

Diagrammes potentiel-pH

QUESTIONS DE COURS

- ↪ Tracer le diagramme E-pH de l'eau ($p_0 = 1 \text{ bar}$).
- ↪ Que peut-on dire de deux espèces chimiques dont les domaines de stabilité sont conjoints ? disjoints ?
- ↪ Lecture d'un diagramme E-pH : expliquer comment associer un domaine de stabilité à une espèce chimique. A quoi correspond une frontière verticale (ou horizontale) entre deux domaines ? Comment reconnaître une dismutation ?

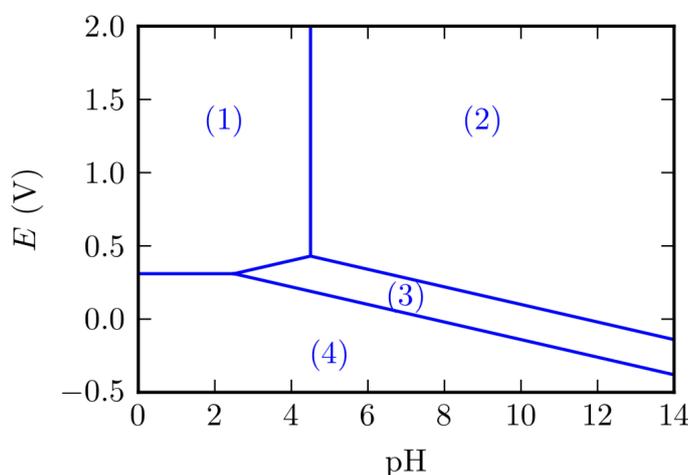
SAVOIR-FAIRE

Tous les SF des chapitres 3, 18, 19 et 23 sont indispensables pour ce chapitre → à reprendre absolument si ce n'est pas clair.

Pour les SF, on utilisera le diagramme du cuivre, où sont représentées les espèces Cu(s) , $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Cu}_2\text{O(s)}$.

On donne :

$\text{p}K_s(\text{Cu(OH)}_2) = 19$ et on travaille avec une convention de tracé de $c = 1.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



Savoir-faire 1 - Domaines

Attribuer à chaque domaine son espèce majoritaire.

Savoir-faire 2 - Pentas

Retrouver la pente de la frontière entre les domaines 2 et 3.

Savoir-faire 3 - Frontière verticale

Retrouver la position de la frontière entre les domaines 1 et 2.

Savoir-faire 4 - Dismutation/médiamutation

Le cuivre a-t-il des espèces subissant une dismutation ou une médiamutation ?

Savoir-faire 5 - Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction

Le métal cuivre Cu(s) est-il stable dans l'eau ?

LES INCONTOURNABLES

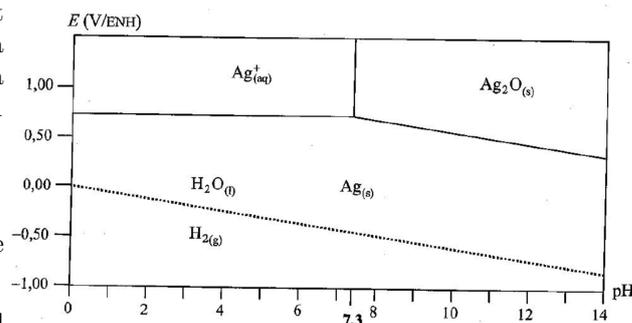
Exercices à maîtriser pour pouvoir appréhender sereinement un sujet d'oxydoréduction.

Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent

On donne le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25°C en tenant compte des espèces Ag(s) , $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$ pour une concentration en ions argent égale à $c = 1.10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On superpose au diagramme la droite relative au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ tracée pour $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.

Donnée : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

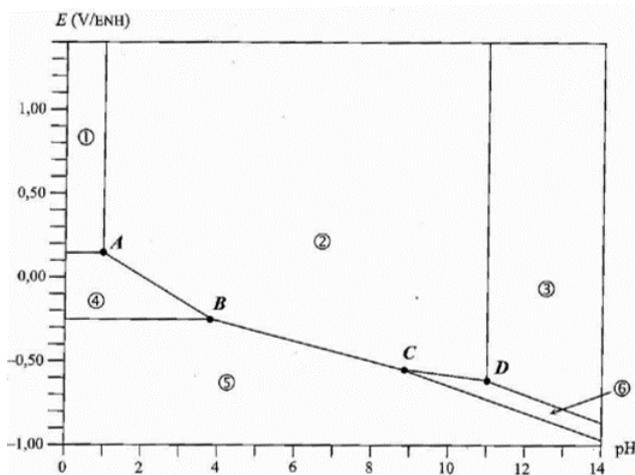
- 1/ Établir l'équation de la frontière relative au couple Ag^+/Ag .
- 2/ Déterminer la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.



- 3/ Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'argent sans variation de la concentration initiale en ions Ag^+ dans la solution? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 4/ L'argent est-il stable dans l'eau? dans l'air?

Exercice 2 : Diagramme E-pH de l'étain

Un diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain est représenté plus bas. Les espèces prises en compte sont Sn (s), SnO_2 (s), HSnO_2^- (aq), SnO_3^{2-} (aq), Sn^{2+} (aq) et Sn^{4+} (aq). Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $c_0 = 1.10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.



Données : $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$

- 1/ Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.
- 2/ Dédire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et déterminer la pente de la droite AB.
- 3/ Retrouver par un calcul la valeur du pH en B. Qu'observe-t-on en ce point? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 4/ Montrer que le couple SnO_2 (s)/ SnO_3^{2-} (aq) est un couple acide/base. Dédire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a puis son $\text{p}K_a$, exprimés pour une réaction dans laquelle une mole de proton est échangée et donc éventuellement des nombres stœchiométriques fractionnaires pour les autres espèces.

POUR ALLER PLUS LOIN

Exercices pas nécessairement plus difficiles mais moins classiques.

Exercice 3 : Corrosion du zinc

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant, en pratique l'eau ou le dioxygène de l'air. Elle revêt une importance considérable : un quart de la production mondiale de fer ne sert qu'à remplacer du fer corrodé! Le zingage d'une pièce en fer constitue une protection relativement efficace contre sa corrosion : il s'agit de la recouvrir de zinc métallique. Les aspects thermodynamiques de la corrosion peuvent être étudiés à l'aide des diagrammes potentiel-pH.

On s'intéresse dans cet exercice à la corrosion du zinc. Son diagramme potentiel-pH est représenté figure 3 pour une concentration de tracé égale à $c_0 = 1.10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont Zn (s), HZnO_2^- (aq), $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s), ZnO_2^{2-} (aq) et Zn^{2+} (aq). Les conventions de frontière sont les suivantes :

- Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;
- À la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé c_0

- 1/ Proposer une explication au choix d'une concentration de tracé aussi faible.
- 2/ Montrer que les espèces HZnO_2^- (aq), $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s), ZnO_2^{2-} (aq) et Zn^{2+} (aq) sont liées par des équilibres acido-basiques en écrivant les équations des réactions correspondantes. Classer ces espèces par basicité croissante.
- 3/ Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
- 4/ On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les couples redox correspondants et établir l'équation des deux droites. On considérera pour les espèces gazeuses une pression partielle égale à 1 bar à la frontière, et on donne les potentiels standards $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

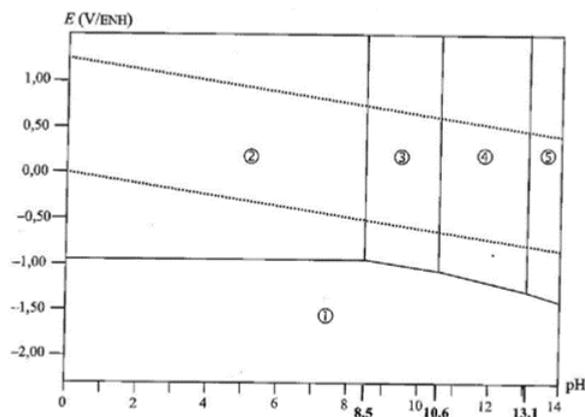
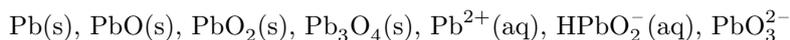


FIGURE 1 : Diagramme potentiel-pH du zinc

- 5/ D'après le diagramme, une couche de zinc métallique placée dans une solution aqueuse désaérée est-elle corrodée ?
Écrire la ou les équation(s) de réaction associée(s).
- 6/ Proposer alors une explication à l'utilisation du zinc pour protéger le fer de la corrosion.

Exercice 4 : Diagramme E-pH du plomb

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-dessous sont les suivantes :



La concentration de chaque espèce dissoute est égale à $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

Données : produits de solubilité :

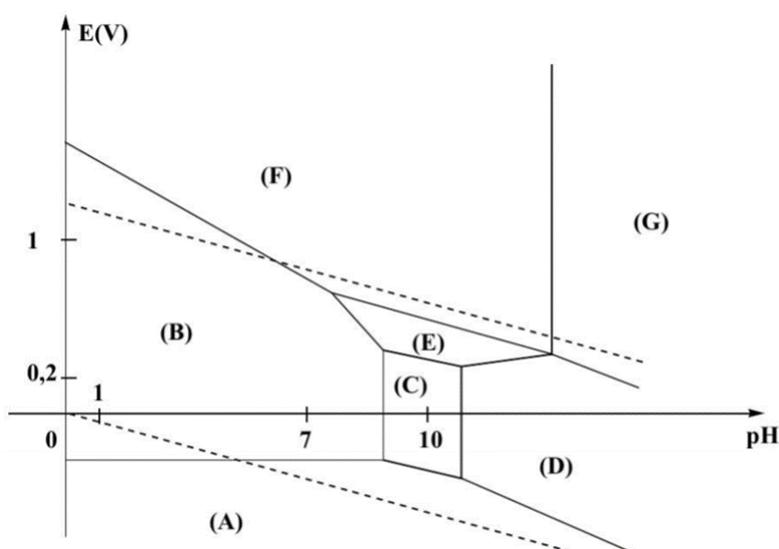
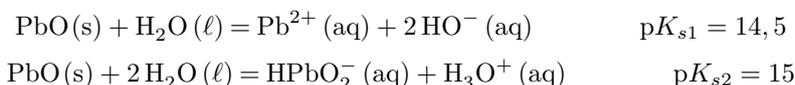


FIGURE 2 : Diagramme potentiel-pH du plomb

- 1/ Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.

- 2/ Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.
- 3/ Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $\text{PbO}(\text{s})$.
- 4/ Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7 contenue dans une canalisation au plomb.

DEVOIR-MAISON : DOSAGE DE L'ÉTHANOL

Cet exercice est un premier pas vers le travail du devoir surveillé. N'hésitez pas à rendre un travail incomplet pour que je vous fasse des retours sur vos productions. Extrait de Mines-Ponts MP 2018.

On souhaite doser l'éthanol contenu dans un flacon étiqueté « équivalent biocarburant ». Le dosage est fait en deux étapes :

- **Oxydation de l'éthanol :** Tout d'abord, on introduit du permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) dans une solution contenant l'éthanol à doser. On introduit également une faible quantité d'acide sulfurique.
- **Dosage de l'excès d'ions MnO_4^- dans la solution :** La réaction entre les ions permanganate et l'éthanol est trop lente pour pouvoir l'utiliser comme support de dosage. On dose alors les ions permanganate en excès à l'issue de l'étape précédente à l'aide d'une solution contenant des ions Fe^{2+} .

On donne ci-dessous les diagrammes potentiel-pH du manganèse (traits fins) et de l'éthanol (traits épais).

On prend pour conventions de tracé :

- Concentration totale en espèce dissoute : $c = 1.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- On considèrera qu'il y a égalité des concentrations aux frontières séparant deux espèces en solution

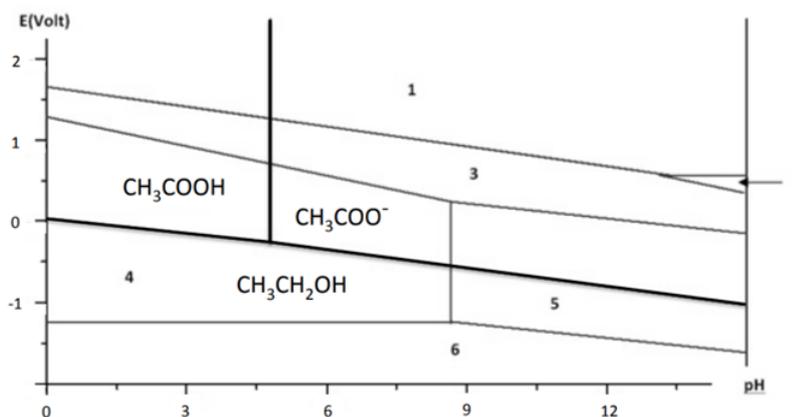


FIGURE 3 : Superposition des diagrammes potentiel-pH du manganèse et de l'éthanol

- 1/ Associer aux différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse les espèces solides Mn , MnO_2 et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ainsi que les ions en solution Mn^{2+} , MnO_4^- et MnO_4^{2-} . Justifier.
- 2/ Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 4 de l'espèce 5.
- 3/ Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant CH_3COOH et CH_3COO^- ainsi que celle de la frontière séparant CH_3COOH et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
- 4/ En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$.
- 5/ Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO_4^- en milieu acide.
- 6/ Expliquer, à l'aide du diagramme, pourquoi on doit rajouter de l'acide sulfurique concentré dans le mélange de la première étape.
Comment peut-on s'assurer que la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible grâce à ce diagramme ?
- 7/ En s'appuyant sur le diagramme, que peut-on dire de la stabilité de l'espèce MnO_4^{2-} en milieu acide.
Comment appelle-t-on ce phénomène ?