

CTM – TD 7

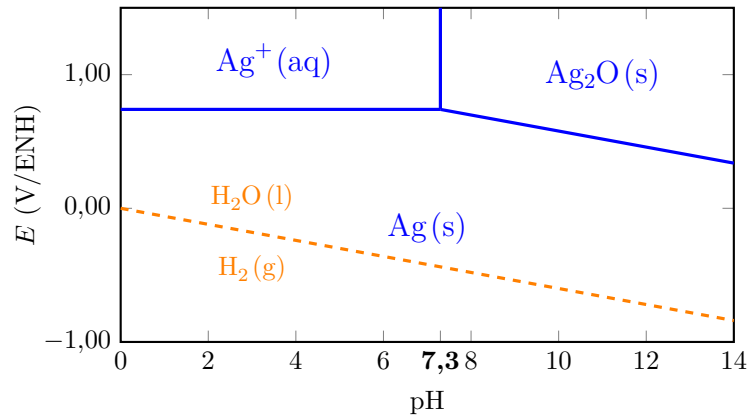
Diagrammes potentiel-pH

I - Diagramme E-pH de l'argent



On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces Ag(s), Ag₂O(s) et Ag⁺(aq) pour une concentration en ions argent égale à $c_{Ag^+} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. On superpose au diagramme la droite relative au couple H₂O/H₂ tracée pour $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$.

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

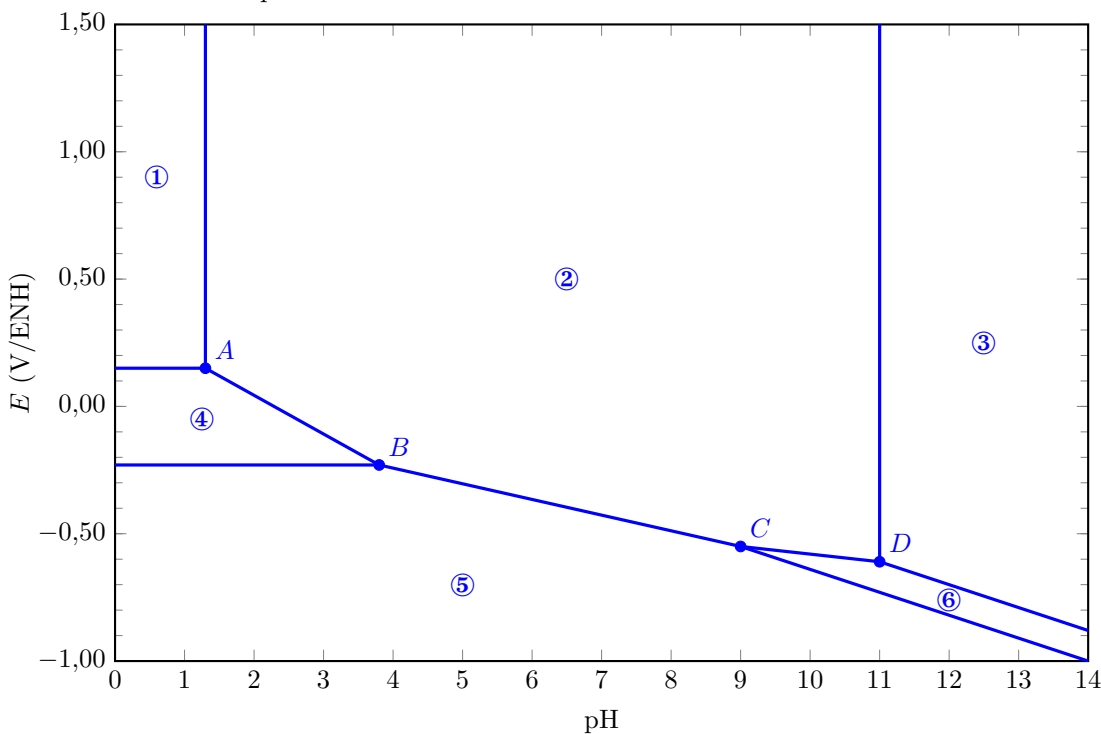


1. Etablir l'équation de la frontière relative au couple Ag⁺/Ag.
2. Déterminer la pente de la frontière relative au couple Ag₂O/Ag.
3. Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'argent sans variation de la concentration initiale en ions Ag⁺ dans la solution? Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
4. L'argent est-il stable dans l'eau? dans l'air?

II - 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), SnO₂(s), HSnO₂⁻(aq), SnO₃²⁻(aq), Sn²⁺(aq) et Sn⁴⁺(aq). Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $c_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.



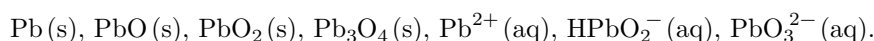
1. Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.
2. Déduire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et déterminer la pente de la droite AB.
3. Retrouver par un calcul la valeur du pH en B. Qu'observe-t-on en ce point ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. Montrer que le couple $\text{SnO}_2(\text{s})/\text{SnO}_3^{2-}(\text{aq})$ est un couple acide/base. Déduire 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.

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

III - Diagramme E-pH du plomb

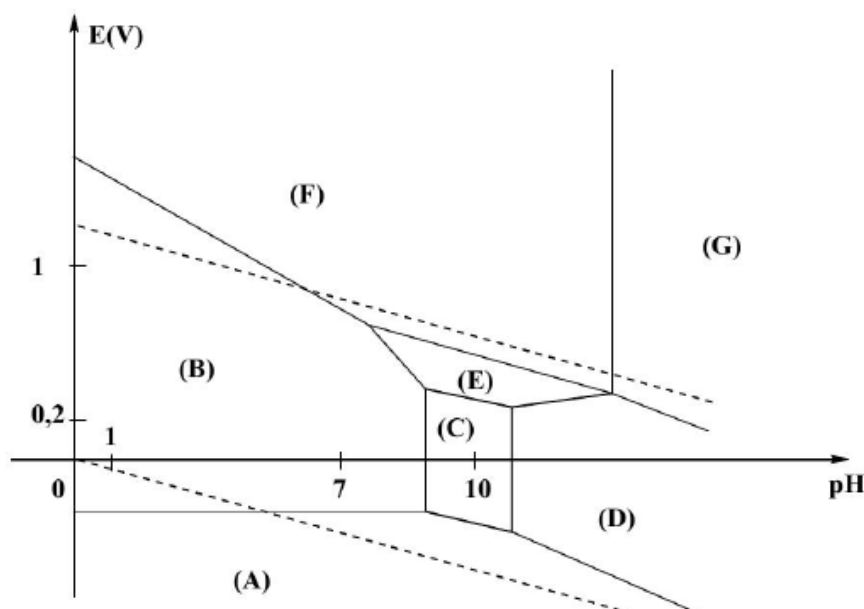
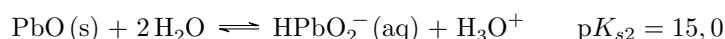
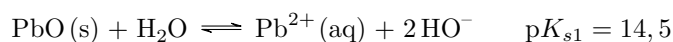


Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté sur la figure ci-dessous sont les suivantes :



La concentration de chaque espèce dissoute est égale à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. 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



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.