

Les diagrammes potentiel-pH

I. CONSTRUCTIONS ET STABILITÉS DANS L'EAU

1° DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU ZINC

1. Tracer le diagramme potentiel-pH du zinc pour $c_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, et y superposer le diagramme de l'eau.

Données : $\text{Zn(OH)}_2 : \text{pK}_S = 17$
 $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V.}$ $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V.}$



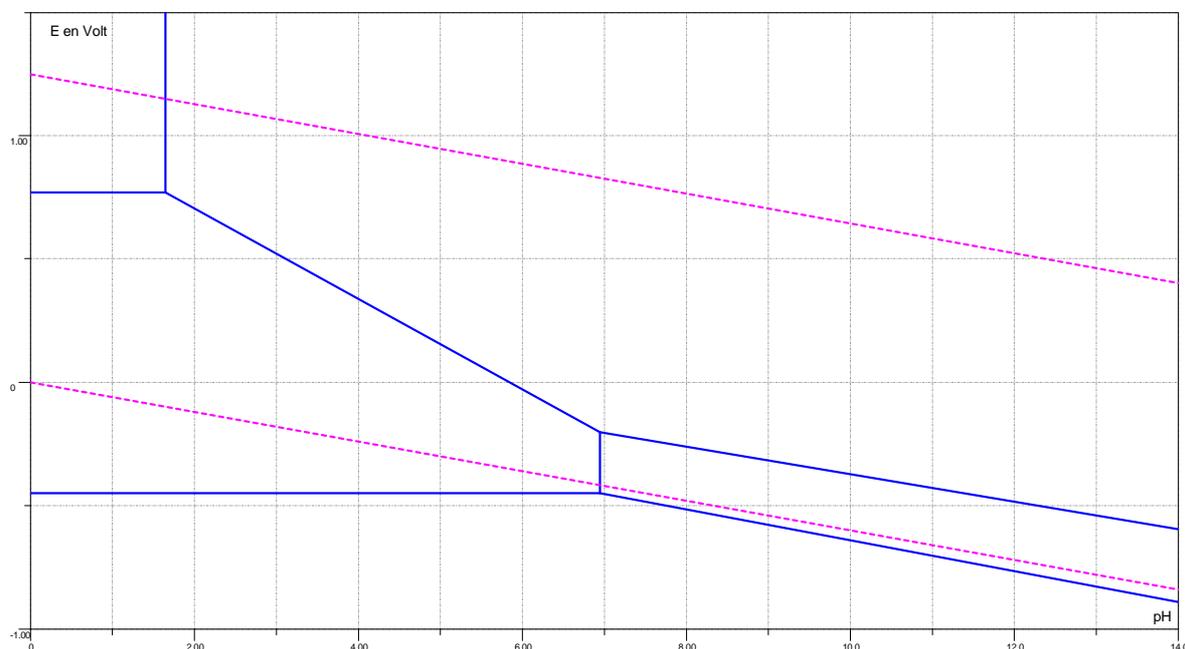
$$\text{RT.Ln}(10)/F = 0,06 \text{ V}$$

2. Interprétation :

On admet qu'un métal en contact avec de l'eau subit le phénomène de *corrosion* (ou oxydation en ions) si la concentration du métal qui passe en solution est au moins égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Par ailleurs, pour beaucoup de métaux (dont le zinc), l'hydroxyde métallique (ici Zn(OH)_2) est imperméable à l'eau. L'apparition d'une telle couche d'hydroxyde sur le métal permet donc de protéger ce métal des effets de la corrosion ; on dit que le métal est *passivé*.

Montrer que le zinc subit, au contact de l'eau à différents pH, soit le phénomène de corrosion, soit le phénomène de passivation. Préciser les domaines de pH correspondants.

2° DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER



On fournit le diagramme potentiel-pH de l'élément fer, en considérant les espèces suivantes : Fe, Fe^{2+} , Fe(OH)_2 , Fe^{3+} , Fe(OH)_3 . On prendra $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le diagramme potentiel-pH de l'eau a été superposé en prenant $P_{\text{gaz}} = 1 \text{ bar}$.

Données : $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ $\text{pK}_S(\text{Fe(OH)}_2) = 15$
 $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ $\text{pK}_S(\text{Fe(OH)}_3) = 38$
 $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V.}$

Que concluez-vous quant à la stabilité du fer métallique en présence d'eau ?

3° DIAGRAMME POTENTIEL-PH DES SYSTÈMES DE N(V), N(III) ET N(II)

Tracer, à l'aide des données fournies ci-dessous, le diagramme potentiel-pH de l'azote pris aux états d'oxydation V, III et II, en prenant $c_0 = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ et $P(\text{NO}) = 0,1 \text{ bar}$.

Conclusion sur la stabilité de HNO_2 en solution aqueuse ?

Données : $\text{HNO}_2 / \text{NO}(\text{g}) : E^\circ_1 = 1,00 \text{ V}$ $\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2 : E^\circ_2 = 0,94 \text{ V}$
 $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^- : \text{pK}_A = 3,3.$ $\text{RT.Ln}(10)/F = 0,06 \text{ V}$

II. CONSTRUCTIONS ET UTILISATIONS

1° DISSOLUTION DE $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ PAR LES IONS IODURE

1. Tracer par continuité le diagramme potentiel standard apparent - pH des systèmes de l'iode.
2. Dans quelles conditions de pH doit-on se placer pour qu'un précipité d'iodate de baryum soit éventuellement dissous par un ajout d'iodure de potassium (ion iodate : IO_3^-) ?
3. Quelle quantité en moles d'iodure de potassium doit-on ajouter à un litre d'eau à $\text{pH} = 3$ constant pour dissoudre 10^{-1} mole de précipité $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ qu'on y avait mis précédemment en suspension ?

Données : $\text{HIO}_3 / \text{IO}_3^- : \text{pK}_A = 1,0$ $\text{I}_2 / \text{I}^- : E^\circ_2 = 0,62 \text{ V}$
 $\text{HIO}_3 / \text{I}_2 : E^\circ_1 = 1,20 \text{ V}$ $\text{RT.Ln}(10)/F = 0,06 \text{ V}$
 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 : \text{pK}_S = 8,8$

2° DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU BROME

On connaît principalement quatre états d'oxydation du brome : les états $\text{Br}(-\text{I})$, $\text{Br}(0)$, $\text{Br}(\text{I})$ et $\text{Br}(\text{V})$ à propos desquels on donne les renseignements suivants :

Données :

Système	Br_2/Br^-	HBrO/Br_2	$\text{HBrO}_3/\text{Br}_2$
E° (V)	1,10	1,60	1,50
$\text{HBrO}_3/\text{BrO}_3^-$	$\text{pK}_{A1} = 0,7$	HBrO/BrO^-	$\text{pK}_{A2} = 8,6$

1. Calculer le potentiel standard E° du couple $\text{HBrO}_3/\text{HBrO}$.
2. On donne les potentiels standard apparents des systèmes $\text{Br}(\text{I})/\text{Br}(0)$ et $\text{Br}(\text{V})/\text{Br}(\text{I})$ en fonction du pH. En déduire ce qui arrive à $\text{Br}(\text{I})$ en solution aqueuse, suivant le pH. Écrire, selon le pH, les équations des réactions chimiques faisant intervenir le $\text{Br}(\text{I})$.

$$E^\circ_{\text{app}} (\text{I}/0) = 1,60 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E^\circ_{\text{app}} (\text{V}/\text{I}) = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

3. Pour des raisons cinétiques, on est en fait tenu de n'envisager, en solution, que les systèmes $\text{Br}(\text{I})/\text{Br}(0)$ et $\text{Br}(0)/\text{Br}(-\text{I})$. Le diagramme potentiel standard apparent-pH des systèmes du brome est fourni ci-après.

On met en solution, dans un litre d'eau tamponnée à $\text{pH} = 8$, $0,1$ mole de dibrome Br_2 . Calculer les concentrations des espèces présentes à l'équilibre ainsi que le potentiel pris par une électrode de platine plongée dans la solution, par rapport à l'E.N.H.

On prendra $\text{Ln}(10).RT/F = 0,06 \text{ V}$.

3° DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU MERCURE

Le diagramme potentiel-pH des systèmes du mercure a été tracé pour une concentration en espèce dissoute égale à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

On met, dans un litre d'eau, à pH imposé égal à 4,0 à l'aide d'une solution tampon adéquate, 5.10^{-3} mole de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ supposé totalement dissocié. Que se passe-t-il ?

Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre.

On donne le potentiel standard des systèmes du mercure :

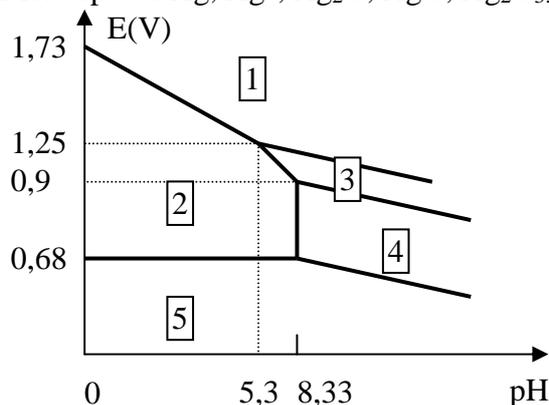


Le produit de solubilité de l'oxyde mercurique HgO vaut $K_s = 4.10^{-26}$.

HgO est l'écriture déshydratée de Hg(OH)₂.

4° DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'ARGENT

On étudie le diagramme pour les espèces Ag, Ag⁺, Ag₂O, AgO, Ag₂O₃.



Mis à part l'ion Ag⁺, ce sont tous des solides non miscibles. La convention de tracé pour les limites est $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Déterminer le potentiel standard de Ag⁺/Ag.
- Déterminer le pK_s de Ag₂O, défini par la réaction $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{sol}} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^-$.
- Déterminer le potentiel standard du couple AgO/Ag₂O.
- Déterminer le potentiel standard du couple Ag₂O₃/AgO.
- Déterminer les pentes entre les domaines (1) et (2) et entre (2) et (3).
- L'argent métallique est-il stable dans l'eau désaérée (c'est à dire sans O₂) ?

5° INFLUENCE DE LA COMPLEXATION SUR LE COUPLE CO³⁺ / CO²⁺

Cet exercice n'est pas à proprement parler un exercice sur les diagrammes potentiel-pH, mais la démarche et le raisonnement à utiliser sont tout à fait semblables à ceux rencontrés dans de tels exercices ...

- Calculer le potentiel normal apparent, E^o_{app}, du couple Co(III)/Co(II) dans une solution aqueuse assez concentrée d'ammoniac en fonction de p([NH₃]).
- Que se passe-t-il quand on soumet, à l'action de l'oxygène de l'air, une solution décimolaire en hexaaminocobalt (III) et en tétraaminocobalt (II) dans NH₃ 5 mol.l⁻¹. En quoi l'addition d'un excès de NH₃ bouleverse-t-il le comportement redox d'une solution décimolaire en Co²⁺ et Co³⁺ initialement à pH = 7 vis à vis de l'oxygène de l'air ?
- On fournit ci-après le diagramme E-pNH₃ pour C = 0,01 mol.L⁻¹. Compléter les domaines.

Données : $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+} : E^\circ_1 = 1,81 \text{ V}$ $\text{Co}^{2+} / \text{Co} : E^\circ_2 = -0,28 \text{ V}$ $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O} : E^\circ_3 = 1,23 \text{ V}$
 $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 : \text{pK}_A = 9,2$
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+} : \log\beta_4 = 4,6$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} : \log\beta_6 = 35,0$
 $\text{RT.Ln}(10)/F = 0,06 \text{ V}$

P = 1 bar, et l'air est composé de 20% de O₂ et 80% de N₂.

