

Exercices : 25 - Diagrammes E-pH

A. Lecture et utilisation

1. Diagramme de l'élément Cadmium

Le diagramme potentiel-pH de la figure 1 est celui du Cadmium pour une concentration totale de Cadmium dissous égale à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette concentration de tracé a été affectée à toutes les espèces dissoutes, on n'a pas pratiqué l'équirépartition.

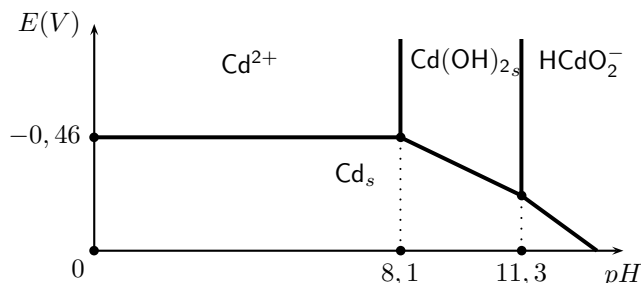


FIG. 1 – Diagramme Potentiel - pH du Cadmium

1. Que peut-on en déduire (quantitativement!) ?
2. On appelle s la solubilité de l'hydroxyde de Cadmium (II) dans une solution de pH donné et $ps = -\log(s)$. Tracer la courbe donnant ps en fonction de pH . Quelle est la solubilité s' de l'hydroxyde de Cadmium (II) dans l'eau pure ?
3. On introduit du Cadmium métallique dans de l'eau pure. Que se passera-t-il? La réaction est très lente pour un pH compris entre 8 et 11. Proposer une explication.

Réponses : $E_1^\circ = -0,40 \text{ V}$, $K_s = 10^{-13,8}$, $K' = \frac{[\text{HCdO}_2^-]}{[\text{HO}^-]} = 5$, $s = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \frac{K'K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, $ps_1 = 2pH - 14,2$ et $ps_2 = 13,3 - pH$, $s' = (\frac{K_s}{4})^{1/3} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, oxydation très lente car passivation.

2. Diagramme de l'élément Chlore

On indique sur la figure 2 l'aspect du diagramme potentiel-pH du chlore à 25°C pour des concentrations en espèces dissoutes toutes égales à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cl_2 désigne ici le dichlore dissous.

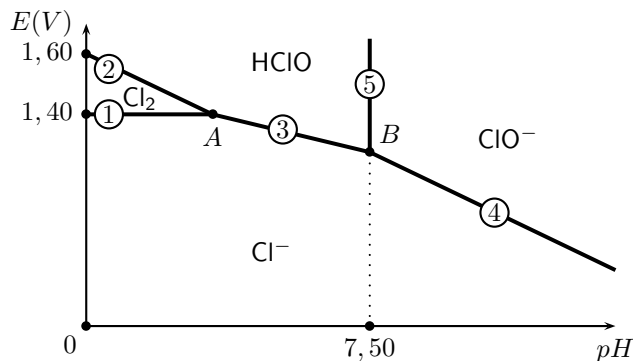


FIG. 2 – Diagramme Potentiel - pH du Chlore

1. Déterminer les coordonnées des points A et B et la pente de la droite (4).
2. Dans un litre de soude à $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute progressivement du dichlore sans variation du volume. Montrer que le dichlore disparaît, le pH diminuant progressivement, au cours de deux phases consécutives pour lesquelles on précisera le domaine de variation du pH , le nombre x de moles de dichlore ajoutées en début et en fin de phase, et la nature de la réaction prépondérante.

B. Construction

3. Diagramme du Mercure

Établir le diagramme $E - pH$ des nombres d'oxydation 0, (I) et (II) du mercure en prenant pour toutes les espèces dissoutes une concentration de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ne pratiquera pas ici l'équirépartition.

On donne : $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{\text{liquide}}$: $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$; $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$: $E_2^\circ = 0,91 \text{ V}$ et $\text{Hg}(\text{OH})_{2\text{solide}}$: $pK_s = 26$.

4. Diagramme simplifié de l'Azote

On cherche à établir le diagramme $E - pH$ de l'azote relatif aux nombre d'oxydation (II), (III) et (V) en prenant une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour toutes les espèces dissoutes et une pression de 1 bar pour les corps à l'état gazeux. On donne :

Couple	(1) $\text{HNO}_2/\text{NO}_{\text{gaz}}$	(2) $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{\text{gaz}}$	(3) $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$
E° en V	0,99	0,96	0,94

Pour le couple (4) $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$: $pK_A = 3,3$.

1. Donner les expressions de $E = f(pH)$ pour les trois couples proposés dans les conditions de l'énoncé pour $pH < 3,3$. Que dire de HNO_2 ?
2. Quelle est la courbe représentative pour $pH < 3,3$?
3. Au-delà de $pH = 3,3$, étudier les couples (5) $\text{NO}_2^-/\text{NO}_{\text{gaz}}$ et (6) $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$.
4. Montrer que NO_2^- n'existe qu'au-delà de $pH = 5,8$.
5. Tracer le diagramme $E - pH$.

Réponses : $E_1 = 0,99 - 0,06pH$, $E_2 = 0,96 - 0,08pH$, $E_3 = 0,94 - 0,09pH$, $E_1 > E_3$ dismutation ; $E_2 = 0,96 - 0,08pH$; $E_5^\circ = E_1^\circ + 0,06pK_A = 1,19 \text{ V}$, $E_5 = 1,19 - 0,12pH$, $E_6 = 0,85 - 0,06pH$; $pH = 5,8$ intersection de E_2, E_5, E_6 ; « fourche ».

5. Diagramme de l'uranium

Le diagramme de l'uranium sera établi pour une concentration de toutes les espèces dissoutes égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On prendra en compte les espèces apparaissant dans les tableaux ci-dessous :

	U(OH)_{3s}	U(OH)_{4s}	$\text{UO}_2(\text{OH})_{2s}$
pK_s	18,5	49	24
	U^{3+}/U	$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$	$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$
E° (V)	-1,80	-0,61	0,33

1. Déterminer le degré d'oxydation de l'uranium pour les espèces UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2s}$.
2. Déterminer les équations des frontières dans lesquelles sont engagées ces deux espèces.
3. Montrer que l'uranium au degré d'oxydation *III* n'est pas stable à partir d'un certain pH que l'on calculera.
4. Calculer le potentiel rédox du couple U^{4+}/U .
5. Déterminer l'équation de la frontière entre les espèces de degrés *IV* et 0.
6. Tracer le diagramme complet de l'uranium.
7. Superposer le diagramme de l'eau. Que peut-on en déduire ?

Réponses : VI , $E_{6-4} = 0,33 - 0,12pH$ jusqu'à $pH = 1,75$ puis $E_{6-4} = 0,12 \text{ V}$ jusqu'à $pH = 2$ et $E_{6-4} = 0,24 - 0,06pH$, $E_{4-3} = -0,61 \text{ V}$ jusqu'à $pH = 1,75$ puis $E_{4-3} = -0,19 - 0,24pH$ intersection avec $E_{3-0} = -1,80 \text{ V}$ à $pH = 6,70$: au-delà de ce pH U^{3+} se dismute, $E^\circ = \frac{-0,61 - 3 \times 1,80}{4} = -1,50 \text{ V}$, $E_{4-0} = -1,40 - 0,06pH$, l'eau oxyde l'uranium.

C. Oxydoréduction générale

6. Détermination d'un potentiel standard

Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe .
On donne : $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ pour Fe^{2+}/Fe .

Réponses : $\Delta_r G_1^\circ = -FE_1^\circ$, $\Delta_r G_2^\circ = -FE_2^\circ$, $\Delta_r G^\circ = -3FE^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$, $E^\circ = -0,04 \text{ V}$.

7. Pile à combustible

On réalise la pile à combustible représentée par :



la pression partielle des gaz restant fixée à 1 bar. La force électromotrice normale de cette pile vaut $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ à 25°C ; elle dépend légèrement de la température avec, dans le domaine $20^\circ \text{C} < t < 30^\circ \text{C}$:

$$\frac{\partial E^\circ}{\partial t} = -840 \mu \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

1. Quelle est la réaction chimique qui a lieu lorsque la pile fonctionne ?

2. Quelle est la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 25 °C?
3. Évaluer pour cette même réaction et toujours à 25 °C les valeurs de $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$.

8. Potentiel standard apparent

Le potentiel standard apparent d'un couple est le potentiel de ce couple quand toutes les activités des participants sont égales à l'unité, à l'exception de celle des ions H^+ ou H_3O^+ .

À 298 K, on a Mg^{2+}/Mg : $E_1^\circ = -2,37$ V et $pK_S = 11$ pour l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

1. Déterminer le potentiel standard du couple hydroxyde de magnésium/magnésium.
2. En déduire le potentiel apparent du couple $Mg(II)/Mg(0)$ en fonction du pH . Tracer la courbe correspondante.
3. On considère le couple S/H_2S dont le potentiel standard est égal à $E_2^\circ = 0,14$ V. Les constantes d'acidité de H_2S correspondent aux pK_A suivants : 7,0 et 13,8. Déterminer les intervalles de pH correspondant aux domaines de prédominance des diverses formes du soufre au degré d'oxydation ($-II$).
4. Écrire la formule de Nernst pour le couple S/H_2S et en déduire les potentiels standard des couples S/HS^- et S/S^{2-} .
5. En déduire l'expression du potentiel standard apparent du couple $S(0)/S(-II)$ en fonction du pH . Tracer la courbe correspondante.