

Diagramme E. pH

(1)

Exercice 1

1. Frontière $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$

Demi-équation : $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

Potentiel : $E = E^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$

Frontière : Au 1^{er} grain de Ag on a $[\text{Ag}^+] \approx C_0$

d'où $E_f = E^\circ + 0,06 \log C_0 = 0,74 \text{ V}$

2. Frontière $\text{Ag}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Ag(s)}$

Demi-équation : $\text{Ag}(\text{OH})_{2(s)} + e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$

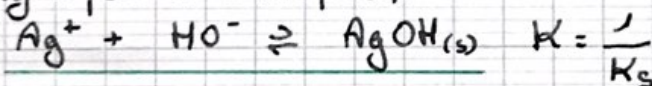
Potentiel : $E = E^\circ + 0,06 \log h$

Frontière $E_f' = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$

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

3. Elevation du pH

IP_{Ag} à formation de précipité



Au premier grain de précipité $[\text{Ag}^+] = C_0$ et P_e
 K_s est vérifié. On relève sur le diagramme $\text{pH} = 7,3$
D'où $K_s = C_0 \frac{K_e}{h} = 2 \cdot 10^{-8}$

$$\text{p}K_s = 7,7$$

4. Action de l'eau sur Ag

L'argent a un domaine commun avec l'eau il est donc stable dans l'eau.

(2)

Exercice 2

1. Dismutation du cuivre (I)

La réaction: $2 \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$

A l'équilibre il y a égalité des potentiels

$$E_1^0 + 0,06 \text{Pog} [\text{Cu}^+] = E_2^0 + 0,06 \text{Pog} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$\text{Pog} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,06} = \text{Pog} K$$

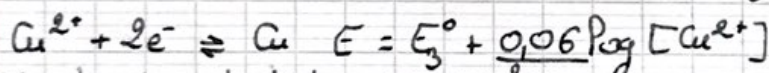
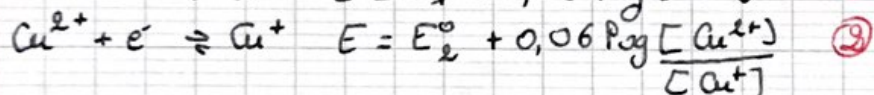
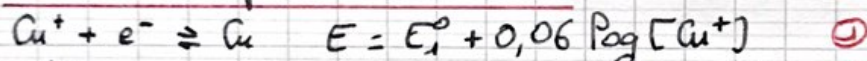
$$K = 10^6 \gg 1$$

Le cuivre I n'est donc pas stable.

Le couple à pH=0

Il faut donc prendre en compte le couple Cu^{2+}/Cu

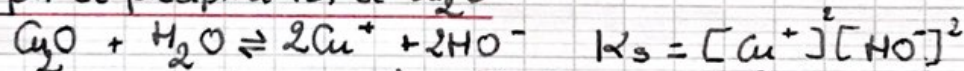
Recherche du potentiel standard.

Unité du potentiel: $(1) + (2) = 2E$

$$E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + 0,03 \text{Pog} [\text{Cu}^{2+}]$$

par identification $E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,34 \text{ V}$

2. Diagramme E. pH

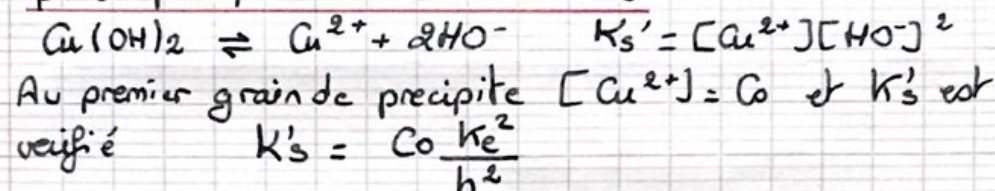
pH de précipitation de Cu_2O Au 1^{er} grain de précipité $[\text{Cu}^+] = C_0$ et le K_s est

vérifié $K_s = C_0^2 \frac{K_e^2}{h^2}$

$$\text{pH} = -\text{Pog} C_0 - \frac{1}{2} \text{p}K_s + \text{p}K_e = 1,3$$

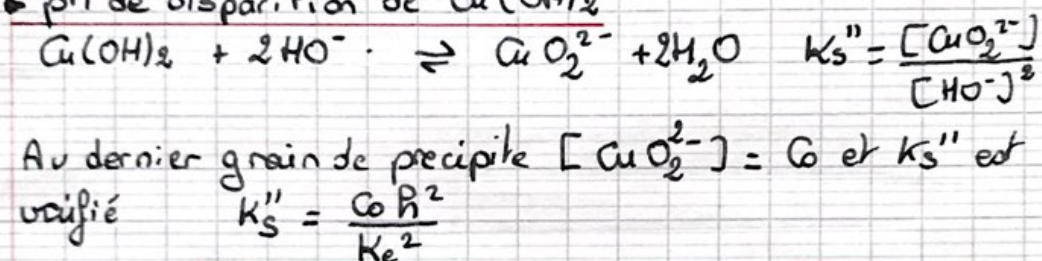
③

► pH de précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$



$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log C_0 - \frac{1}{2} \text{p}K_s' + K_e = 5,05$$

► pH de disparition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$



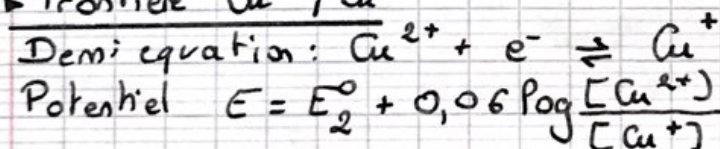
$$\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2} \text{p}K_s'' + \frac{1}{2} \log C_0 = 14,95$$

impossible

► Diagramme primitif

II	Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
I	Cu^+	Cu_2O
0		Cu
no pH	1,3	5,05

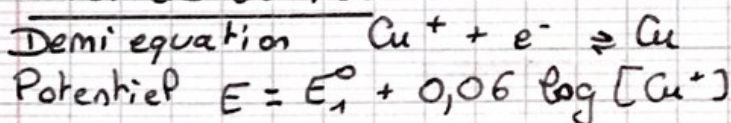
► Frontière $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$



Frontière : A la frontière. $[\text{Cu}^+] = [\text{Cu}^{2+}]$

$\text{pH} < 1,3 \quad E_{F1} = E_2^0 = 0,16 \text{ V}$

► Frontière Cu^+/Cu



(4)

Frontière : au 1^{er} grain de Cu ; $[Cu^{2+}] = C_0$
 $pH < 1,3$ $E_{F2} = E_2^0 + 0,06 \log C_0 = 0,40 V$

► Frontière Cu^{2+}/Cu

Demi équation : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$

Potentiel : $E = E_3^0 + 0,03 \log [Cu^{2+}]$

Frontière : au 1^{er} grain de Cu ; $[Cu^{2+}] = C_0$

$pH < 5,05$ $E_{F3} = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log C_0 = 0,28 V$

► Frontière Cu^{2+}/Cu_2O

Demi équation : $2Cu^{2+} + 2e^- + 3H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + 2H_3O^+$

Potentiel : $E = E_1^{10} + 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]^2}{h^2}$

À la frontière : au 1^{er} grain de Cu_2O ; $[Cu^{2+}] = C_0$

$pH > 1,3$ $E_{F4} = E_1^{10} + 0,06 \log C_0 + 0,06 pH$

Continuité du diagramme pour $pH = 1,3$ $E_{F1} = E_{F4}$

$E_1^{10} + 0,06 \log C_0 + 0,06 \times 1,3 = 0,16 V$

$pH > 1,3$ $E_{F4} = 0,082 + 0,06 pH$

► Frontière Cu_2O/Cu

Demi équation : $Cu_2O + 2e^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2Cu + 3H_2O$

Potentiel $E_{F5} = E_2^{0'} - 0,06 pH$ $pH > 1,3$

Continuité du diagramme pour $pH = 1,3$ $E_{F5} = E_{F2}$

$E_2^{0'} - 0,06 \times 1,3 = 0,40 V$

$pH > 1,3$ $E_{F5} = 0,48 - 0,06 pH$

Recherche du point de stabilité du cuivre I

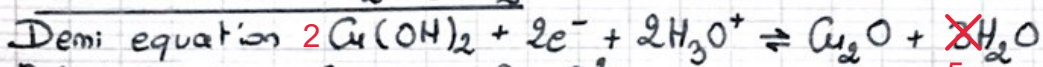
Pour les couples Cu^{2+}/Cu_2O et Cu_2O/Cu il faut

soit $E_{F5} < E_{F4}$

soit $pH > 3,3$

⑤

Frontière $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{CuO}_2$

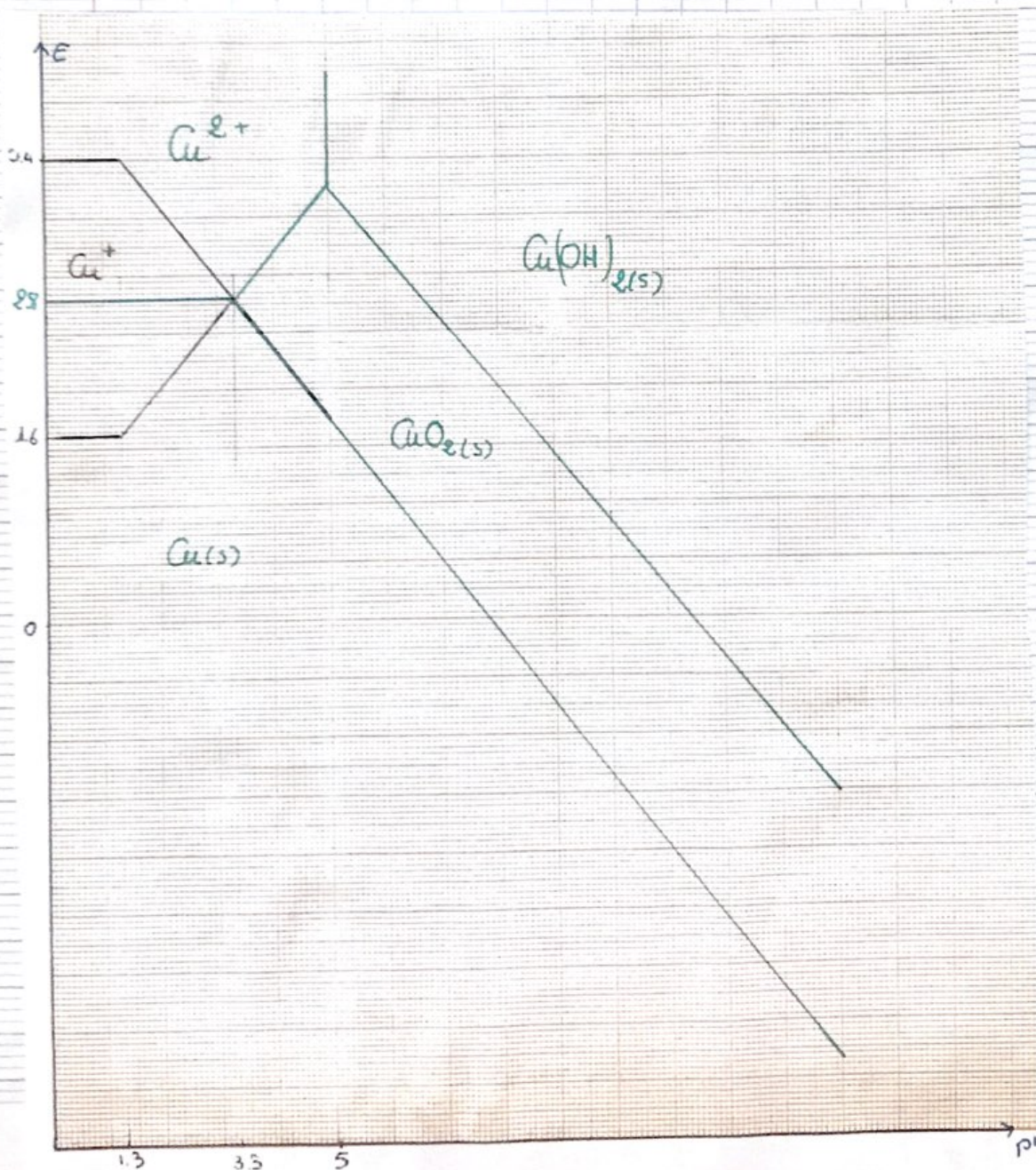


Potentiel $E = E_x^0 + \frac{0.06}{2} \log h^2$

Continuite du diagramme pour $\text{pH} = 5,05$

$$E_{F6} = E_x^0 - 0,06 \text{ pH} = E_{F4} = 0,082 + 0,06 \text{ pH}$$

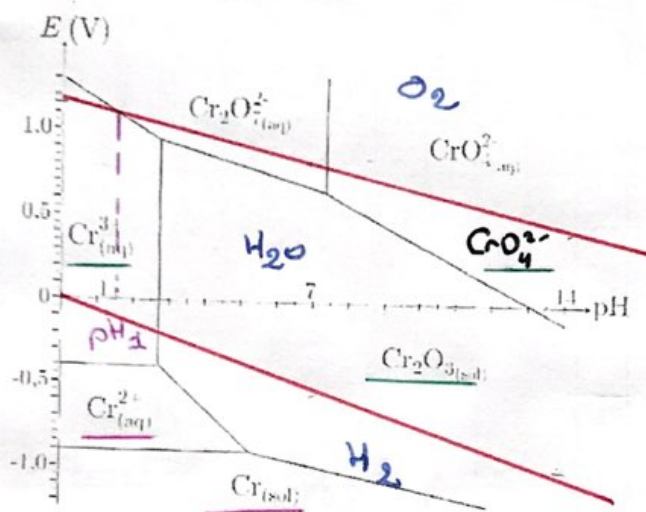
$\text{pH} > 5,05 \quad E_{F6} = 0,69 - 0,06 \text{ pH}$



⑥

1. Stabilité dans l'eau.

On superpose le diagramme de l'eau à celui du chrome.



Les espèces stables dans l'eau à tout pH sont celles qui ont une partie commune de leur domaine de stabilité avec l'eau.

Il s'agit donc de CrO_4^{2-} , Cr_2O_3 , Cr^{3+}

Les espèces qui sont instables dans l'eau à tout pH n'ont aucun domaine commun.

Il s'agit donc de Cr^{2+} , Cr(s)

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ n'est stable que si $\text{pH} > \text{pH}_1$

2. Couple Cr_2O_3 et CrO_4^{2-}

Demi-équation : $2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{e}^- + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

Le potentiel : $E = E^0 + \frac{0,06}{6} \log h^{10} [\text{CrO}_4^{2-}]^2$
 $= E^0 + 0,01 \log [\text{CrO}_4^{2-}]^2 - 0,1 \text{ pH}$

Frontière : au 1^{er} grain de Cr_2O_3 $[\text{CrO}_4^{2-}] = C_0$

$E_f = E^0 - 0,1 \text{ pH}$
 droite de pente $-0,1 \text{ V/unité de pH}$

(7)

Exercice 41. Identification des domaines

Plus le no est grand et plus le potentiel est important
 Plus le pH est grand et plus l'espèce est basique.

no \ pH	
I	HClO <u>I</u> ClO ⁻ <u>IV</u>
0	Cl ₂ <u>II</u>
-I	Cl ⁻ <u>III</u>

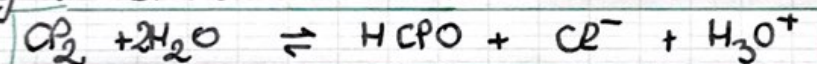
2. Le pKa

$$pH = pK_A + \log \frac{[ClO^-]}{[HClO]}$$

à la frontière on a $[ClO^-] = [HClO]$ et $pH = pK_A$
 on relève $pK_A = 7,5$

3. Pour pH > pKa

Il y a dismutation de Cl₂

4. a. pente de la frontière IV . III

Demi équation: $ClO^- + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$

Le potentiel: $E = E^\circ + 0,03 \log \frac{K^2 [ClO^-]}{[Cl^-]}$

Frontière: $[Cl^-] = [ClO^-]$

$$E_f = E^\circ - 0,06 pH$$

Droite de pente $0,06 \text{ V / unité de pH}$

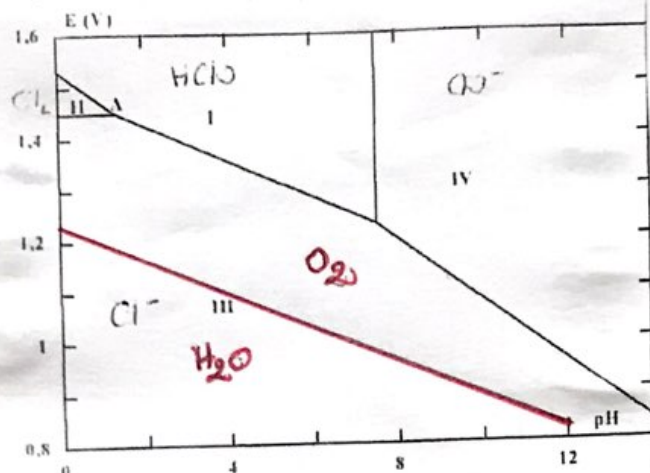
4. b. Frontière O₂ - H₂O

Demi équation: $O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$

Potentiel: $E = E^\circ + 0,03 \log \frac{h^2 P_{O_2}}{P_0}$

Frontière : à la frontière $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$

$$E_F = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$



4. C. Stabilité l'eau de javel

Cl^- est stable mais pas ClO^-

Si on peut conserver l'eau de javel car la cinétique est lente

5. Eau de javel et acide

Si le pH est trop bas il va y avoir un dégagement de Cl_2