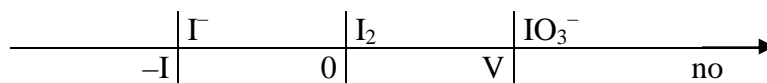


Diagrammes potentiel-pH (corrigé)

1. Diagramme E-pH de l'iode.

a) Par le diagramme de Latimer :



d'où
$$E^\circ(\text{I}_2(\text{dissous})/\Gamma) + 5 E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{dissous})) = 6 E^\circ(\text{IO}_3^-/\Gamma)$$

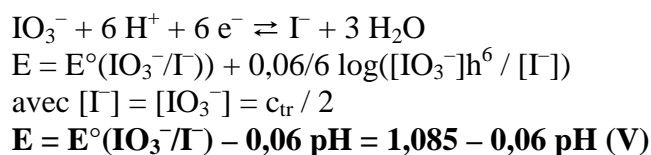
$$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{dissous})) = 1,18 \text{ V.}$$

b) Couple $\text{I}_2(\text{dissous})/\Gamma$: $\text{I}_2(\text{dissous}) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \Gamma$
 $E = E^\circ(\text{I}_2(\text{dissous})/\Gamma) + 0,06/2 \log([\text{I}_2(\text{dissous})]/[\Gamma]^2)$
 avec $2[\text{I}_2(\text{dissous})] = [\Gamma] = c_{\text{tr}} / 2$
 $E = E^\circ(\text{I}_2(\text{dissous})/\Gamma) + 0,06/2 \log(1/c_{\text{tr}}) = 0,711 \text{ V}$

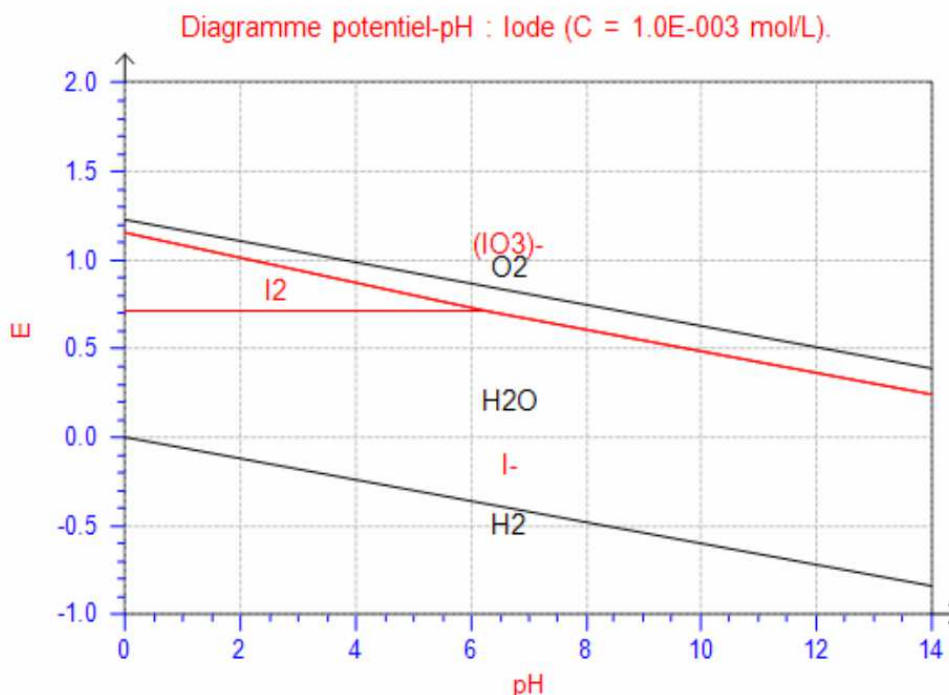
Couple $\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{dissous})$: $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 e^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{dissous}) + 6 \text{H}_2\text{O}$
 $E = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{dissous})) + 0,06/10 \log([\text{IO}_3^-]^2 h^{12}/[\text{I}_2(\text{dissous})])$
 avec $2[\text{I}_2(\text{dissous})] = [\text{IO}_3^-] = c_{\text{tr}} / 2$
 $E = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{dissous})) + 0,06/10 \log(c_{\text{tr}}) - 0,072 \text{ pH}$
 $E = 1,160 - 0,072 \text{ pH (V)}$

Les deux droites précédentes se coupent à 6,1.

Pour $\text{pH} > 6,1$: Couple IO_3^-/Γ :



D'où le diagramme :



On constate que **toutes les espèces sont stables dans l'eau.**

c) En l'absence de tout oxydant et/ou réducteur « extérieur », si $\text{pH} < 6,1$ le diode est stable et si $\text{pH} > 6,31$, il se dismute en IO_3^- et Γ .

2. Diagramme potentiel-pH du cadmium

a) Pour déterminer $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$, on lit sur le graphe $E = -0,46 \text{ V} = E^\circ + 0,06/2 \log([\text{Cd}^{2+}])$.
Soit $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$.

b) Pour la précipitation : $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2$ de constante $1/K_S$
 $K_S = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = c_{\text{tr}} \cdot K_E^2 / h^2 = 1,58 \cdot 10^{-14}$

Pour la dissolution : $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCdO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ de constante K_D
 $K_D = [\text{HCdO}_2^-] / [\text{HO}^-] = c_{\text{tr}} \cdot h / K_E = 5,01$.

c) Pour $\text{pH} < 8,1$: $\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$
 $E = E^\circ + 0,06/2 \log([\text{Cd}^{2+}]) = -0,46 \text{ V}$

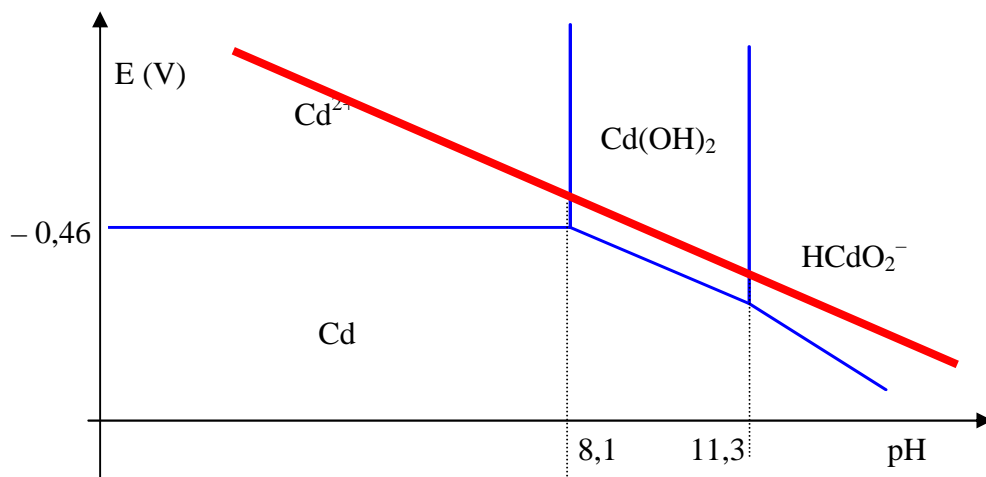
Pour $8,1 < \text{pH} < 11,3$: $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $E = A - 0,06 \text{ pH}$

On trouve A par continuité : $A = -0,46 + 0,06 \cdot 8,1 = 0,026 \text{ V}$.

Pour $\text{pH} > 11,3$: $\text{HCdO}_2^- + 3 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $E = B - 0,06 \cdot 3/2 \text{ pH} = B - 0,09 \text{ pH}$

On trouve B par continuité : $B = 0,026 - 0,06 \cdot 11,3 - 0,09 \cdot 11,3 = 0,365 \text{ V}$.

D'où les trois droites : $E = -0,46 \text{ V}$; $E = 0,026 - 0,06 \text{ pH}$ et $E = 0,365 - 0,09 \text{ pH}$.



d) Si on met du cadmium dans l'eau, le métal est oxydé par l'eau quel que soit le pH car la droite de l'eau est au-dessus du domaine de Cd.

Il se produit :

$\text{pH} < 8,1$: $\text{Cd} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2$

$8,1 < \text{pH} < 11,3$: $\text{Cd} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

$\text{pH} > 11,3$: $\text{Cd} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCdO}_2^- + \text{H}_2$

3. Diagramme E-pH de l'élément chlore

a) no = + I : A = HClO et D = ClO⁻ no = 0 : B = Cl₂ no = - I : C = Cl⁻

b) Droite (1) : $2 \text{HClO} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$E_1 = E^\circ_1 + 0,06/2 \log([\text{HClO}]^2 h^2 / [\text{Cl}_2]) = E^\circ_1 + 0,06/2 \log(c_{\text{tr}}) - 0,06 \text{ pH}$

À $\text{pH} = 0$, $E_1 = E^\circ_1 + 0,06/2 \log(c_{\text{tr}}) = 1,56$ soit $E^\circ_1 = 1,59 \text{ V}$.

rappel : à la frontière, $[\text{HClO}] = 2 \cdot [\text{Cl}_2] = c_{\text{tr}}/2$

Droite (2) : $\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$

$$E_2 = E^\circ_2 + 0,06/2 \log([\text{Cl}_2]/[\text{Cl}^-]^2) = E^\circ_2 - 0,06/2 \log(c_{tr}) \text{ soit } E^\circ_2 = \mathbf{1,39 V}.$$

Pour le couple n°3 (HClO / Cl^-), on peut utiliser un diagramme de Latimer :

$$2 E^\circ_3 = E^\circ_1 + E^\circ_2 \text{ donc } E^\circ_3 = \mathbf{1,49 V}.$$

c) La réaction $A \rightleftharpoons D$ est une réaction acido-basique : $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$.

On lit la valeur de sa constante sur la frontière soit $\mathbf{pK_A = 7,5}$.

d) Segment (1) : $2 \text{HClO} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ donc $p = -0,06 \text{ V/unité pH}$

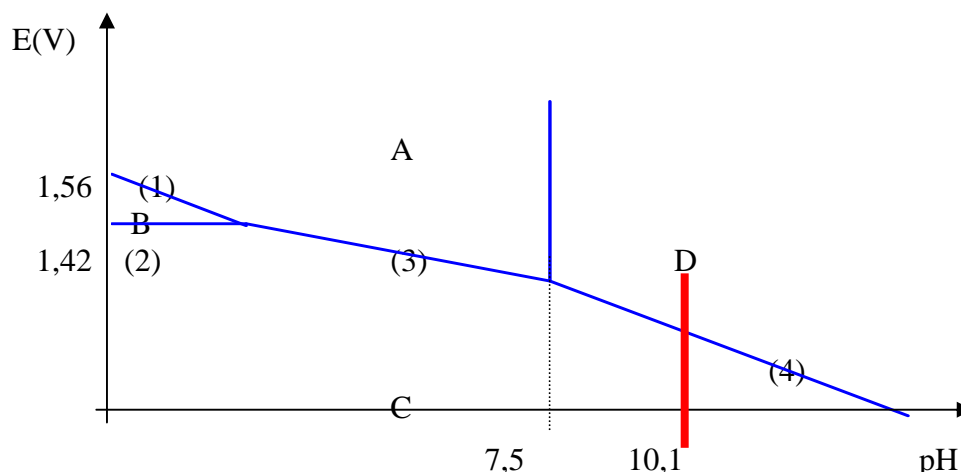
Segment (3) : $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ donc $p = -0,03 \text{ V/unité pH}$

Segment (4) : $\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ donc $p = -0,06 \text{ V/unité pH}$

Concordance OK.

e) Dismutation du dichlore : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

$$\log K = (E^\circ_2 - E^\circ_1)/0,06 = -3,7 \text{ soit } pK = 3,7 \text{ ou } \mathbf{K = 2,15 \cdot 10^{-4}}.$$



f) L'eau de Javel est un mélange, supposé équimolaire, de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium qui est une base faible.

$$[\text{ClO}^-] = C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } pOH = \frac{1}{2} (pK_B + pC) = 3,9 \text{ soit } \mathbf{pH = 10,1}.$$

On en déduit que : $\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ_4 + 0,06/2 \log([\text{ClO}^-]^2 / [\text{Cl}^-]) = E^\circ_4 - 0,06 \text{ pH}.$$

Il reste à calculer $E^\circ_4 = E^\circ_3 + 0,03 \text{ pK}_A = 1,71 \text{ V}$.

Finalement : $\mathbf{E = 1,10V}$.

Cela revient à se positionner sur le segment (4) à pH = 10,1.

Il est fortement déconseillé d'acidifier la solution car alors on se déplace le long du segment (4) dans le sens des pH décroissants puis on franchit la frontière à $\text{pH} = 7,5$, ce qui signifie que les ions hypochlorite sont transformés en HClO. On se déplace alors le long du segment (3) jusqu'à $\text{pH} = 2$. Si on continue d'acidifier il se produit une médiamutation avec formation de dichlore, gaz toxique voire mortel !

Quand on ajoute de l'eau de Javel dans une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on ajoute un oxydant fort en milieu basique donc les ions fer (II) sont oxydés en fer (III) et ceux-ci précipitent en trihydroxyde de fer.



4. Dismutation de HNO_2

- a) À $\text{pH} = 0$, $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ V} < E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 1,0 \text{ V}$ donc HNO_2 est instable par rapport à NO et NO_3^- .

La réaction s'écrit : $3 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ de constante K .
 $\log K = (E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) - E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)) / 0,06 = 2$ soit $K = 100$.

- b) Diagramme E-pH ($c_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $P(\text{NO}) = 1 \text{ bar}$).

Couple V / III :

Si $\text{pH} < 3,3$ $\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $E = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) + 0,06/2 \log([\text{NO}_3^-]h^3 / [\text{HNO}_2])$
 $E = 0,94 - 0,09 \text{ pH}$ droite (1)

Si $\text{pH} > 3,3$ $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
 $E = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) + 0,06/2 \log([\text{NO}_3^-]h^2 / [\text{NO}_2^-])$
 $E = A - 0,06 \text{ pH}$ droite (2)

On détermine A par continuité : $A - 0,06 \cdot 3,3 = 0,94 - 0,09 \cdot 3,3$ soit $A = 0,84 \text{ V}$.

Couple III / II :

Si $\text{pH} < 3,3$ $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 $E = E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) + 0,06 \log([\text{HNO}_2]h / P(\text{NO}))$
 $E = 1,00 - 0,06 \text{ pH}$ droite (3)

Si $\text{pH} > 3,3$ $\text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 $E = E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) + 0,06 \log([\text{NO}_2^-]h^2 / P(\text{NO}))$
 $E = B - 0,12 \text{ pH}$ droite (4)

On détermine B par continuité : $B - 0,12 \cdot 3,3 = 1,00 - 0,06 \cdot 3,3$ soit $B = 1,20 \text{ V}$.

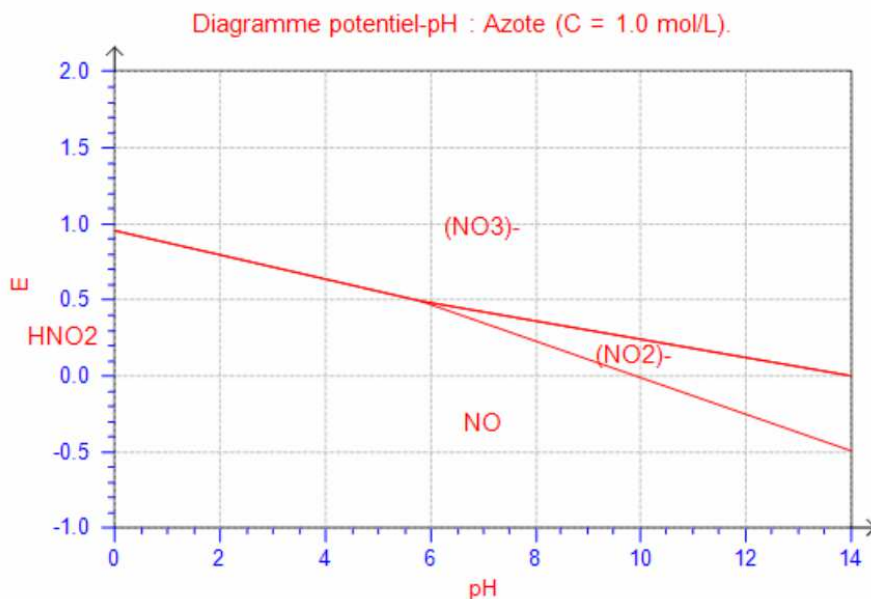
Les droites (2) et (4) se coupent à $\text{pH} = 6$.

Pour $\text{pH} < 6$, il faut considérer le couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}$.

$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $E = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) + 0,06/3 \log([\text{NO}_3^-]h^4 / P(\text{NO}))$
 $E = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - 0,08 \text{ pH}$

Avec $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 1/3 [2 E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) + E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO})] = 0,96 \text{ V}$.

D'où le diagramme définitif ci-dessous.



- c) En milieu alcalin, le $\text{NO} = \text{III}$ est stable.

5. Diagramme E-pH du plomb

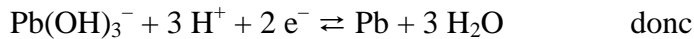
a) Le produit de solubilité K_s de Pb(OH)_2 se détermine en se plaçant à la frontière de précipitation (point (8 ; - 0,21 V)) : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-3} \cdot 10^{-6} = 10^{-9}$

b) Soit $K = [\text{Pb(OH)}_3^-]/[\text{OH}^-]$ la constante de : $\text{Pb(OH)}_2 (\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_3^-$
 $K = 10^{-3} \cdot 10^{1,7} = 10^{-1,3} = 0,05$ en utilisant le point (12,3 ; - 0,48 V).

c) * à la frontière horizontale :

$$-0,21 = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0,06/2 \log([\text{Pb}^{2+}]) \text{ donc } E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V.}$$

* $E^\circ(\text{Pb(OH)}_3^-/\text{Pb})$: on peut se servir du point (12,3 ; - 0,48V).



$$E = E^\circ(\text{Pb(OH)}_3^-/\text{Pb}) + 0,06/2 \log([\text{Pb(OH)}_3^-]h^3) = E^\circ(\text{Pb(OH)}_3^-/\text{Pb}) - 0,09 - 0,09 \text{ pH}$$

$$E^\circ(\text{Pb(OH)}_3^-/\text{Pb}) = 0,72 \text{ V.}$$

6. Diagramme E-pH d'un métal

a) Pour $\text{M}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M(OH)}_3 (\text{s})$, on utilise le point (3,6 ; - 1,68)

$$K_1 = 1/K_s = 1 / [\text{M}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = h^3 / [\text{M}^{3+}] \quad K_E^3 = 10^{-3 \cdot 3,6} / 10^{-1} 10^{-14 \cdot 3} = 10^{32,2}$$

Pour $\text{M(OH)}_3 (\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M(OH)}_4^- (\text{aq})$, on utilise le point (12 ; - 2,18)

$$K_2 = [\text{M(OH)}_4^-] / [\text{OH}^-] = 10^{-1} / 10^{-2} = 10$$

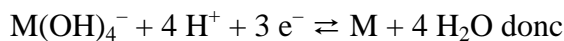
b) Pour $E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M})$, on utilise le point (3,6 ; - 1,68) donc $E = E^\circ + 0,06/3 \log[\text{M}^{3+}]$ soit
 $E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}) = -1,66 \text{ V.}$

Pour $E^\circ(\text{M(OH)}_3/\text{M})$, on utilise le point (3,6 ; - 1,68) :



Donc $E^\circ(\text{M(OH)}_3/\text{M}) = -1,46 \text{ V.}$

Pour $E^\circ(\text{M(OH)}_4^-/\text{M})$, on utilise le point (12 ; - 2,18) :



$$E = E^\circ + 0,06/3 \log[\text{M(OH)}_4^-]h^4$$

$$= E^\circ - 0,02 - 0,08 \text{ pH} \text{ soit } E^\circ(\text{M(OH)}_4^-/\text{M}) = -1,20 \text{ V.}$$