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

Couple acide/base

Les espèces considérées sont $CO_{2\,(aq)}$, $HCO_3^-{}_{(aq)}$ et $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$

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

$CO_{2\,(aq)}/HCO_3^-{}_{(aq)}$: $CO_{2\,(aq)} + 2\,H_2O = H_3O^+{}_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)}$ $pKa_1 = 6{,}4$

et $HCO_3^-{}_{(aq)}/CO_3^{2-}{}_{(aq)}$: $HCO_3^-{}_{(aq)} + 2\,H_2O = H_3O^+{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ $pKa_2 = 10{,}3$.

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 $WO_{3\,(s)}$ et $WO_4^{2-}{}_{(aq)}$

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

$WO_{3\,(s)}/WO_4^{2-}{}_{(aq)}$: $WO_{3\,(s)} + 3\,H_2O = 2\,H_3O^+{}_{(aq)} + WO_4^{2-}{}_{(aq)}$ $K° = 10^{-14}$

$K° < 1$ 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 $K° = [WO_4^{2-}]_{eq}\,h^2$ et $[WO_4^{2-}]_{eq} = C_{lim} = 10^{-6}$ mol.L^{-1}

$$\Rightarrow\ h = \sqrt{\frac{K°}{C_{lim}}} \iff pH_{pr} = \frac{1}{2}\left(-\log(K°) + \log(C_{lim})\right) = \frac{1}{2}(14-6) = 4{,}0$$

Couple oxydant/réducteur

Les espèces considérées au départ sont $CO_{2\,(aq)}$ et $C_{(s)}$

C n'a pas le même n.o. (n.o.(C) = +IV dans $CO_{2\,(aq)}$ et n.o.(C) = 0 dans $C_{(s)}$), donc il s'agit de couple oxydant/réducteur :

$CO_{2\,(aq)}/C_{(s)}$: $CO_{2\,(aq)} + 4\,H_3O^+{}_{(aq)} + 4\,e^- = C_{(s)} + 6\,H_2O$ $E_1° = +\,0{,}20$ V

$$E_1 = E_1° + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{[CO_2]}{C°}\times h^4\right) = E_1° + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{[CO_2]}{C°}\right) - 0{,}06\,pH$$

à la frontière $[CO_2]_{eq} = C_{lim} = 10^{-3}$ mol.L^{-1} pour $pH < pKa_1 = 6{,}4$

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

Pour $pH > pKa_1 = 6{,}4$ il faut changer de couple :

$\Rightarrow HCO_3^-{}_{(aq)}/C_{(s)}$: $HCO_3^-{}_{(aq)} + 5\,H_3O^+{}_{(aq)} + 4\,e^- = C_{(s)} + 8\,H_2O$ $E_2° = ?$

$$E_2 = E_2° + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{[HCO_3^-]}{C°}\times h^5\right) = E_2° + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{[HCO_3^-]}{C°}\right) - 0{,}075\,pH$$

à la frontière $[HCO_3^-]_{eq} = C_{lim} = 10^{-3}$ mol.L^{-1} et $E_1(pH_A) = E_2(pH_A) = 0{,}155 - 0{,}06 \times 6{,}4 = -\,0{,}23$ V

$$\Rightarrow\ E_2(pH) = E_2° + 0{,}015\times\log\left(\frac{C_{lim}}{C°}\right) - 0{,}075\,pH = a - 0{,}075\,pH \quad \text{pour } pKa_1 < pH < pKa_2$$

Pour $pH > pKa_2 = 10{,}3$ il faut changer de couple :

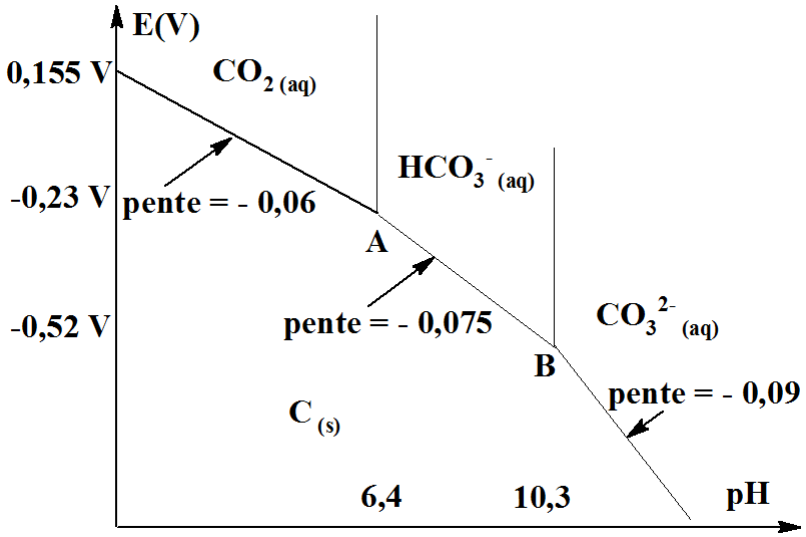
$\Rightarrow CO_3^{2-}{}_{(aq)}/C_{(s)}$: $CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 6\,H_3O^+{}_{(aq)} + 4\,e^- = C_{(s)} + 9\,H_2O$ $E_3° = ?$

$$E_3 = E_3° + \frac{0,06}{4}\log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{C°}\times h^6\right) = E_3° + \frac{0,06}{4}\log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{C°}\right) - 0,09\ pH$$

à la frontière $[CO_3^{2-}]_{eq} = C_{lim} = 10^{-3}$ mol.L^{-1}

et $E_2(pH_B) = E_3(pH_B) = -0,23 - 0,075 \times (10,3 - 6,4) = -0,52$ V

=> $E_3(pH) = E_3° + 0,015 \times \log\left(\frac{C_{lim}}{C°}\right) - 0,09\ pH = b - 0,09\ pH$ pour pH > pKa_2 = 10,3



Les espèces considérées au départ sont $WO_{3\,(s)}$ et $WO_{2\,(s)}$

W n'a pas le même n.o. (n.o.(W) = +VI dans $WO_{3\,(s)}$ et n.o.(W) = +IV dans $WO_{2\,(s)}$), donc il s'agit d'un couple oxydant/réducteur :

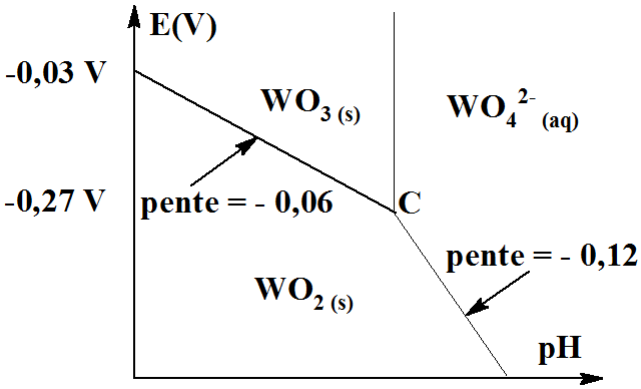
$WO_{3\,(s)}/WO_{2\,(s)}$: $WO_{3\,(s)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} + 2\ e^- = WO_{2\,(s)} + 3\ H_2O$ $E_4° = -0,03$ V

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

Pour pH > pH_{pr} = 4,0, il faut changer de couple :

$WO_4^{2-}{}_{(aq)}/WO_{2\,(s)}$: $WO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4\ H_3O^+_{(aq)} + 2\ e^- = WO_{2\,(s)} + 6\ H_2O$ $E_5° = ?$

$$E_5 = E_5° + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[WO_4^{2-}]}{C°}\times h^4\right) = E_5° + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[WO_4^{2-}]}{C°}\right) - 0,12\ pH$$

à la frontière $[WO_4^{2-}]_{eq} = C_{lim} = 10^{-6}$ mol.L^{-1} et $E_5(pH_C) = E_4(pH_C) = -0,03 - 0,06 \times 4,0 = -0,27$ V

=> $E_5(pH) = E_5° + 0,03 \times \log\left(\frac{C_{lim}}{C°}\right) - 0,12\ pH = c - 0,12\ pH$ pour pH > pH_{pr} = 4,0