

NOTATIONS :

I – LECTURE ET CONSTRUCTION DE DIAGRAMMES

A – OBJECTIFS ET RAPPELS

DEFINTION : Un diagramme potentiel-pH d'un élément est une représentation des zones de stabilité des espèces de cet élément en solution aqueuse, en fonction du pH en abscisse et du potentiel de solution E en ordonnée.

On retrouve toutes les notions déjà introduites dans les diagrammes des chapitres précédents, à savoir :

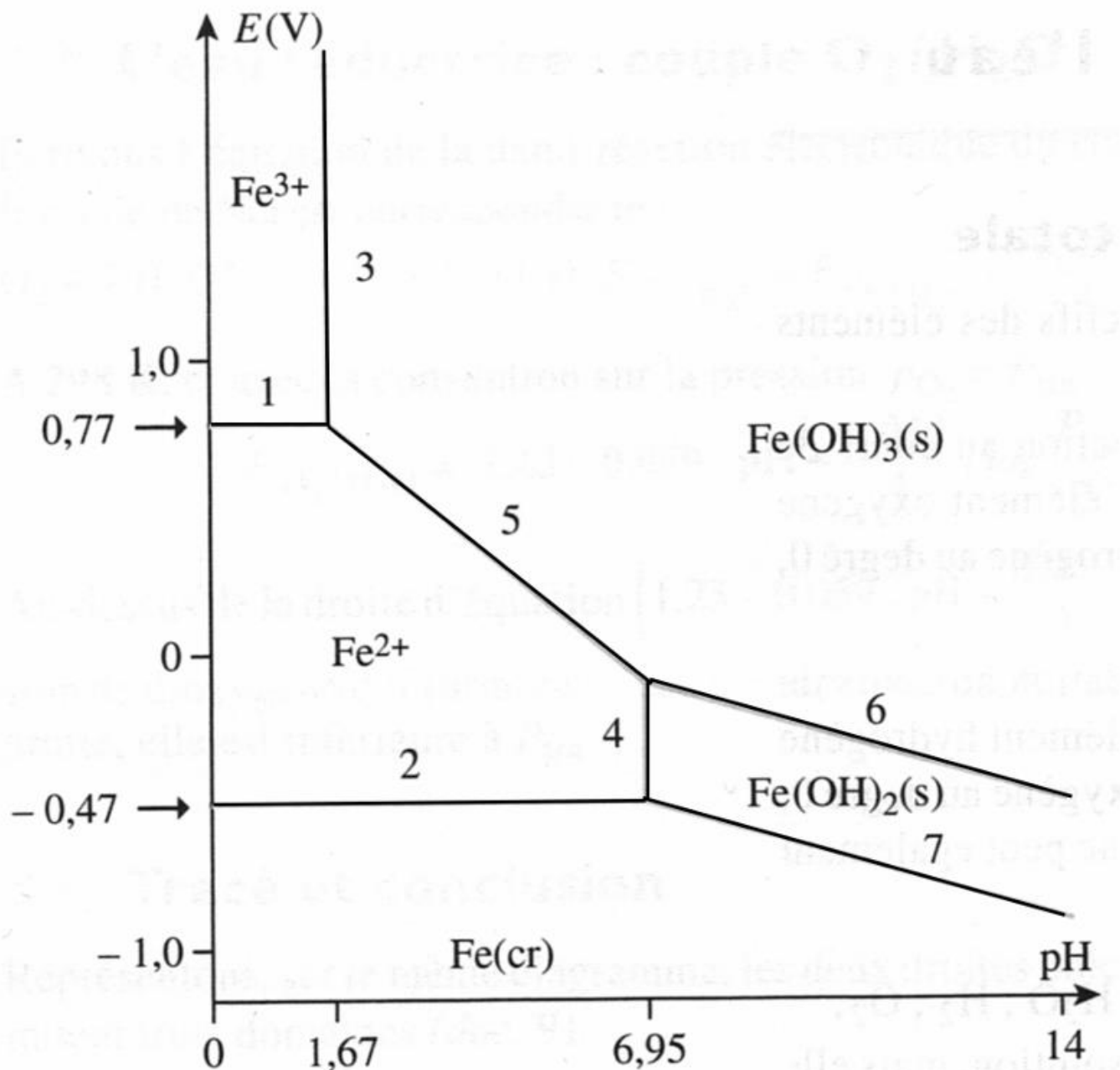
- Nature des frontières : frontière de prédominance entre deux solutés ; frontière d'existence si au moins une espèce du couple est un corps condensé pur ;
- Nécessité de définir pour le diagramme une concentration de tracé, qui est la concentration totale de cet élément lorsqu'il est intégralement dissous ;

Si le diagramme est utilisé pour travailler dans une solution aqueuse courante du laboratoire, on choisit C usuellement de l'ordre de 0,1 ou 0,01 mol/L. Si on travaille dans le domaine de la corrosion, les concentrations sont généralement prises plus faibles (10^{-6} mol/L), car il s'agit d'oxydation dans de grands volumes d'eau, ou des volumes renouvelés, si bien que la concentration en élément dissous reste généralement très faible.

B – L'EXEMPLE DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER

Objectifs principaux de cette partie :

- Retrouver les équations théoriques des frontières, et notamment les « pentes » ;
- Retrouver les valeurs des constantes thermodynamiques des différents couples (E° , K_a , K_s) à partir du diagramme.



Concentration de trace : $C_{tra} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

METHODE :

1. Faire un tableau « organisationnel » recensant toutes les espèces à considérer. On détermine pour cela tout d'abord les nombres d'oxydation de toutes les espèces et on place les espèces par n.o. croissant dans chaque ligne... et lorsqu'il y a plusieurs espèces de même n.o. dans une ligne, on les organise dans l'ordre de stabilité par pH croissant de gauche à droite...

2. Déterminer pour chaque frontière (numérotées de 1 à 7) :
- s'il s'agit d'une frontière d'existence ou de prédominance
 - quelle est la nature du couple mis en jeu : est-ce un couple d'oxydoréduction ? Sinon, de quel type de couple s'agit-il, quelle constante thermodynamique lui est associée ?
 - L'équation de la frontière

1 – FRONTIERES VERTICALES

À retenir : Une frontière verticale correspond à un couple entre espèces de n.o. identiques (ce n'est pas un couple Ox/Red), échangeant la particule H ou la particule HO (couple acide-base ou de précipitation avec l'anion HO).

2 – FRONTIERES HORIZONTALES

À retenir : Une frontière horizontale correspond à un couple Ox/Red ne faisant apparaître ni H ni HO dans sa demi-équation électronique.

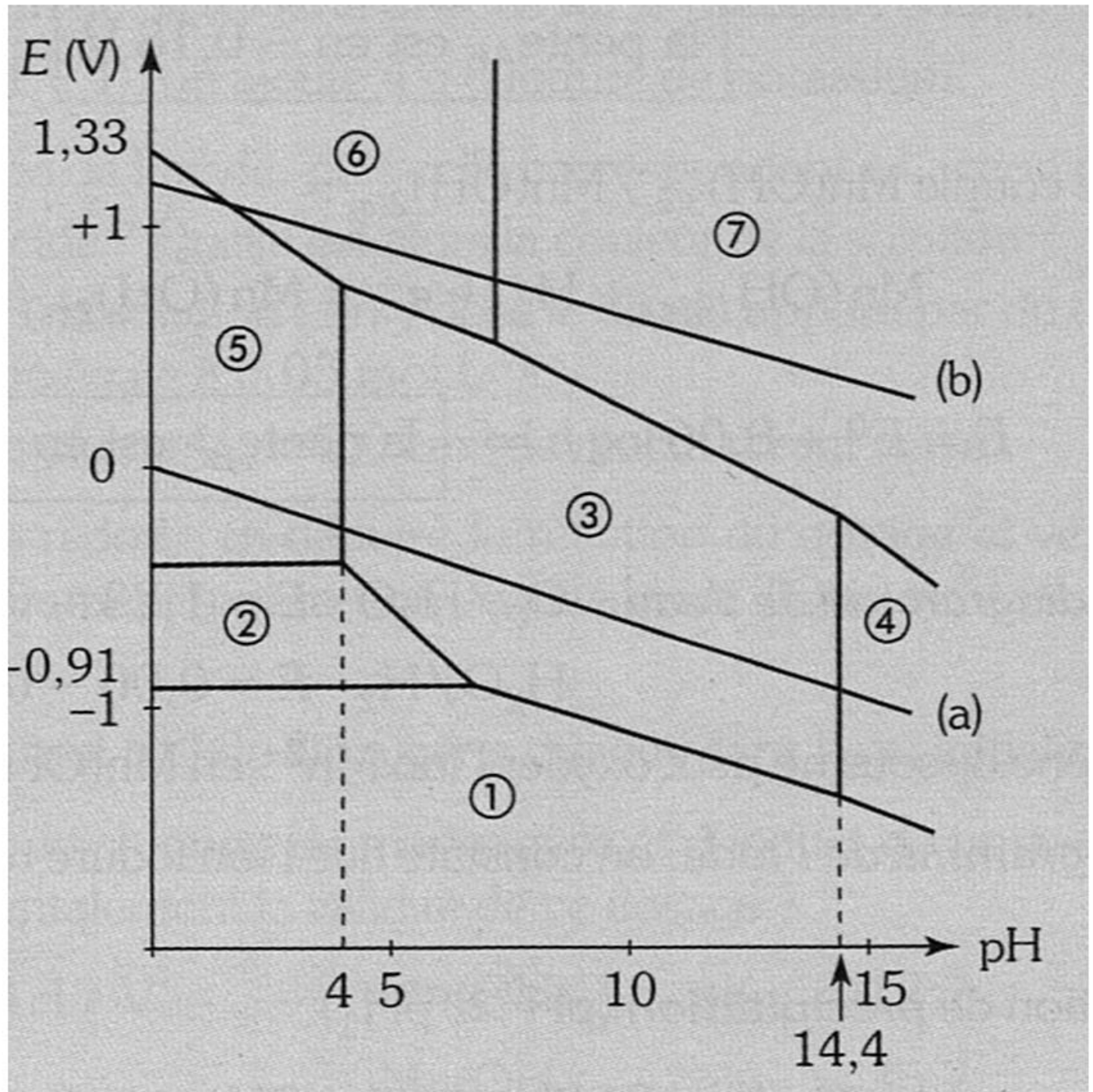
3 – FRONTIERES OBLIQUES

Ici, l'équation de la frontière est de la forme $E = a \times \text{pH} + b$, avec $a \neq 0$. Elle découle donc d'une loi de Nernst (c'est un couple Ox/Red), dans laquelle la concentration de H intervient... D'où :

À retenir : Une frontière oblique correspond à un couple Ox/Red où apparaît H ou bien HO dans la demi-équation électronique.

C – DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU CHROME, ATTRIBUTION DES DOMAINES

Objectif principal de cette partie : attribuer les domaines. C'est-à-dire retrouver à quelle espèce, dans une liste fournie, correspond chaque domaine de stabilité.



Espèces du chrome à considérer :

Solutés : Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Solides : Cr , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Remarque : les droites (a) et (b) correspondent aux frontières de stabilité de l'eau. Ne pas les prendre en considération pour l'instant... Nous y reviendrons dans le paragraphe II.

METHODE :

1. Tableau organisationnel

Pour des n.o. identiques, comment savoir quelle espèce est à gauche et quelle espèce est à droite ? Écrire l'équation d'échange de H^+ ou de HO^- et en déduire quelle espèce est le donneur et quelle espèce est l'accepteur (cela revient à faire un diagramme de prédominance A/B).

À partir du tableau organisationnel, il est généralement très simple d'attribuer les domaines :

Les espèces de n.o. le plus élevé sont nécessairement « tout en haut » et celles de n.o. le plus bas « tout en bas ».

Entre les deux, on attribue les domaines en appliquant ce que l'on a dit précédemment sur le caractère vertical, horizontal, ou oblique des frontières.

Remarque : il peut arriver que le nombre d'espèces données dans l'énoncé soit supérieur au nombre de domaines disponibles ! Cela signifie que certaines espèces ne figurent pas dans le diagramme car elles ne sont jamais les plus stables ! Nous avons déjà rencontré des situations de ce type, dans le cas d'espèces ayant tendance à la dismutation... (exemple de Cu^+ dans le chapitre 1... et dans le paragraphe suivant).

D – DIAGRAMME DU CUIVRE

Objectif principal de cette partie : tracer un diagramme complet ! A faire sur la page blanche p.8

Données

On dispose des données suivantes :

$$E^{\circ}_1 = +0,52 \text{ V pour le couple } Cu^+/Cu$$

$$E^{\circ}_2 = +0,16 \text{ V pour le couple } Cu^{2+}/Cu^+$$

$$pK_{s1} = 30,0 \text{ pour le précipité } Cu_2O$$

$$(K_{s1} \text{ constante d'équilibre de } Cu_2O + H_2O = 2Cu^+ + 2HO^-)$$

$$pK_{s2} = 20,0 \text{ pour le précipité } Cu(OH)_2$$

On doit également choisir une concentration de tracé. On prend, par exemple,

$$C_{tra} = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

1. Tableau organisationnel

2. Détermination des frontières

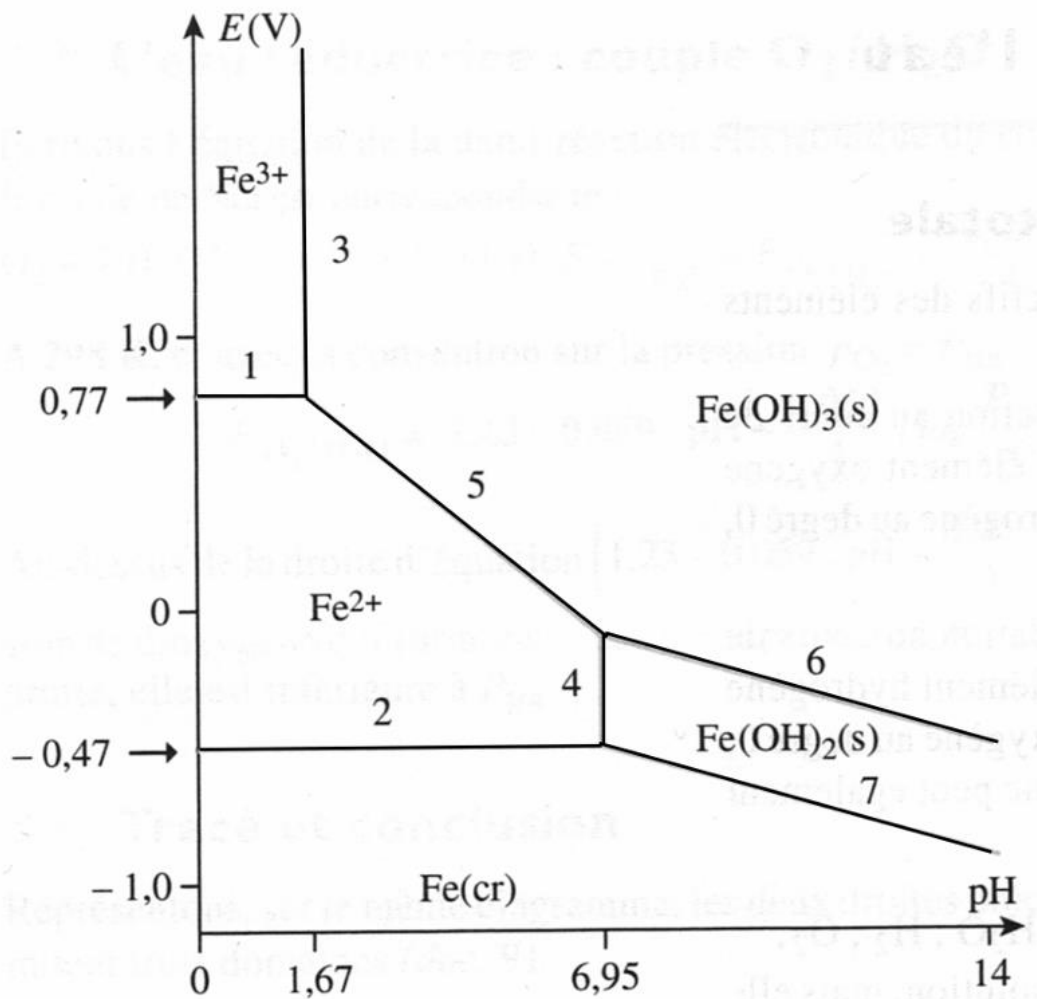
- Frontière en milieu acide
- Frontières en milieu basique
- Frontières verticales

Diagramme de stabilité du cuivre en solution aqueuse pour $C_{\text{tracé}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

II – PREVISIONS DE TRANSFORMATIONS A PARTIR DES DIAGRAMMES

A – MEDIAMUTATION ET DISMUTATION

« Dans 1 litre d'une solution tampon à pH = 10,0, on introduit une spatule d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (0,10 mol) et une spatule de fer en poudre (0,10 mol). Décrire l'état final prévisible. »

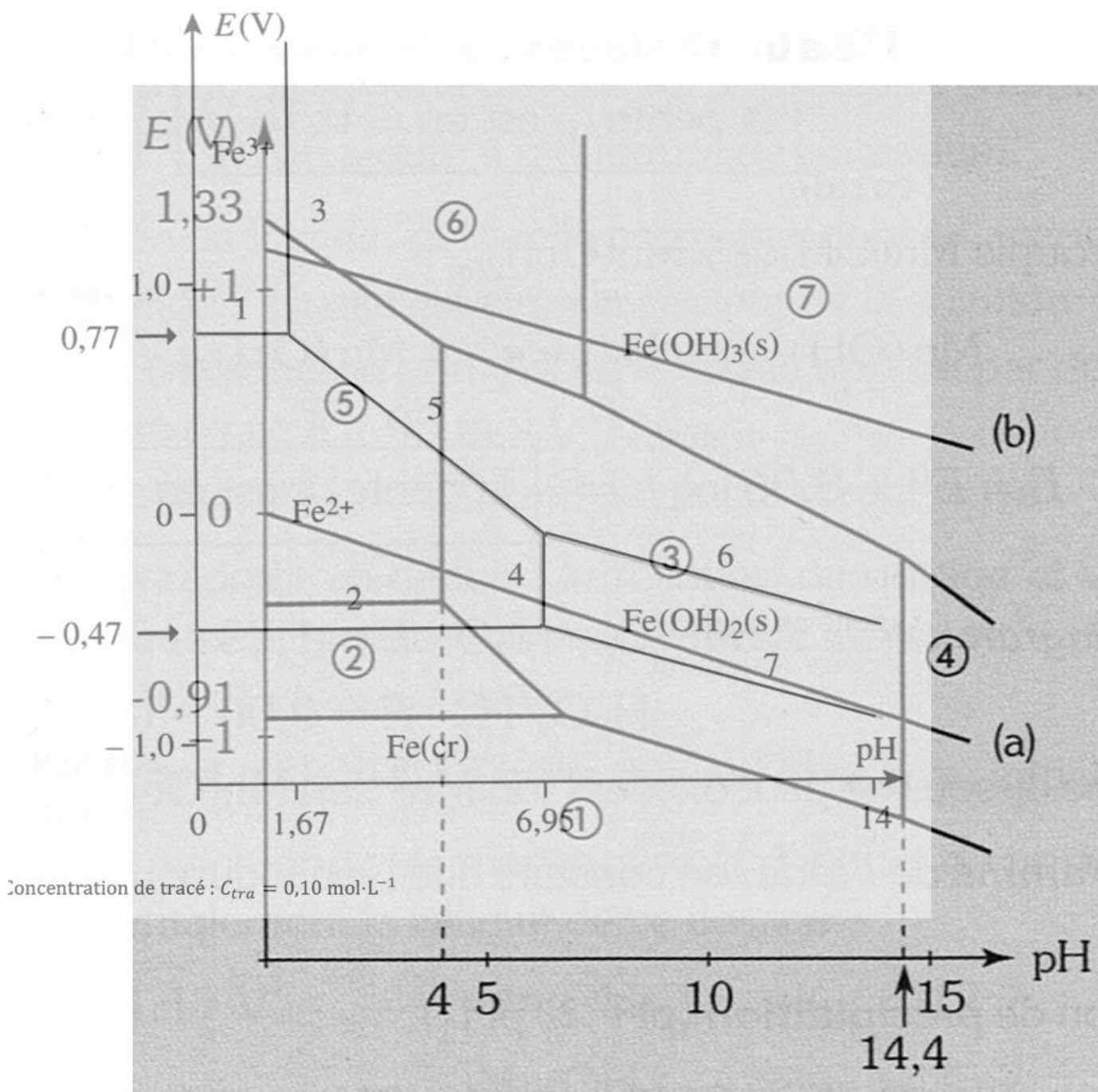


Concentration de tracé : $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour vous entraîner, étudier les exemples 2 à 5 de M. Cortot sur le même modèle. Ce sont des exemples plus complexes.

B – SUPERPOSITION DE DIAGRAMMES

« Dans 1 litre d'une solution tampon à pH = 3,0, on introduit des ions Fe^{2+} (0,10 mol) et des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0,10 mol). Décrire l'état final prévisible. »



C – DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'EAU

1 – TRACE DU DIAGRAMME

Remarque : Ultra-classique, à savoir absolument refaire.

2 – APPLICATION

Suivant la valeur du pH, déterminer quelles espèces du chrome sont instables dans l'eau, et déterminer la réaction qui devrait se produire lorsque ces espèces se retrouvent dans l'eau.

