

Diagrammes potentiel-pH – TD

Exercice 1 : Construction du diagramme E-pH du chlore

On souhaite établir le diagramme E-pH du chlore relatif aux espèces : $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ et $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$. On donne les potentiels standards $E_1^\circ = 1,40 \text{ V}$ pour le couple Cl_2/Cl^- et $E_2^\circ = 1,59 \text{ V}$ pour le couple HClO/Cl_2 , ainsi que $\text{p}K_a = 7,5$ pour le couple HClO/ClO^- .

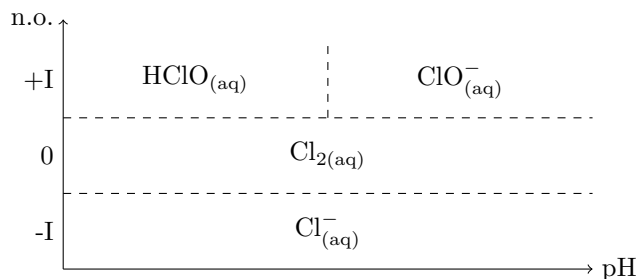
1. Tracer le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé $C_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$.
2. À l'aide du diagramme, déterminer la nature de l'eau de chlore (résultant de la dissolution de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ dans l'eau) en fonction du pH, et en déduire comment obtenir de l'eau de Javel ($\text{NaCl} + \text{NaClO}$).
3. Superposer le diagramme E-pH de l'eau à celui du chlore, et conclure sur la stabilité de ces différentes espèces.

Correction :

1. On réalise les différentes étapes de la construction d'un diagramme E-pH vu en cours.

- Nombre d'oxydation du chlore dans les différentes espèces :
 - n.o. = -I pour $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$,
 - n.o. = 0 pour $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$,
 - n.o. = +I pour $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ et $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$.

- Diagramme simplifié n.o. = $f(\text{pH})$:



- Frontière verticale entre $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ et $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$: à la frontière on a $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] = C_0$ d'où le pH à la frontière :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{C_0}{C_0}\right) = \text{p}K_a = 7,5$$

- Frontières obliques :

Pour le couple Cl_2/Cl^- , la réaction est $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, d'où l'équation du potentiel de la frontière :

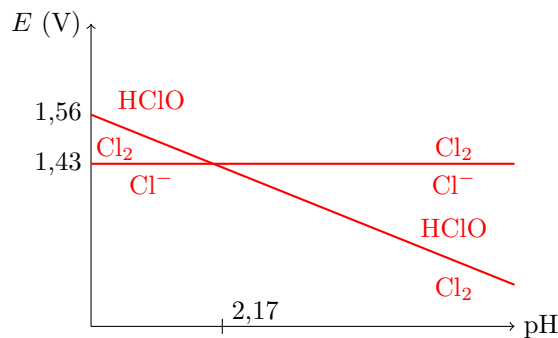
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_0}{C_0^2} = 1,43 \text{ V}$$

Pour le couple HClO/Cl_2 ($\text{pH} < 7,5$), la réaction prépondérante est $2\text{HClO} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, d'où l'équation du potentiel de la frontière :

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]} = E_2^\circ + 0,03 \log(C_0) - 0,06 \text{ pH} = 1,56 - 0,06 \text{ pH}$$

Pas besoin de calculer la frontière pour le couple ClO^-/Cl_2 , car on peut déjà remarquer l'apparition d'une dismutation sur le diagramme.

- Tracé du diagramme (provisoire) :



Cl_2 apparaît dans deux domaines disjoints à partir de $\text{pH} = 2,17$ (correspondant à $E_1 = E_2$), il n'est donc pas stable lorsque $\text{pH} > 2,17$, et subit une réaction de dismutation : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$.

Comme HClO et Cl^- seront les deux espèces en solution, il faut déterminer la frontière du couple HClO/Cl^- jusqu'à $\text{pH} = 7,5$.

- Frontières obliques (après dismutation) :

Pour le couple HClO/Cl^- ($2,17 < \text{pH} < 7,5$), la réaction prépondérante est $\text{HClO} + 2\text{e}^- + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, d'où l'équation du potentiel de la frontière :

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} = E_3^\circ - 0,03 \text{ pH}$$

Pour déterminer le potentiel standard E_3° du couple HClO/Cl^- , on utilise le fait que le potentiel est continu à la frontière $\text{pH} = 2,17$, soit : $E(\text{pH} = 2,17) = 1,56 - 0,06 \times 2,17 = E_3^\circ - 0,03 \times 2,17$, d'où on déduit $E_3^\circ = 1,49 \text{ V}$, puis l'équation du potentiel à la frontière :

$$E_3 = 1,49 - 0,03 \text{ pH}$$

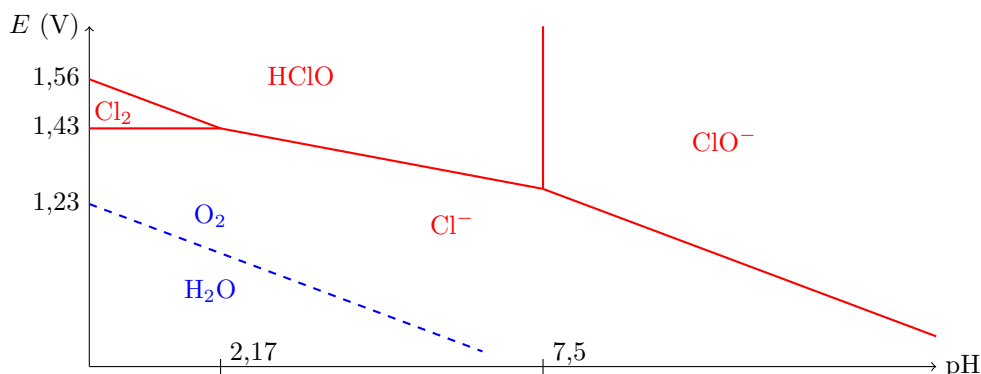
Pour le couple ClO^-/Cl^- ($\text{pH} > 7,5$), la réaction prépondérante est $\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, d'où l'équation du potentiel de la frontière :

$$E_4 = E_4^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} = E_4^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

Pour déterminer le potentiel standard E_4° du couple ClO^-/Cl^- , on utilise le fait que le potentiel est continu à la frontière $\text{pH} = 7,5$, soit : $E(\text{pH} = 7,5) = 1,49 - 0,03 \times 7,5 = E_4^\circ - 0,06 \times 7,5$, d'où on déduit $E_4^\circ = 1,72 \text{ V}$, puis l'équation du potentiel à la frontière :

$$E = 1,72 - 0,06 \text{ pH}$$

- Tracé du diagramme (définitif) :



2. La dissolution de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ dans l'eau conduit majoritairement en milieu très acide à $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, en milieu acide et neutre à $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, et en milieu basique à $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

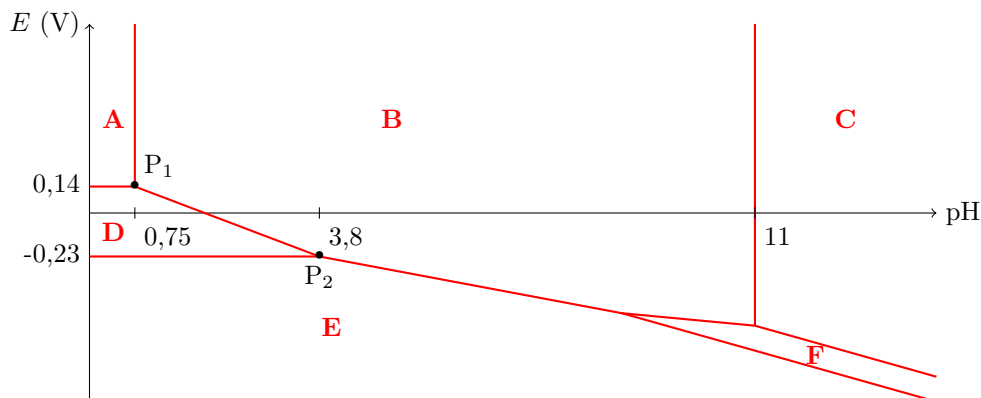
Pour obtenir de l'eau de Javel, il faut donc dissoudre $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ en milieu basique.

3. En superposant le diagramme E-pH de l'eau, on remarque que l'ion $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ est la seule espèce stable dans l'eau car son domaine de prédominance est commun avec l'eau.

L'eau de Javel n'est donc pas stable thermodynamiquement, néanmoins la cinétique de la réaction avec l'eau est lente, ce qui permet de la conserver quelques mois.

Exercice 2 : Diagramme E-pH de l'étain

Un diagramme E-pH de l'étain est donné ci-dessous. Les espèces prises en compte sont : $\text{Sn}_{(\text{s})}$, $\text{SnO}_{2(\text{s})}$, $\text{HSnO}^-_{2(\text{aq})}$, $\text{SnO}^{2-}_{3(\text{aq})}$, $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$. Le tracé a été réalisé avec une concentration de trace $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$.



On donne le potentiel standard $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$.

- Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine sur le diagramme.
- Déduire du diagramme la valeur du potentiel standard du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.
- Déterminer la pente du segment P_1P_2 .
- Retrouver par un calcul la valeur du pH en P_2 . Qu'observe-t-on en ce point ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- Montrer que le couple $\text{SnO}_{2(\text{s})}/\text{SnO}^{2-}_{3(\text{aq})}$ est un couple acido-basique. Exprimer sa constante d'acidité K_a avec un seul proton échangé. En déduire la valeur de son pK_a à l'aide du diagramme E-pH.

Correction :

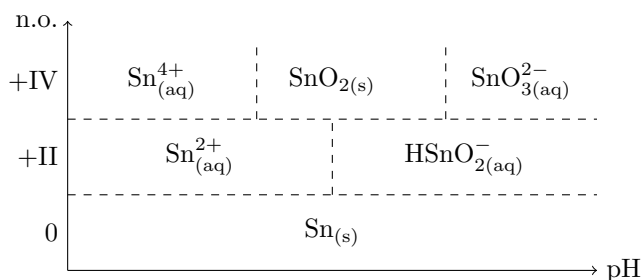
- Nombre d'oxydation des différentes espèces :

- n.o. = 0 pour $\text{Sn}_{(\text{s})}$,
- n.o. = +II pour $\text{HSnO}^-_{2(\text{aq})}$ et $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$,
- n.o. = +IV pour $\text{SnO}_{2(\text{s})}$, $\text{SnO}^{2-}_{3(\text{aq})}$ et $\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$.

Pour classer les espèces de n.o. = +II du plus acide au plus basique, on écrit la demi-équation de la réaction : $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{HSnO}^-_{2(\text{aq})} + 3\text{H}^+_{(\text{aq})}$.

Pour classer les espèces de n.o. = +IV du plus acide au plus basique, on écrit les demi-équations des réactions : $\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{SnO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{SnO}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{SnO}^{2-}_{3(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})}$.

D'où le diagramme simplifié n.o. = $f(\text{pH})$:



On en déduit les domaines : **A** = $\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$, **B** = $\text{SnO}_{2(\text{s})}$, **C** = $\text{SnO}^{2-}_{3(\text{aq})}$, **D** = $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$, **E** = $\text{Sn}_{(\text{s})}$, **F** = $\text{HSnO}^-_{2(\text{aq})}$.

- La réaction à la frontière **A/D** est $\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$, d'où le potentiel à la frontière

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_0}{C_0} \right) = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ}.$$

On lit sur le diagramme $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0,14 \text{ V}$.

3. La réaction à la frontière **B/D** est $\text{SnO}_{2(s)} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$, d'où le potentiel à la frontière

$$E = E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} - 0,03 \log(C_0) - 0,12 \text{ pH}.$$

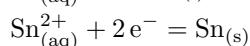
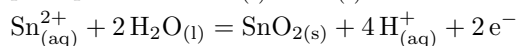
La pente du segment P_1P_2 est donc $-0,12 \text{ pH}$.

4. Le point P_2 est l'intersection du segment P_1P_2 avec la frontière **D/E**, dont la réaction est $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}_{(s)}$

$$\text{et le potentiel } E = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Sn}^{2+}]) = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} + 0,03 \log(C_0) = -0,23 \text{ V}.$$

Au point P_2 , on a donc $-0,23 = 0,23 - 0,12 \text{ pH}$, d'où $\text{pH} = 3,8$.

Au delà du point P_2 , on observe la disparition du domaine de $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$, qui subit donc une réaction de dismutation pour produire $\text{SnO}_{2(s)}$ et $\text{Sn}_{(s)}$. Les deux demi-équations sont :



D'où l'équation-bilan de la dismutation : $2 \text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{SnO}_{2(s)} + \text{Sn}_{(s)} + 4 \text{H}_{(\text{aq})}^+$

5. La demi-équation du couple $\text{SnO}_{2(s)}/\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ est $\text{SnO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+$.

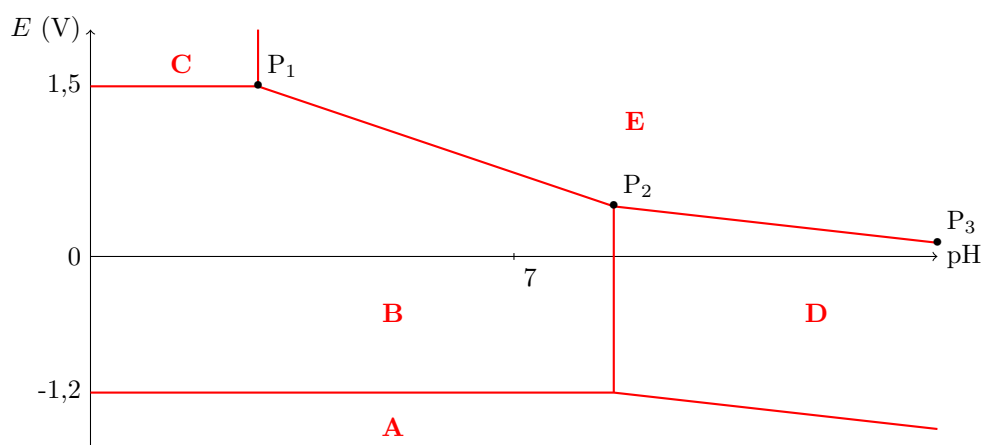
On l'exprime avec un seul proton échangé : $\frac{1}{2} \text{SnO}_{2(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \frac{1}{2} \text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-} + \text{H}_{(\text{aq})}^+$.

La constante d'acidité est alors $K_a = [\text{SnO}_3^{2-}]^{1/2} [\text{H}^+] = C_0^{1/2} \times 10^{-\text{pH}}$.

On lit sur le diagramme que la frontière **B/C** se situe à $\text{pH} = 11$, d'où $\text{p}K_a = 12,5$.

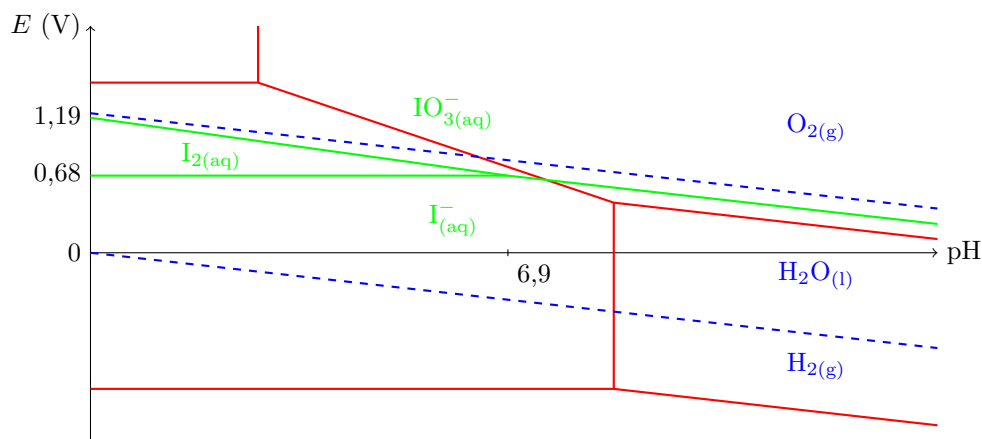
Exercice 3 : Diagramme E-pH du manganèse et méthode de Winkler

On considère le diagramme E-pH partiel du manganèse donné ci-dessous. Il prend en compte les espèces : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$. Le tracé a été réalisé avec une concentration en espèces dissoutes $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$. On donne $\text{p}K_{s1} = 12,7$ pour $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$, et $\text{p}K_{s2} = 35,7$ pour $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$.



- Attribuer à chaque espèce du manganèse son domaine de prédominance ou d'existence sur le diagramme.
- Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ pour une solution de $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ de concentration C_0 .
- Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ pour une solution de $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ de concentration C_0 .
- Calculer les valeurs des pentes des segments P_1P_2 et P_2P_3 .

On superpose au diagramme précédent le diagramme E-pH de l'eau et celui de l'iode, en se limitant aux espèces $\text{I}_{2(\text{aq})}$, $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$, avec une concentration en espèces dissoutes $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$.



5. Sous quelle condition le dioxygène peut-il oxyder l'ion $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$?
6. Sous quelle condition l'ion $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ peut-il oxyder l'ion $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ en ion $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$?

La méthode de Winkler est un dosage permettant de mesurer la concentration en dioxygène contenu dans une eau. Pour cela, on ajoute 3 g de $\text{MnCl}_{2(\text{s})}$ et quelques pastilles de soude dans un erlenmeyer de 150 mL rempli d'eau et bouché. On peut considérer que toutes les réactions réalisées lors du dosage sont totales.

7. Écrire l'équation-bilan de la réaction de la soude sur $\text{MnCl}_{2(\text{s})}$.
8. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dioxygène dissous dans l'eau sur le précipité obtenu.

On passe ensuite en milieu acide ($\text{pH} \approx 1$), puis on ajoute 4 g d'iodure de potassium KI. La solution devient brune.

9. Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide sur le dernier précipité obtenu, puis la réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir les ions $\text{I}_{(\text{aq})}^-$.

On réalise le dosage du diiode formé, en prélevant un volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution obtenue, que l'on fait réagir avec une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C' = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. L'équivalence est observée pour un volume versé $V_e = 5,0 \text{ mL}$.

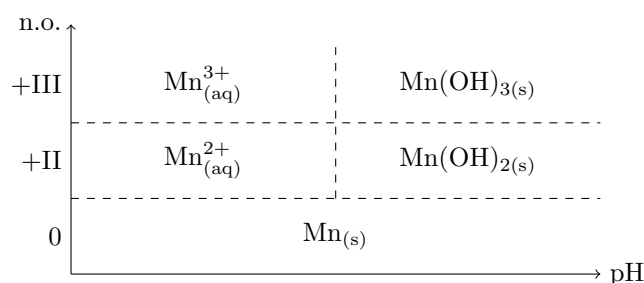
10. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage qui forme des ions $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
11. Comment repère-t-on l'équivalence ? Quel indicateur coloré peut-on ajouter pour rendre l'équivalence plus visible ?
12. En déduire la concentration d'oxygène dissous dans l'eau analysée.

Correction :

1. Nombre d'oxydation des différentes espèces :

- n.o. = 0 pour $\text{Mn}_{(\text{s})}$,
- n.o. = +II pour $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$,
- n.o. = +III pour $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$,

D'où le diagramme simplifié n.o. = $f(\text{pH})$:



On en déduit les domaines : **A** = $\text{Mn}_{(\text{s})}$, **B** = $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, **C** = $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$, **D** = $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et **E** = $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

2. Le précipité apparaît à la frontière $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, où $K_{s1} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = C_0 \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^2$,
d'où : $\text{pH} = \frac{1}{2} (2 \text{p}K_e - \text{p}K_{s1} - \log(C_0)) \approx 8,6$.

3. Le précipité apparaît à la frontière $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, où $K_{s2} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^3 = C_0 \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^3$,
d'où : $\text{pH} = \frac{1}{3} (3 \text{p}K_e - \text{p}K_{s2} - \log(C_0)) \approx 2,8$.
4. La réaction à la frontière $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ est $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, d'où le potentiel à la frontière $E = E_{\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E_{\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,06 \log(C_0) - 0,18 \text{ pH}$.
La pente du segment P_1P_2 est donc $-0,18 \text{ pH}$.
La réaction à la frontière $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ est $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, d'où le potentiel à la frontière $E = E_{\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2}^\circ + 0,06 \log([\text{H}^+]) = E_{\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2}^\circ - 0,06 \text{ pH}$.
La pente du segment P_2P_3 est donc $-0,06 \text{ pH}$.
5. On constate que le dioxygène peut oxyder l'ion $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ en milieu basique car ils ont des domaines disjoints.
6. On constate que l'ion $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ peut réduire l'ion $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ en milieu acide car ils ont des domaines disjoints.
7. L'équation-bilan de la précipitation est $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{OH}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.
8. Le dioxygène dissous dans l'eau réagit avec le précipité de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ selon la réaction
 $4 \text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow 4 \text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.
9. En milieu acide, le précipité de $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ subit la réaction $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3 \text{H}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow \text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.
L'ion $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ est ensuite réduit par l'ion $\text{I}_{(\text{aq})}^-$: $2 \text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} + 2 \text{I}_{(\text{aq})}^- \rightarrow 2 \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{I}_{2(\text{aq})}$.
10. On dose le diiode produit par les ions thiosulfates : $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-} \rightarrow 2 \text{I}_{(\text{aq})}^- + \text{S}_4\text{O}_{6(\text{aq})}^{2-}$.
11. La solution se décolore à l'équivalence puisque le diiode disparaît. La décoloration serait encore plus marquée en présence d'empois d'amidon.
12. À l'équivalence, on a $n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C V_e}{2}$. Comme toutes les réactions précédentes sont totales, on en déduit $n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{Mn}^{3+}}}{2}$ avec $n_{\text{Mn}^{3+}} = n_{\text{Mn}(\text{OH})_3} = 4 n_{\text{O}_2}$. Soit $n_{\text{O}_2} = \frac{C V_e}{4} \approx 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, d'où la concentration en dioxygène dissous dans l'eau $C_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{V_0} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.