

I Principe

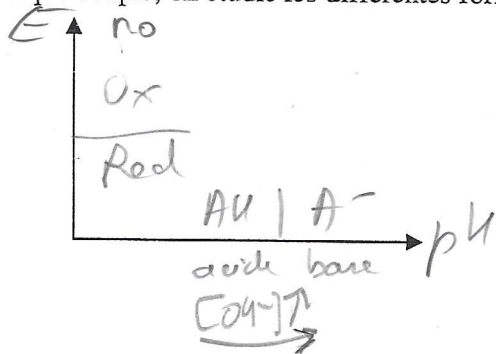
Ox/Red



Le but est de trouver les domaines de prédominance ou d'existence d'un même élément en solution aqueuse. On trace le potentiel en ordonné et le pH en abscisse. On se place à T = 25°C.

1.) Construction

- On étudie les couples redox séparément dans l'ordre des nombres d'oxydation croissants.
- Pour chaque couple, on étudie les différentes formes acido-basiques selon les pH croissants.



Remarque : Si une même espèce a deux domaines de prédominance disjoints, il y aura dismutation. Il faut faire disparaître cette espèce et calculer la nouvelle frontière.

2.) Conventions

Conditions standard

$a_{solide} = 1$ $a_{solvant} = 1$ $P_{gaz} = P^{\circ} = 1,00 \text{ bar } (= 10^5 \text{ Pa})$

Convention aux frontières

Entre une forme dissoute en solution et une forme solide, à la frontière correspondant à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute a pour concentration c_T fixée, dite "de tracé".

On choisit une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (ou autre valeur donnée dans l'énoncé)

II Tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau

$E^{\circ}(H^+/H_2) = 0V$

$E^{\circ}(O_2/H_2O) = 1.23V.$

- 1) H₂O oxydant
- 2) H₂O réducteur
- 3) Diagramme potentiel-pH

III Tracé du diagramme potentiel-pH du fer

On choisit une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les espèces étudiées sont le fer métal Fe_(s), Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)_{2(s)} et Fe(OH)_{3(s)}.

$E^{\circ}_1(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^{\circ}_2(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$

$pK_{s1}(Fe(OH)_2(s)) = 15$ $pK_{s2}(Fe(OH)_3(s)) = 37$

- 1) Etude préliminaire
- 2) Mise en équation
- 3) Utilisation du diagramme

IV Lecture de diagramme. Exemple du diagramme potentiel-pH du zinc

On choisit une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les espèces étudiées sont Zn(s), Zn²⁺ de potentiel standard $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn)$ à trouver, Zn(OH)_{2(s)} de pK_S à trouver et Zn(OH)₄²⁻ de constante de formation logβ₄ à trouver.

- 1) Etude préliminaire
- 2) Détermination des constantes
- 3) Vérification des pentes
- 4) Utilisation du diagramme

16/01

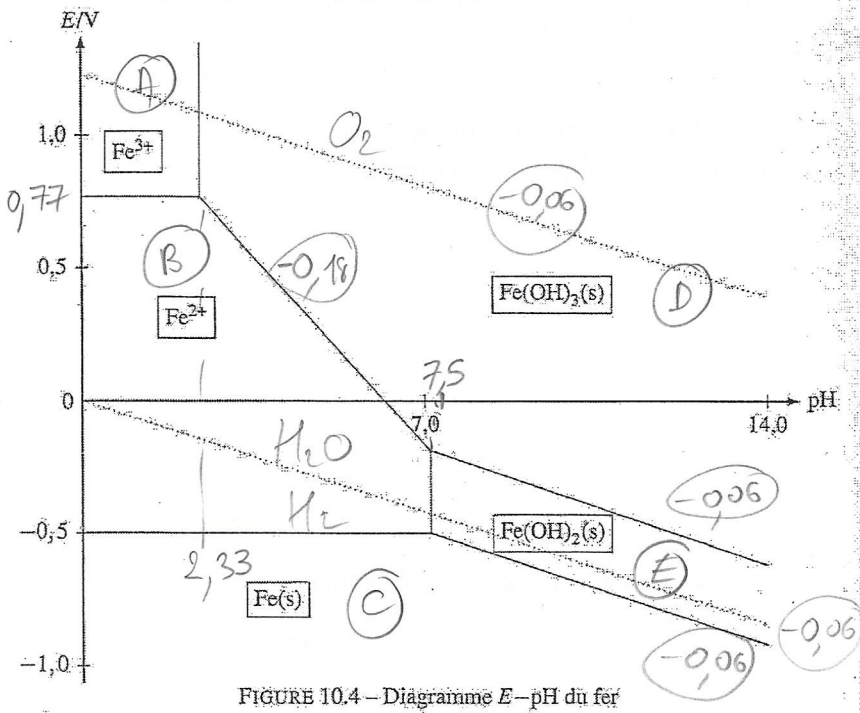


FIGURE 10.4 - Diagramme E-pH du fer

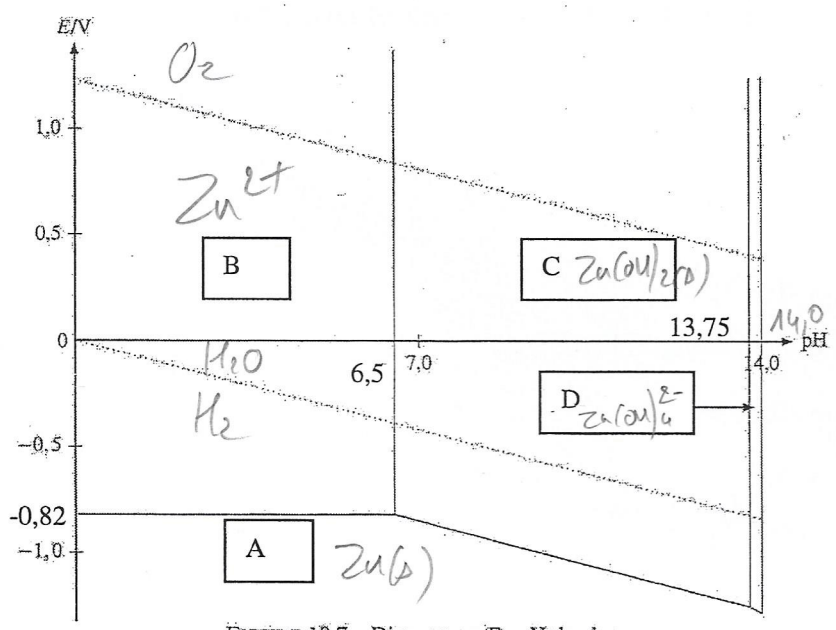


FIGURE 10.7 - Diagramme E-pH du zinc

II. Diagramme de l'eau d'115

1) H₂O oxydant $H^+/H_2O/H_2O/H_2(g)$ ou $H_3O^+/H_2(g)$
 $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$ ($2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$)
 $2H_3O^+ + 2e^- = H_2(g) + 2H_2O$ $E_1 = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$
 On fixe $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ $E_1 = E^0_{H^+/H_2} - 0,06 \text{ pH}$
 $E^0_{H^+/H_2} = 0 \Rightarrow \boxed{E = -0,06 \text{ pH}}$ Droite de pente $-0,06$

2) H₂O réducteur $O_2(g)/H_2O(l)$
 $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O(l)$
 $O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- = 6H_2O(l)$ ($O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$)
 $E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{4} \log (P_{O_2} [H_3O^+]^4)$ [$P_{O_2} = 1 \text{ bar}$]
 $E = E^0_{O_2/H_2O} - 0,06 \text{ pH}$ $\boxed{E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}}$

