

Correction CTM – TD 7

Diagrammes potentiel-pH

I - Diagramme E-pH de l'argent

1. La frontière en question est une frontière redox. L'équation s'obtient en écrivant la demi-équation correspondante puis la formule de Nernst :



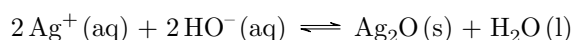
$$\text{Soit} \quad E^* = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log c_{\text{Ag}^+} = 0,74 \text{ V}$$

2. Le couple redox associé à cette frontière a pour demi-équation $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$. La formule de Nernst correspondante est :

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) - 0,06\text{pH}$$

La pente de la frontière est donc de $-0,06 \text{ V/unité pH}$.

3. On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité des ions argent (I), donc $E > 0,74 \text{ V}$ et $\text{pH} < 7,3$. Lorsque l'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de Ag_2O . On va donc observer l'apparition d'un dépôt solide de Ag_2O dans le fond du bécher. L'équation de réaction associée s'écrit

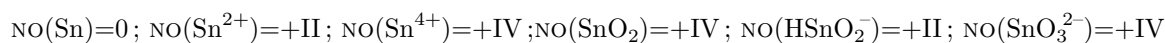


Remarque : comme on est en milieu basique, on équilibre la réaction avec des ions HO^- plutôt que H_3O^+ .

4. L'argent et l'eau ont un domaine de stabilité conjoint, l'argent est donc stable dans l'eau. En revanche, la droite relative au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ d'équation $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$ (en volt) est toujours au dessus du domaine de stabilité de Ag : l'argent n'est donc pas stable dans l'air ...où il s'oxyde.

II - Diagramme E-pH de l'étain

1. On commence par classer les différentes espèces selon le NO de l'étain. L'étain étant plus électronégatif que l'hydrogène et moins que l'oxygène, on attribue $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$. On trouve alors :



Il faut ensuite trier les espèces de même nombre d'oxydation selon leur basicité croissante. On écrit pour cela les demi-équations acide-base et/ou les réactions de dissolution/précipitation. Les espèces se trouvant du même côté que les H^+ captent un proton et sont donc considérées comme plus basiques. Pour un NO de IV, on a :

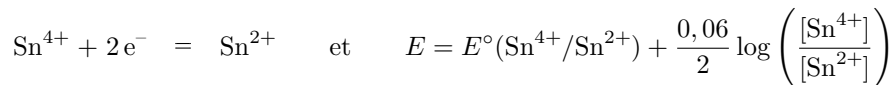


Pour le NO II, on a $\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+$.

On peut finalement construire le diagramme de situation en ordonnant les espèces par basicité croissante horizontalement et par NO croissant verticalement, ce qui permet d'attribuer les domaines de stabilité des différentes espèces du diagramme E-pH :

NO	Espèce		
+IV	① Sn^{4+}	② SnO_2	③ SnO_3^{2-}
+II	④ Sn^{2+}		⑥ HSnO_2^-
0	⑤ Sn		

2. La frontière entre les domaines de stabilité des espèces Sn^{4+} et Sn^{2+} est donnée par la demi-équation redox et la formule de Nernst associées :



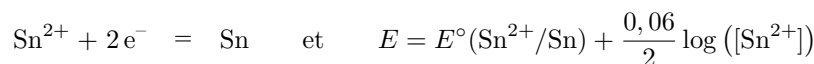
A la frontière, on a $[\text{Sn}^{4+}]^* = [\text{Sn}^{2+}]^* = c_0$ soit $E^* = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$. Sur le graphe, on a bien une frontière horizontale entre ① et ④, on lit $E^* = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,13 \text{ V}$.

La droite AB correspond à la frontière entre les espèces Sn^{2+} et SnO_2 . La demi-équation associée à ce couple redox est $\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$. La formule de Nernst s'écrit alors

$$E = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log([\text{Sn}^{2+}]) - 0,12 \text{pH}$$

À la frontière, on a $E^* = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log c_0 - 0,12 \text{pH}$, la pente est donc de $-0,12 \text{ V/u pH}$ (indépendante de la concentration de travail c_0).

3. Le point B est l'intersection de la frontière AB et de la frontière redox entre les domaines ④ (Sn^{2+}) et ⑤ (Sn). La demi-équation et la formule de Nernst associées à ce couple sont



À la frontière, $[\text{Sn}^{4+}]^* = c_0$ et donc $E^* = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log c_0$.

Au point B , on a alors

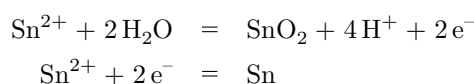
$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log c_0 = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log([\text{Sn}^{2+}]) - 0,12 \text{pH}_B$$

soit

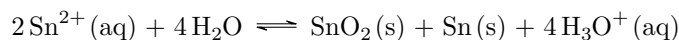
$$\text{pH}_B = \frac{1}{0,12} (E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - 0,06 \log c_0)$$

A.N. $\text{pH}_B = \frac{1}{0,12} (0,14 + 0,14 + 0,18) = 3,8$, ce qui correspond bien à la valeur lue sur le diagramme.

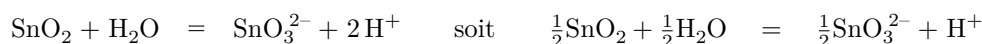
Au delà du point B , on observe la disparition du domaine de stabilité du $\text{NO} + \text{II}$: il y a une réaction de dismutation. On identifie les couples mis en jeu par lecture du diagramme, ce qui permet de déterminer les demi-équations



et l'équation-bilan de la réaction



4. Dans SnO_2 et dans SnO_3^{2-} , l'étain est au même NO (+IV). Les deux espèces ne forment donc pas un couple redox. On peut par contre les relier par une demi-équation acido-basique qui s'écrit en équilibrant successivement avec l'eau puis H^+ :



en l'exprimant pour une mole de protons échangée.

La constante d'acidité de ce couple est alors donnée par $K_a = [\text{SnO}_3^{2-}]^{1/2} [\text{H}^+]$ soit

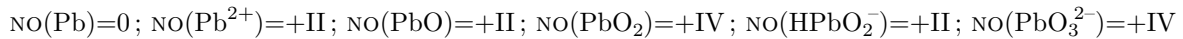
$$\text{p}K_a = -\frac{1}{2} \log([\text{SnO}_3^{2-}]) + \text{pH}.$$

À la frontière acido-basique séparant les domaines de stabilité de ces deux espèces, on lit $\text{pH} = 11$ et on a par convention $[\text{SnO}_3^{2-}]^* = c_0$, d'où $\text{p}K_a = \frac{3}{2} + 11$ et $K_a = 10^{-3/2} \cdot 10^{-11} = 10^{-12,5}$.

$$\boxed{\text{p}K_a = 12,5} \quad \text{et} \quad \boxed{K_a = 3,2 \cdot 10^{-13}}$$

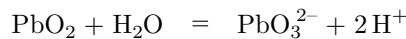
III - Diagramme E-pH du plomb

1. On détermine le NO du plomb dans chacune des espèces en attribuant $\text{NO}(\text{H})=I$ et $\text{NO}(\text{O})=-II$. On trouve alors :



Pour l'espèce Pb_3O_4 , on trouve un NO fractionnaire : $3\text{NO}(\text{Pb}) + 4 \times (-2) = 0$ soit $\text{NO}(\text{Pb}_3\text{O}_4) = \frac{VIII}{3}$. Cela signifie que deux atomes de Pb sont au NO +III et le troisième au NO +II.

On classe ensuite les espèces de même NO par basicité croissante. Pour le NO +IV :



Dans ce couple, PbO_3^{2-} capte deux protons, il est donc plus basique que PbO_2 .

Pour le NO +II, on a :



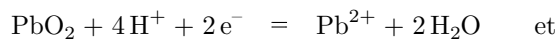
On voit que HPbO_2^- est plus basique que PbO qui est lui-même plus basique que Pb^{2+} . On en déduit le diagramme de situation suivant

NO	Espèce
+IV	PbO_2 PbO_3^{2-}
+VIII/3	Pb_3O_4
+II	Pb^{2+} PbO HPbO_2^-
0	Pb

On en déduit l'identification suivante, en utilisant également le fait que, pour des espèces au même NO, les frontières sont verticales (donc (F) et (G) ainsi que (B), (C) et (D)) :

(A) : Pb(s)	(B) : Pb^{2+} (aq)	(C) : PbO(s)	(D) : HPbO_2^- (aq)
(E) : Pb_3O_4 (s)	(F) : PbO_2 (s)	(G) : PbO_3^{2-} (aq)	

2. La pente est obtenue à partir de la demi-équation redox et de la formule de Nernst :

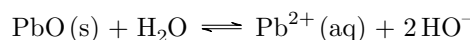


$$E = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^4}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + 0,03 \log([\text{Sn}^{2+}]) - 0,12 \text{pH}$$

La pente de la frontière vaut donc $-0,12 \text{ V/u pH}$.

3. Le domaine d'existence de PbO est le domaine (C).

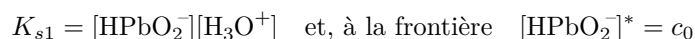
— À la frontière avec le domaine de prédominance de Pb^{2+} (domaine (B)), on écrit la réaction de dissolution/précipitation entre les deux espèces :



dont la constante d'équilibre est $K_{s1} = [\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2$. Or à la frontière, le premier grain de $\text{PbO}(s)$ vient d'apparaître mais pratiquement aucun ion n'a été consommé. On a donc $[\text{Pb}^{2+}]^* = c_0$ et donc $K_{s1} = c_0[\text{HO}^-]^2$. Soit $\text{p}K_{s1} = -\log c_0 + 2\text{pOH}^*$ et donc

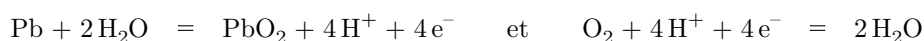
$$\boxed{\text{pH}_{BC} = \text{p}K_e - \frac{\text{p}K_{s1} + \log c_0}{2}} = 14 - \frac{14,5 - 4}{2} = 8,75$$

— On a des relations similaires à la frontière avec le domaine de prédominance de HPbO_2^- (aq) (domaine (D)) :



$$\text{soit} \quad \boxed{\text{pH}_{CD} = \text{p}K_{s2} + \log c_0} = 15 - 4 = 11$$

4. Le domaine de stabilité du dioxygène est le domaine au dessus de la deuxième droite pointillée. À pH 7, l'espèce stable du plomb ayant un domaine commun avec O_2 est PbO_2 . Les demi-équations redox à considérer sont donc



ce qui donne finalement en sommant

