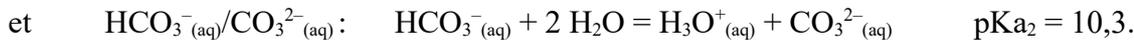
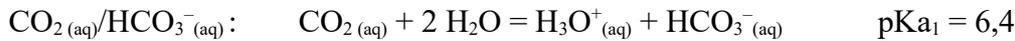


Cours S2 D.3 : Diagramme E – pH en présence d'oxyde

Couple acide/base

Les espèces considérées sont $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

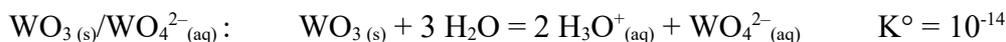
C a le même n.o. dans chaque espèce (n.o.(C) = +IV), donc il s'agit de couple acide/base :



Ils sont faibles, car leurs pKa respectifs sont compris entre 0 et 14,0 et on les utilise pour tracer des frontières verticales et déterminer leur domaine de prédominance.

Les espèces considérées sont $\text{WO}_3(\text{s})$ et $\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$

W a le même n.o. dans chaque espèce (n.o.(W) = +VI), donc il s'agit d'un couple acide/base :



$K^\circ < 1$ la réaction est limitée mais favorisée par une augmentation du pH (ajout de HO^- qui consomme les H_3O^+) ; il faut déterminer la frontière verticale qui est associée à la limite d'existence du précipité et à son domaine d'existence, ici on doit calculer pH_{pr} .

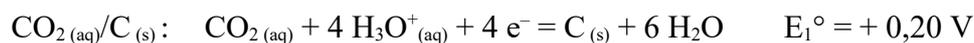
On écrit $K^\circ = [\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} h^2$ et $[\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{K^\circ}{C_{\text{lim}}}} \Leftrightarrow \text{pH}_{\text{pr}} = \frac{1}{2}(-\log(K^\circ) + \log(C_{\text{lim}})) = \frac{1}{2}(14 - 6) = 4,0$$

Couple oxydant/réducteur

Les espèces considérées au départ sont $\text{CO}_2(\text{aq})$ et $\text{C}(\text{s})$

C n'a pas le même n.o. (n.o.(C) = +IV dans $\text{CO}_2(\text{aq})$ et n.o.(C) = 0 dans $\text{C}(\text{s})$), donc il s'agit de couple oxydant/réducteur :

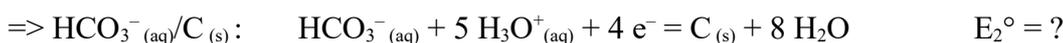


$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^\circ} \times h^4 \right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^\circ} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

à la frontière $[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour $\text{pH} < \text{pKa}_1 = 6,4$

$$\Rightarrow E_1(\text{pH}) = E_1^\circ + 0,015 \times \log \left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) - 0,06 \text{ pH} = 0,20 - 0,015 \times 3 - 0,06 \text{ pH} = 0,155 - 0,06 \text{ pH}$$

Pour $\text{pH} > \text{pKa}_1 = 6,4$ il faut changer de couple :

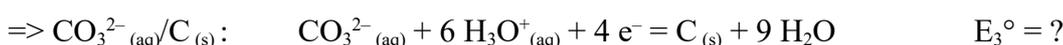


$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C^\circ} \times h^5 \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C^\circ} \right) - 0,075 \text{ pH}$$

à la frontière $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $E_1(\text{pH}_A) = E_2(\text{pH}_A) = 0,155 - 0,06 \times 6,4 = -0,23 \text{ V}$

$$\Rightarrow E_2(\text{pH}) = E_2^\circ + 0,015 \times \log \left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) - 0,075 \text{ pH} = A - 0,075 \text{ pH} \quad \text{pour } \text{pKa}_1 < \text{pH} < \text{pKa}_2$$

Pour $\text{pH} > \text{pKa}_2 = 10,3$ il faut changer de couple :

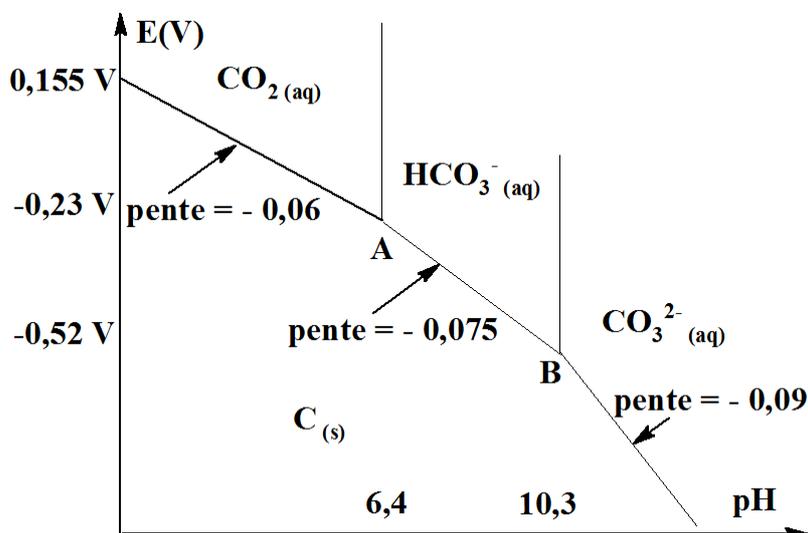


$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C^\circ} \times h^6 \right) = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C^\circ} \right) - 0,09 \text{ pH}$$

à la frontière $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

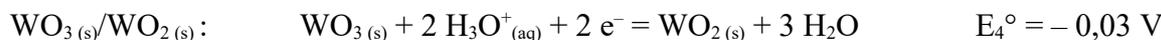
$$\text{et } E_2(\text{pH}_B) = E_3(\text{pH}_B) = -0,23 - 0,075 \times (10,3 - 6,4) = -0,52 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_3(\text{pH}) = E_3^\circ + 0,015 \times \log \left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) - 0,09 \text{ pH} = B - 0,09 \text{ pH} \quad \text{pour } \text{pH} > \text{pK}_{a2} = 10,3$$



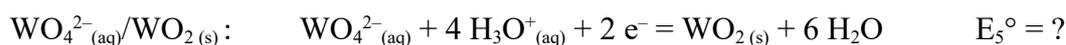
Les espèces considérées au départ sont $\text{WO}_3(\text{s})$ et $\text{WO}_2(\text{s})$

W n'a pas le même n.o. (n.o.(W) = +VI dans $\text{WO}_3(\text{s})$ et n.o.(W) = +IV dans $\text{WO}_2(\text{s})$), donc il s'agit d'un couple oxydant/réducteur :



$$E_4 = E_4^\circ + \frac{0,06}{2} \log(h^2) = -0,03 - 0,06 \text{ pH} = E_4(\text{pH}) \quad \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_{\text{pr}} = 4,0$$

Pour $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pr}} = 4,0$, il faut changer de couple :



$$E_5 = E_5^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{WO}_4^{2-}]}{C^\circ} \times h^4 \right) = E_5^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{WO}_4^{2-}]}{C^\circ} \right) - 0,12 \text{ pH}$$

à la frontière $[\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $E_5(\text{pH}_C) = E_4(\text{pH}_C) = -0,03 - 0,06 \times 4,0 = -0,27 \text{ V}$

$$\Rightarrow E_5(\text{pH}) = E_5^\circ + 0,03 \times \log \left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) - 0,12 \text{ pH} = C - 0,12 \text{ pH} \quad \text{pour } \text{pH} > \text{pH}_{\text{pr}} = 4,0$$

