxydoréduction a lieu entre l'oxydant de plus fort potentiel et le réducteur de plus bas potentiel ;
- plus la différence des potentiels est grande, plus l'avancement de la réaction sera important pour atteindre l'équilibre du système, qui est caractérisé par l'égalité des potentiels.

Méthode 4 : Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction entre deux espèces

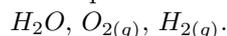
- Superposer les diagrammes $E - pH$ des deux éléments associés aux deux espèces.
- Comparer les potentiels des deux couples en jeu selon la valeur du pH de la solution.
- Ou repérer le domaine de chacune des deux espèces :
 - si les domaines sont disjoints, la réaction est favorisée thermodynamiquement (et d'autant plus favorisée que les domaines sont éloignés) ;
 - s'il existe une zone commune aux deux domaines, la réaction est défavorisée thermodynamiquement (et d'autant plus défavorisée que la zone commune est grande).
- Dans le cas où les domaines sont disjoints, pour écrire la réaction ayant lieu, on passera obligatoirement par les demi-équations redox.

3.1 Diagramme de l'eau

Remarque :

Cette méthode est utilisable pour étudier la stabilité d'une espèce dans l'eau. Si la réaction entre l'espèce considérée et l'eau est favorisée thermodynamiquement (domaines disjoints), cette espèce n'est pas stable dans l'eau. Dans le cas contraire, elle est stable.

L'eau est une espèce amphotère. On considère les espèces :



Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

On prendra $p_{tra} = 1,0 \text{ bar}$. Il n'y a pas d'espèces dissoutes. L'eau est le solvant.

On précise : à $298K$.

- $E^\circ_{O_{2(g)}/H_2O} = 1,23 \text{ V}$;
- $E^\circ_{H_2O}/H_{2(g)} = 0 \text{ V}$;

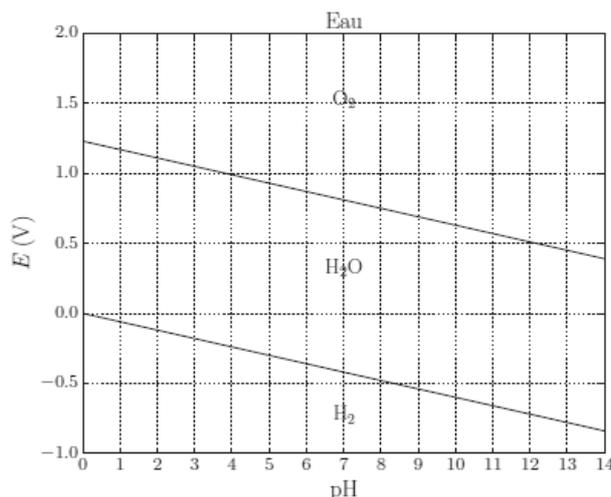


FIGURE 6 – Diagramme E-pH de l'eau.

? Question 11 : Pour le couple $H_2O/H_{2(g)}$ correspondant à $H(+I)/H(0)$: Donner l'équation de la frontière

? Question 12 : Pour le couple $O_{2(g)}/H_2O$ correspondant à $O(0)/O(-II)$: Donner l'équation de la frontière

Nous pouvons observer l'existence d'un domaine pour l'eau, commun aux deux couples. Il s'agit du **domaine d'inertie électrochimique de l'eau**.

⚠ Remarque :

Si un composé instable vis à vis de l'eau est mis en solution, soit il oxydera l'eau avec un dégagement de dioxygène, soit il la réduira avec un dégagement de dihydrogène. Il s'agit cependant d'une tendance thermodynamique. En réalité ces réactions peuvent être très lentes, voire extrêmement lentes, avec des temps de demi-vie de plusieurs mois. Dans ce cas, une espèce instable dans l'eau peut tout de même être présente en solution.

3.2 superposition des diagrammes du fer et de l'eau.

Capacité exigible : Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau.

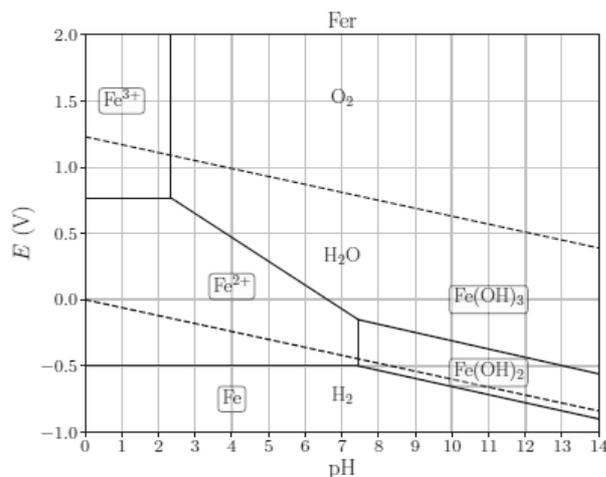


FIGURE 7 – Diagramme E-pH du fer et de l'eau superposés.

? **Question 13** : Donner l'équation de la réaction entre le fer et l'eau pour $pH < 7,5$.

🚲 **exo**
2,3

Il s'agit d'un phénomène de **corrosion**. La fer se dissout dans l'eau sous la forme d'un ion. Par ailleurs, l'écart entre les potentiels des deux couples augmentant quand le pH diminue, la corrosion est plus importante en milieu acide.

? **Question 14** : Donner l'équation de la réaction entre le fer et l'eau pour $pH > 7,5$.

Il s'agit d'un phénomène de **passivation**. Une couche protectrice d'hydroxyde de fer **solide** se dépose en surface sur le fer et empêche la corrosion en profondeur.

3.3 superposition des diagrammes du chlore et de l'eau.

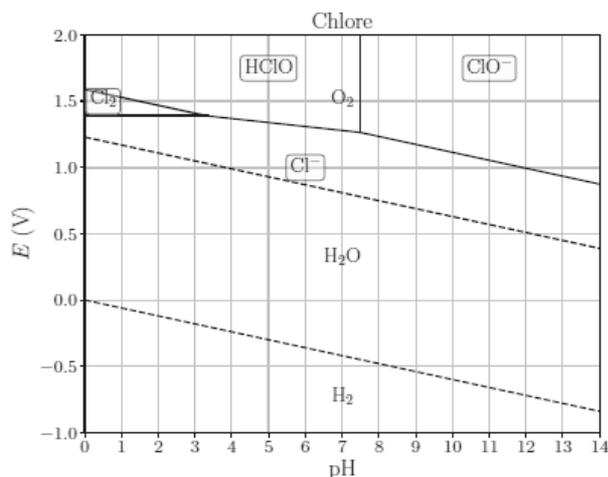


FIGURE 8 – Diagramme E-pH du chlore et de l'eau superposés.

? **Question 15 :** Quelles réactions ont lieu entre l'eau et le chlore(+I) ?

? **Question 16 :** L'eau de javel est un mélange équimolaire ClO^- et Cl^- . Quel est la danger de mélanger de l'eau de Javel avec un acide ?

Capacité exigible : Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

Pour finir, nous avons vu que l'ion hypochlorite ClO^- (principe actif de l'eau de Javel) est instable dans l'eau et pourtant de l'eau de Javel est vendue dans le commerce !

Les raisonnements menés précédemment permettent de déterminer si les réactions sont possibles du point de vue thermodynamique, c'est-à-dire sur le plan énergétique et entropique. Il ne nous renseignent pas sur les vitesses des réactions. Si la réaction entre l'espèce instable et l'eau est très lente, l'espèce sera observable et utilisable. C'est le cas de l'ion hypochlorite ClO^- dans l'eau, dont la concentration diminue très lentement, sur une échelle de temps de l'ordre de plusieurs mois.

4 Utilisation du diagramme E-pH : Calcul de constantes

🔧 Méthode 5 : Détermination des constantes thermodynamiques

- Déterminer un potentiel standard E°
 - Déterminer l'ordonnée à l'origine E_{lu} de la frontière entre les espèces du couple.
 - Ecrire la loi de Nernst et la simplifier en appliquant les conventions de tracé.
 - Remplacer le potentiel E de la loi par E_{lu} et en déduire E°
- Déterminer un pK_s
 - Se placer sur la frontière verticale qui sépare le précipité de l'espèce dissoute et lire le pH .
 - Exprimer la constante de solubilité K_s .
 - Appliquer les conventions de tracé et utiliser la valeur lue du pH pour en déduire K_s .
- Déterminer un pK_a
 - Se placer sur la frontière verticale relative au couple acide/base et lire le pH .
 - Exprimer la constante d'acidité K_a .
 - Simplifier à l'aide de la convention utilisée et remplacer $[H_3O^+]$ par 10^{-pH} .

? **Question 17 :** Placer les espèces $Zn_{(s)}$, Zn^{2+} et $Zn(OH)_{2(s)}$ sur le diagramme.

🚲 **exo4**

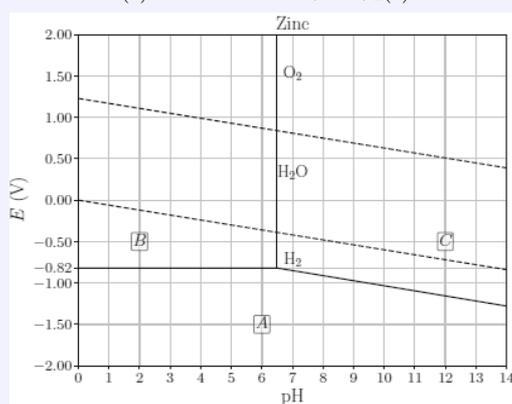


FIGURE 9 – Diagramme du zinc et de l'eau superposés.

? **Question 18 :** Déterminer $pK_s(Zn(OH)_{2(s)})$?

On donne $c_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

? **Question 19 :** Déterminer $E^\circ(Zn^{2+}/Zn_{(s)})$?

TD SA4 - DIAGRAMME E-pH.

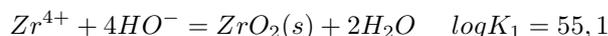
Exo I : Savoir tracer un diagramme E-pH : diagramme du zirconium (6)

Nous nous proposons ici d'établir le diagramme E-pH du zirconium Zr , et d'étudier les propriétés du métal $Zr(s)$ en solution aqueuse. Les espèces considérées sont le zirconium métal $Zr(s)$, le cation zirconium $Zr^{4+}(aq)$, la zircone : dioxyde de zirconium $ZrO_2(s)$ et l'anion $HZrO_3^-(aq)$.

1. Au nombre d'oxydation $+IV$, calculer les limites de stabilité en pH de la zircone solide, du côté acide (équilibre avec Zr^{4+}) et du côté basique (équilibre avec $HZrO_3^-$). On considérera que les espèces dissoutes en zirconium sont à la concentration $1, 0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Schématiser le résultat de ces calculs par un diagramme uniaxe gradué en pH . Notons que le choix d'une faible concentration de tracé s'explique par le phénomène qui est étudié par ce diagramme : il s'agit d'un phénomène de corrosion qui apporte à priori une faible quantité de zirconium en solution.
2. Dans chacun des trois domaines de pH où l'espèce du zirconium ($+IV$) est ainsi définie, écrire l'équilibre entre cette espèce et le métal. Appliquer la loi de NERNST et préciser l'évolution avec le pH de chacun des couples considérés (on ne calculera pas les potentiels standard inconnus). On considérera comme à la question précédente une concentration de $1, 0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes.
3. Tracer le diagramme potentiel-pH pour cette concentration. Placer dans chaque domaine ainsi défini le nom de l'espèce stable. Placer la droite correspondant à la réduction de l'eau en dihydrogène (pression partielle en dihydrogène prise égale à 1 bar) et conclure quant à l'éventuelle attaque du zirconium par l'eau.

Données à 298 K :

Potentiel standard (à $pH = 0$) : $E^\circ(Zr^{4+}/Zr) = -1,44 \text{ V}$. Constantes d'équilibre à 298 K :

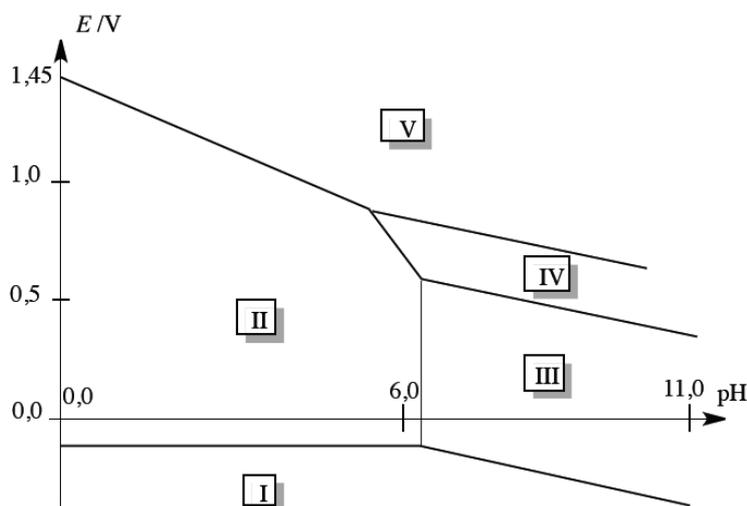


réponse :

1. $pH_1 = 1,7$ et $pH_2 = 12,8$
2. $E = -1,53 \text{ V}$ puis $E = -1,43 - 0,06pH$ et $E = -1,24 - 0,075pH$. On utilise la continuité du potentiel.

Exo II : Savoir utiliser un diagramme E-pH : Etudier les domaines de stabilité (8)

On fournit à 298 K le diagramme potentiel-pH du plomb tracé pour une concentration de plomb dissous égale à $c_{tra} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$:



1. Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $Pb^{2+}(aq)$; $Pb(s)$; $PbO(s)$; $PbO_2(s)$; $Pb_3O_4(s)$.
2. Déterminer le potentiel standard du couple PbO_2/Pb^{2+} par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces PbO_2 et Pb^{2+} .
3. Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé $p_{tra} = 1,0 \text{ bar}$.
4. Que peut-t-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.
5. Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

Données à 298 K et à $pH = 0$:

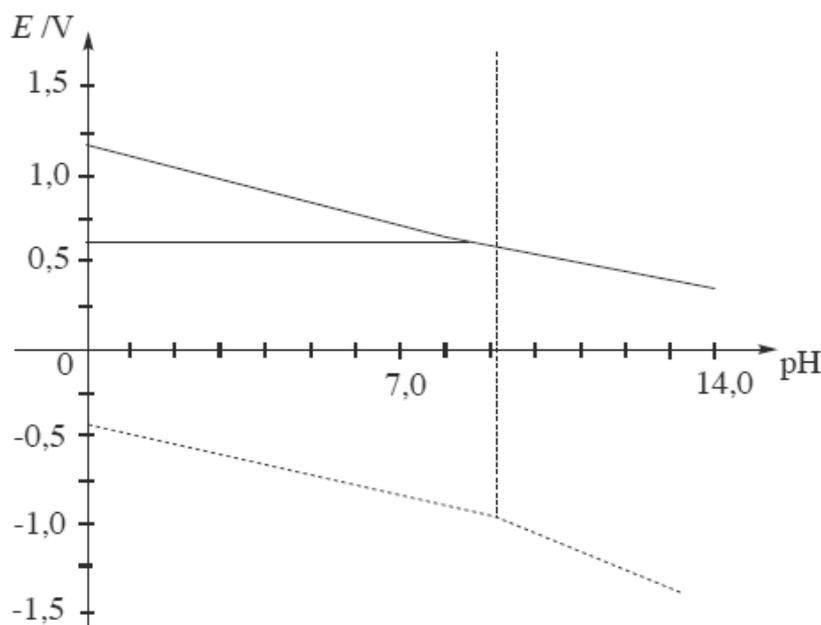
on rappelle $E^\circ(H^+/H_2(g)) = 0,00 \text{ V}$, $E^\circ(O_2(g)/H_2O) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(Pb^{2+}/Pb(s)) = -0,13 \text{ V}$

réponse :

- 1.
2. $E = 1,45 - 0,12pH$
- 3.
4. pour $pH < 2,2$ le plomb est instable. $Pb(s) + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2(g)$
5. domaines disjoints, d'où $Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+ = 2Pb^{2+} + 2H_2O$ c'est une médiامتutation.

Exo III : Savoir utiliser un diagramme E-pH : superposition et titrage (9)

Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ a été découvert par SCHLESSINGER en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate ($B(OCH_3)_3$) et l'hydruure de sodium (NaH) vers $260^\circ C$. Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydruure de lithium $LiAlH_4$ le rend plus commode d'emploi. On peut doser en retour les ions BH_4^- par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium. Le protocole est le suivant : on ajoute lentement $0,189 \text{ g}$ de borohydrure de sodium dans $80,0 \text{ mL}$ de soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant $10,0 \text{ mmol}$ d'iodate de potassium (KIO_3). Après 10 min de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL . On complète au trait de jauge avec de la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On prélève $10,0 \text{ mL}$ de cette solution, on étend avec $50,0 \text{ mL}$ d'eau distillée. On ajoute $1,0 \text{ g}$ d'iodure de potassium (KI , excès), puis on acidifie à $pH = 1$ avec HCl à 2 mol.L^{-1} . Le diiode apparu est dosé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de $21,0 \text{ mL}$.



1. La figure ci-dessus donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. La reproduire sommairement et indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes. Le diagramme relatif au bore fait intervenir les espèces BH_4^- , H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$, et le diagramme relatif à l'iode fait intervenir les espèces $I_2(aq)$, IO_3^- et I^- .

- Équilibrer les équations bilan des trois réactions d'oxydoréduction intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide pour obtenir le diiode.
- Calculer la quantité de matière en borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

Données à 298 K et à $pH = 0$:

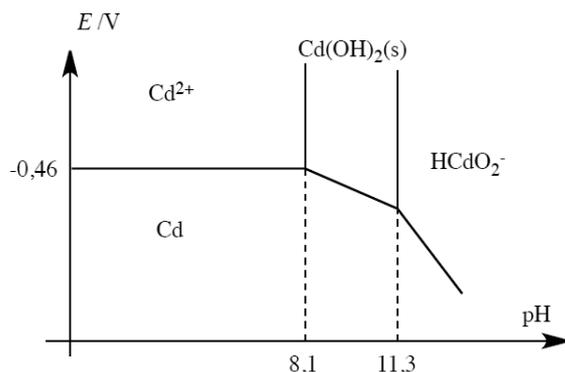
on rappelle $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 V$, $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 V$ et $E^\circ(IO_3^-/I_2) = 1,19 V$

La masse molaire de $NaBH_4$ réducteur très doux $M = 37,8 g.mol^{-1}$

réponse : on trouve 0,184 g dans 0,189 g. pureté à 97%

Exo IV : Savoir utiliser un diagramme E-pH : déterminer des constantes thermodynamiques (7)

On fournit à 298 K le diagramme potentiel-pH du cadmium tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $c_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$:



- Déterminer le potentiel standard E° du couple $Cd^{2+}/Cd(s)$ en utilisant à bon escient le diagramme présenté.
- Calculer le produit de solubilité K_s de $Cd(OH)_2(s)$ et la constante de formation K° de l'espèce $HCdO_2^-$ à partir du solide $Cd(OH)_2(s)$ et des ions hydroxyde HO^- .
- Donner l'équation de la droite E_2 séparant le domaine de $Cd(OH)_2(s)$ du domaine de $Cd(s)$ (on n'utilisera pas de méthode de continuité).
- Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ? Discuter suivant les valeurs du pH.

Données à 298 K :

on rappelle $E^\circ(H^+/H_2(g)) = 0,00 V$ à $pH = 0$.

réponse :

- $E^\circ = -0,4 V$
- $K_s = 1,6 \cdot 10^{-14}$ et $K^\circ = 5$
- $E_2 = 0,03 - 0,06pH$
- à pH faible et élevé le cadmium est oxydé.

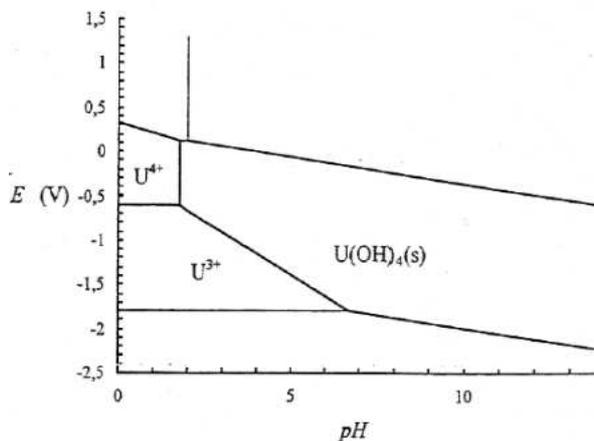
DEVOIR MAISON (à rendre)

Exo V : Diagramme E-pH de l'uranium

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH de l'uranium pour une concentration totale en espèces dissoutes $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Deux espèces dissoutes ont des concentrations égales sur leur frontière commune.

Les deux frontières verticales sont à $pH = 1,75$ et $pH = 2,0$.

Les trois frontières horizontales sont à $E = -1,80 \text{ V}$, $E = -0,6 \text{ V}$ et $E = +0,12 \text{ V}$.



1. Les espèces retenues pour le diagramme sont, outre celles déjà indiquées sur le diagramme, $UO_2(OH)_2(s)$, $U(s)$ et UO_2^{2+} . Placer ces dernières sur le diagramme.
2. Préciser les espèces de l'uranium stables dans l'eau. Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'uranium $U(s)$ avec l'eau en milieu basique.
3. À partir de valeurs relevées sur le diagramme, calculer le produit de solubilité de $U(OH)_4(s)$ et le potentiel standard du couple UO_2^{2+}/U^{4+} .
4. Écrire la réaction subie par U^{3+} au-delà de $pH = 6,7$ et calculer sa constante d'équilibre. Comment s'appelle cette réaction ?

Les centrales électriques nucléaires utilisent comme source d'énergie un « combustible » constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235. Ce combustible est obtenu par traitement d'un minerai d'uranium, la pechblende, qui contient essentiellement UO_2 et UO_3 . Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre avec addition d'eau. Cette poudre subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium ($Na^+ + ClO_3^-$).

5. Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans l'oxyde UO_2 ? Quel est la forme prédominante en milieu acide à ce degré d'oxydation ? La dissolution de $UO_2(s)$ dans l'eau en milieu acide.
6. Calculer le potentiel du couple ClO_3^-/Cl^- en fonction du pH et superposer le diagramme E-pH correspondant au diagramme EpH de l'uranium.
7. Sachant que l'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape ? Ecrire l'équation bilan de la réaction correspondante.

Après une série de transformations menant au fluorure UF_4 , une réduction par voie sèche (sans eau) permet l'obtention de l'uranium métallique.

Données : Potentiels standard à $25^\circ C$: $E^\circ_1(U^{4+}/U^{3+}) = -0,61 \text{ V}$; $E^\circ_2(O_2(g)/H_2O) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ_4(ClO_3^-/Cl^-) = 1,45 \text{ V}$.