Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 5

Diagrammes potentiel-pH – TD

Exercice 1 : Question de cours

On rappelle les potentiels standards des couples de l'eau : $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23\,\text{V}$ et $E^\circ_{H^+/H_2} = 0\,\text{V}$.

1. Déterminer l'équation des frontières du diagramme E-pH de l'eau pour une concentration de tracé $C_t = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une pression de tracé $P_t = 1\,\text{bar}$.

2. Tracer le diagramme E-pH de l'eau.

Correction :

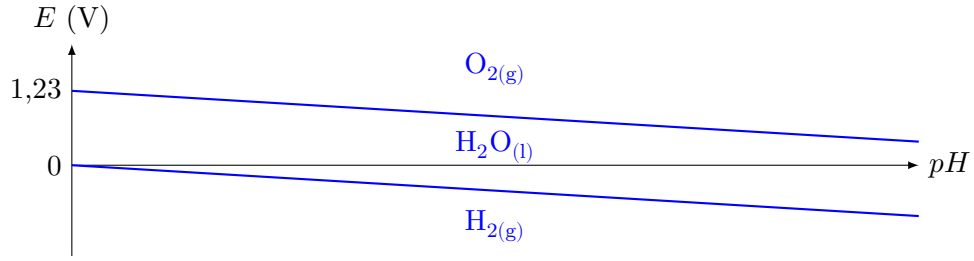
1. L'eau est le réducteur du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$, dont la demi-équation électronique est : $O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = 2\,H_2O_{(l)}$. Le potentiel à la frontière est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}060}{4}\log\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\,[H^+]^4\right) = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}060}{4}\log\left(\frac{P_t}{P^\circ}\right) - 0{,}060\,pH = 1{,}23 - 0{,}060\,pH.$$

L'eau est l'oxydant du couple $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$, que l'on note aussi $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$, et dont la demi-équation électronique est : $2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)}$. Le potentiel à la frontière est donné par la formule de Nernst :

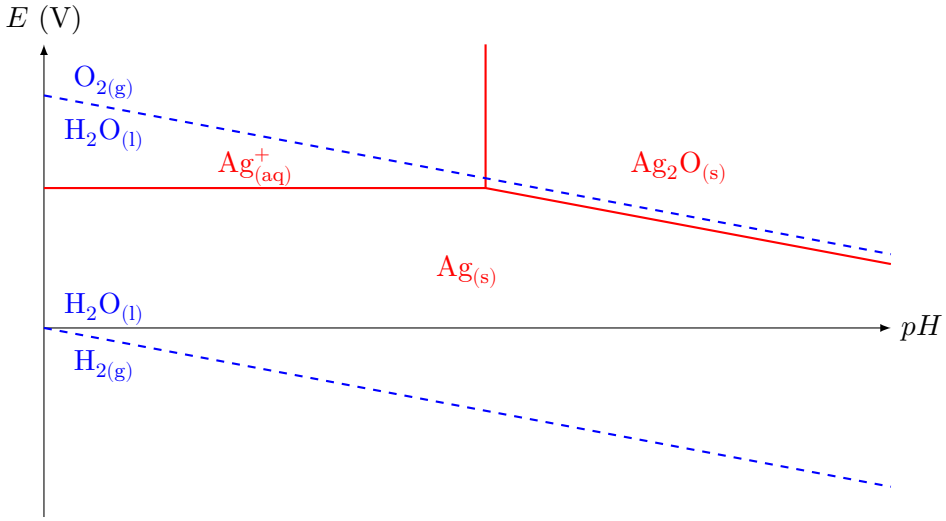
$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0{,}060}{2}\log\left([H^+]^2\,\frac{P^\circ}{P_{H_2}}\right) = E^\circ_{H^+/H_2} + 0{,}030\log\left(\frac{P^\circ}{P_t}\right) - 0{,}060\,pH = -0{,}060\,pH.$$

2. On trace le diagramme E-pH de l'eau :



Exercice 2 : Diagramme potentiel-pH de l'argent

On représente ci-dessous le diagramme E-pH de l'argent, en tenant compte des espèces $Ag_{(s)}$, $Ag_2O_{(s)}$ et $Ag^+_{(aq)}$. Il a été établi à la concentration de tracé $C_t = 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On superpose à celui-ci le diagramme E-pH de l'eau (en tirets).



On donne le potentiel standard $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}80\,V$.

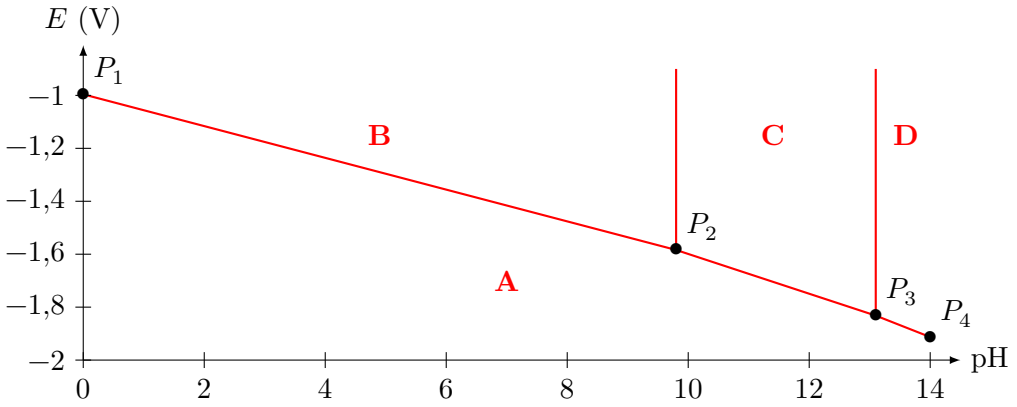
1. Déterminer l'équation de la frontière relative au couple $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$.
2. Déterminer la pente de la frontière relative au couple $Ag_2O_{(s)}/Ag_{(s)}$.
3. Qu'observe-t-on si on augmente fortement le pH d'une solution d'ions argent $Ag^+_{(aq)}$? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. Déterminer si l'argent métallique est stable dans l'eau, puis dans l'air.

Correction :

1. La demi-équation correspondante est : $Ag^+_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}$, d'où l'équation de la frontière : $E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0{,}060\log([Ag^+]) = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0{,}060\log(C_t) = 0{,}74\,V$.
2. La demi-équation correspondante est : $Ag_2O_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,Ag_{(s)} + H_2O_{(l)}$, d'où l'équation de la frontière : $E = E^\circ_{Ag_2O/Ag} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left([H^+]^2\right) = E^\circ_{Ag_2O/Ag} - 0{,}060\,pH$, la pente est alors de $-0{,}060\,V$ par unité de pH.
3. En supposant le potentiel constant, si on augmente le pH d'une solution contenant des ions $Ag^+_{(aq)}$, on arrive en milieu basique dans le domaine d'existence de $Ag_2O_{(s)}$. On observe alors la formation d'un précipité dans le milieu, associé à la réaction : $2\,Ag^+_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)} = Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)}$.
4. L'argent métallique $Ag_{(s)}$ et l'eau ont un domaine commun, l'argent est donc stable dans l'eau.
   En revanche, l'argent n'a pas de domaine commun avec $O_{2(g)}$, il n'est donc pas stable dans l'air où il s'oxyde.

Exercice 3 : Diagramme potentiel-pH du silicium

On fournit ci-dessous le diagramme E-pH du silicium à une température de 298 K, où les espèces présentes sont : $Si_{(s)}$, $H_4SiO_{4(aq)}$, $H_3SiO^-_{4(aq)}$ et $H_2SiO^{2-}_{4(aq)}$.



Le potentiel standard du couple H_4SiO_4/Si est $E^\circ_{H_4SiO_4/Si} = -0{,}951\,V$.

On donne les coordonnées des différents points :

- P_1 $(0{,}0; -0{,}996\,V)$
- P_2 $(9{,}8; -1{,}584\,V)$
- P_3 $(13{,}1; -1{,}832\,V)$
- P_4 $(14{,}0; -1{,}913\,V)$

1. Identifier les domaines de prédominance ou d'existence des quatre espèces sur le diagramme.
2. Déterminer l'équation du segment $[P_1P_2]$ en fonction du pH et de la concentration en espèces dissoutes C_t.
3. En déduire la concentration en espèces dissoutes C_t de ce diagramme.
4. Déterminer les pK_a des deux couples acido-basiques étudiés.

Correction :

1. Le nombre d'oxydation du silicium pour les différentes espèces est :

- n.o.(Si) = 0 pour $Si_{(s)}$;
- n.o.(Si) = +IV pour $H_4SiO_{4(aq)}$, $H_3SiO^-_{4(aq)}$ et $H_2SiO^{2-}_{4(aq)}$.

On en déduit les domaines : **A** = $Si_{(s)}$, **B** = $H_4SiO_{4(aq)}$, **C** = $H_3SiO^-_{4(aq)}$ et **D** = $H_2SiO^{2-}_{4(aq)}$.

2. La réaction à la frontière du couple H_4SiO_4/Si est : $H_4SiO_{4(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = Si_{(s)} + 4\,H_2O_{(l)}$, d'où l'expression du potentiel : $E = E^\circ_{H_4SiO_4/Si} + \dfrac{0{,}060}{4}\log\left([H_4SiO_4]\,[H^+]^4\right) = -0{,}951 + 0{,}015\log C_t - 0{,}060\,pH$.

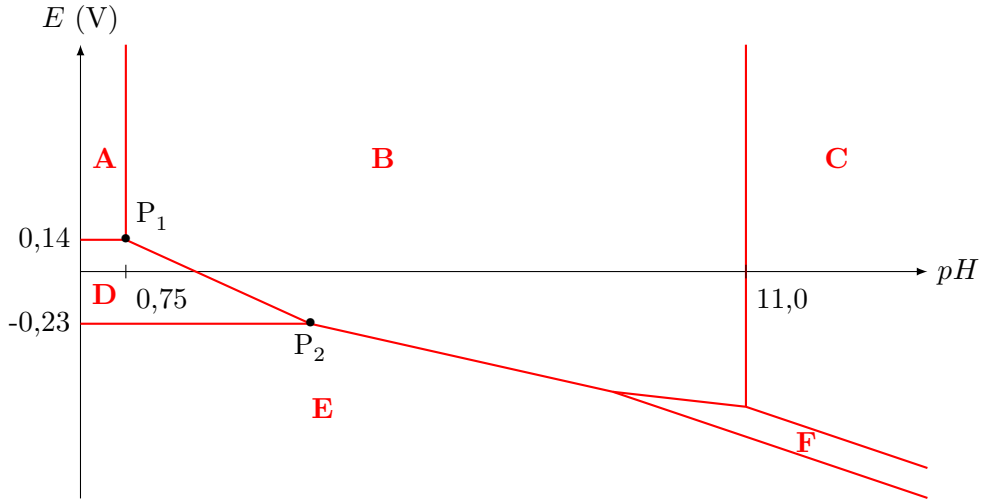
3. Comme la frontière du couple H_4SiO_4/Si passe par le point $P_1\,(0{,}0\,;-0{,}996\,V)$, on obtient : $-0{,}996 = -0{,}951 + 0{,}015\log C_t - 0{,}060 \times 0$, d'où : $C_t = 10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$.

4. La frontière du couple acido-basique $H_4SiO_{4(aq)}/H_3SiO^-_{4(aq)}$ se situe à $pH = 9{,}8$ or on peut exprimer : $pH = pK_{a1} + \log\left(\dfrac{[H_3SiO^-_4]}{[H_4SiO_4]}\right) = pK_{a1} + \log\left(\dfrac{C_t}{C_t}\right)$, d'où : $pK_{a1} = pH = 9{,}8$.

La frontière du couple acido-basique $H_3SiO^-_{4(aq)}/H_2SiO^{2-}_{4(aq)}$ se situe à $pH = 13{,}1$ or on peut exprimer : $pH = pK_{a2} + \log\left(\dfrac{[H_2SiO^{2-}_4]}{[H_3SiO^-_4]}\right) = pK_{a2} + \log\left(\dfrac{C_t}{C_t}\right)$, d'où : $pK_{a2} = pH = 13{,}1$.

Exercice 4 : Diagramme potentiel-pH de l'étain

Un diagramme E-pH de l'étain est donné ci-dessous. Les espèces prises en compte sont : $Sn_{(s)}$, $SnO_{2(s)}$, $HSnO^-_{2(aq)}$, $SnO^{2-}_{3(aq)}$, $Sn^{2+}_{(aq)}$ et $Sn^{4+}_{(aq)}$. Le tracé a été réalisé avec une concentration en espèces dissoutes $C_t = 10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$.



1. Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine sur le diagramme.

2. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $Sn^{4+}_{(aq)}/Sn^{2+}_{(aq)}$ à l'aide du diagramme.

3. Déterminer l'équation du segment P_1P_2.

4. Déterminer la valeur du pH au point P_2.

5. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu au-delà du point P_2.

6. Exprimer la constante d'acidité K_a du couple acido-basique $SnO_{2(s)}/SnO^{2-}_{3(aq)}$, définie avec un seul proton échangé.

7. En déduire la valeur du pK_a du couple $SnO_{2(s)}/SnO^{2-}_{3(aq)}$ à l'aide du diagramme.

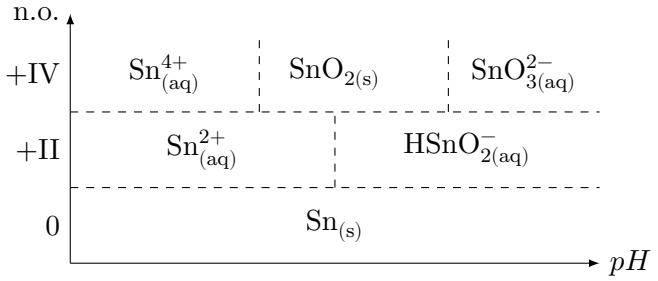
Correction :

1. Le nombre d'oxydation de l'étain dans les différentes espèces est :

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

Pour classer les espèces de n.o. = +II du plus acide au plus basique, on écrit la demi-équation de la

réaction : $Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = HSnO^-_{2(aq)} + 3\,H^+_{(aq)}$.
Pour classer les espèces de n.o. = +IV du plus acide au plus basique, on écrit les demi-équations des réactions : $Sn^{4+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = SnO_{2(s)} + 4\,H^+_{(aq)}$ et $SnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} = SnO^{2-}_{3(aq)} + 2\,H^+_{(aq)}$.
On trace le diagramme simplifié n.o. $= f(pH)$:



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

2. La réaction à la frontière **A**/**D** est : $Sn^{4+}_{(aq)} + 2\,e^- = Sn^{2+}_{(aq)}$, d'où le potentiel à la frontière : $E = E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left(\dfrac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}\right) = E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left(\dfrac{C_t}{C_t}\right) = E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$.
On lit sur le diagramme que la frontière est au potentiel $E = 0{,}14\,V$, d'où : $E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}14\,V$.

3. La réaction à la frontière **B**/**D** est : $SnO_{2(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$, d'où le potentiel à la frontière : $E = E^\circ_{SnO_2/Sn^{2+}} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left(\dfrac{[H^+]^4}{[Sn^{2+}]}\right) = E^\circ_{SnO_2/Sn^{2+}} - 0{,}030\log(C_t) - 0{,}120\,pH$.
Pour déterminer $E^\circ_{SnO_2/Sn^{2+}}$, on lit sur le diagramme que $E(pH = 0{,}75) = 0{,}14$, d'où : $E^\circ_{SnO_2/Sn^{2+}} = 0{,}14 + 0{,}030\log(C_t) + 0{,}120 \times 0{,}75 = 0{,}14\,V$.
L'équation de la frontière est donc : $E = 0{,}23 - 0{,}120\,pH$.

4. Le point P_2 est l'intersection du segment P_1P_2 avec la frontière **D**/**E** à $E = -0{,}23\,V$.
Au point P_2, on a donc : $0{,}23 - 0{,}120\,pH = -0{,}23$, d'où : $pH = 3{,}8$.

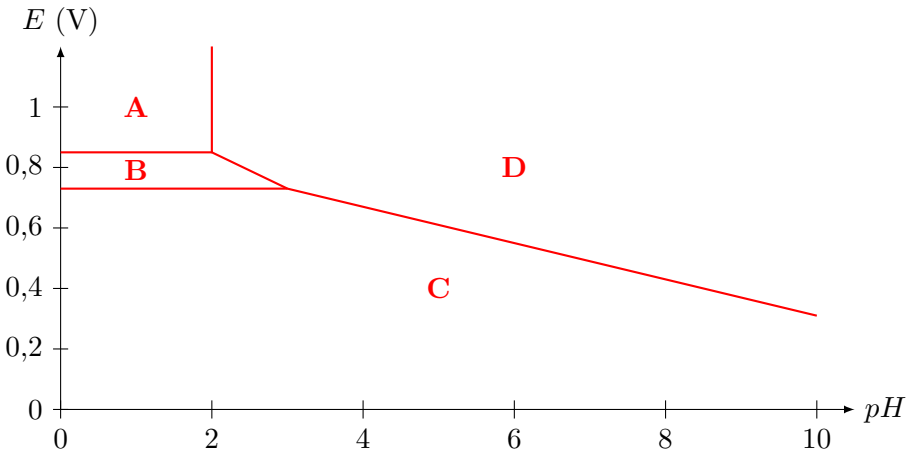
5. Au-delà du point P_2, on observe la disparition du domaine de $Sn^{2+}_{(aq)}$, qui subit donc une réaction de dismutation pour produire $SnO_{2(s)}$ et $Sn_{(s)}$.
Les deux demi-équations sont : $Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = SnO_{2(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$ et $Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Sn_{(s)}$, d'où l'équation-bilan de la dismutation : $2\,Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = SnO_{2(s)} + Sn_{(s)} + 4\,H^+_{(aq)}$.

6. La demi-équation du couple $SnO_{2(s)}/SnO^{2-}_{3(aq)}$ est : $SnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} = SnO^{2-}_{3(aq)} + 2\,H^+_{(aq)}$, soit avec un seul proton échangé : $\dfrac{1}{2}\,SnO_{2(s)} + \dfrac{1}{2}\,H_2O_{(l)} = \dfrac{1}{2}\,SnO^{2-}_{3(aq)} + H^+_{(aq)}$.
La constante d'acidité s'exprime donc : $K_a = [SnO_3^{2-}]^{1/2}\,[H^+]$.

7. La frontière **B**/**C** se situe à $pH = 11{,}0$, or on peut exprimer sur cette frontière : $pH = -\log[H^+] = -\log\left(\dfrac{K_a}{[SnO_3^{2-}]^{1/2}}\right) = pK_a + \dfrac{1}{2}\log C_t$, d'où : $pK_a = pH - \dfrac{1}{2}\log C_t = 12{,}5$.

Exercice 5 : Diagramme potentiel-pH du mercure

Un diagramme potentiel-pH du mercure à 25°C est représenté ci-dessous, où les espèces considérées sont $Hg_{(l)}$, $HgO_{(s)}$, $Hg^{2+}_{(aq)}$ et $Hg^{2+}_{2(aq)}$. Les frontières entre les espèces en solution correspondent à l'égalité de leurs concentrations respectives en élément mercure, avec une concentration totale en élément mercure $C_{tot} = 0{,}01\,mol\cdot L^{-1}$.



Les coordonnées $(pH; E)$ du point commun aux domaines **A**, **B** et **D** sont $(2{,}00; 0{,}85)$, et celles du point commun aux domaines **B**, **C** et **D** sont $(3{,}00; 0{,}73)$.

1. Indiquer à quelle espèce correspond chaque domaine en justifiant la réponse.

2. À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+}.

3. À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple Hg_2^{2+}/Hg.

4. À l'aide du diagramme, déterminer la constante d'équilibre de la réaction suivante :

$$Hg^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HgO_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)}.$$

Correction :

1. Le nombre d'oxydation du mercure dans les différentes espèces est :

- pour $Hg_{(l)}$: n.o.(Hg) = 0 ;
- pour $HgO_{(s)}$: n.o.(Hg) = +II ;
- pour $Hg^{2+}_{(aq)}$: n.o.(Hg) = +II ;
- pour $Hg^{2+}_{2(aq)}$: n.o.(Hg) = +I.

$Hg^{2+}_{(aq)}$ est plus acide que $HgO_{(s)}$ car la réaction acido-basique entre ces deux espèces s'écrit : $Hg^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HgO_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)}$.

On attribue donc les domaines : **A** $= Hg^{2+}_{(aq)}$, **B** $= Hg^{2+}_{2(aq)}$, **C** $= Hg_{(l)}$ et **D** $= HgO_{(s)}$.

2. Pour le couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+}, la demi-équation électronique est : $2\,Hg^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Hg^{2+}_{2(aq)}$.

Le potentiel à la frontière s'exprime : $E = E^\circ_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left(\dfrac{\left[Hg^{2+}\right]^2}{\left[Hg_2^{2+}\right]}\right)$.

À la frontière entre ces deux espèces en solution, la convention de tracé indiquée dans l'énoncé impose :

- $\left[Hg^{2+}\right] = \dfrac{\left[Hg_2^{2+}\right]}{2}$ (égalité des concentrations en élément mercure)
- $\left[Hg^{2+}\right] + 2\left[Hg_2^{2+}\right] = C_{tot}$ (concentration totale en élément mercure)

soit après résolution du système : $\left[Hg^{2+}\right] = \dfrac{C_{tot}}{5}$ et $\left[Hg_2^{2+}\right] = \dfrac{2\,C_{tot}}{5}$.

Le potentiel à la frontière s'exprime donc : $E = E^\circ_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} + 0{,}030\log\left(\dfrac{C_{tot}}{10}\right)$.

Comme la frontière se situe à $E = 0{,}85\,V$, on en déduit : $E^\circ_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} = E - 0{,}030\log\left(\dfrac{C_{tot}}{10}\right) = 0{,}94\,V$.

3. Pour le couple Hg_2^{2+}/Hg, la demi-équation électronique est : $Hg^{2+}_{2(aq)} + 2\,e^- = 2\,Hg_{(l)}$.

Le potentiel à la frontière s'exprime : $E = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left[Hg_2^{2+}\right]$, où la convention de tracé impose : $2\left[Hg_2^{2+}\right] = C_{tot}$ comme $Hg^{2+}_{2(aq)}$ est l'unique espèce en solution à cette frontière, d'où finalement : $E = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + 0{,}030\log\left(\dfrac{C_{tot}}{2}\right)$.

Comme la frontière se situe à $E = 0{,}73\,V$, on en déduit : $E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} = E - 0{,}030\log\left(\dfrac{C_{tot}}{2}\right) = 0{,}80\,V$.

4. La constante d'équilibre de cette réaction acido-basique s'exprime : $K^\circ = \dfrac{[\mathrm{H}^+]_{\text{éq}}^2}{[\mathrm{Hg}^{2+}]_{\text{éq}}}$.

On peut la déterminer à l'aide de la frontière **A/D** où le précipité apparait :

- $[\mathrm{H}^+]_{\text{éq}} = 10^{-pH}$ avec $pH = 2{,}00$ à cette frontière ;
- $[\mathrm{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} = C_{\text{tot}}$ comme $\mathrm{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ est l'unique espèce en solution à cette frontière ;

d'où : $K^\circ = \dfrac{10^{-2\,pH}}{C_{\text{tot}}} = 10^{-2}$.