

Diagrammes potentiel-pH

Exercices

Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent

◆◆◆

On donne figure 1 le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(aq)}^+$, pour une concentration en ions argent égale à $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On superpose au diagramme la droite relative au couple $\text{H}_2\text{O}_{(liq)} / \text{H}_2_{(g)}$, tracée pour $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.

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

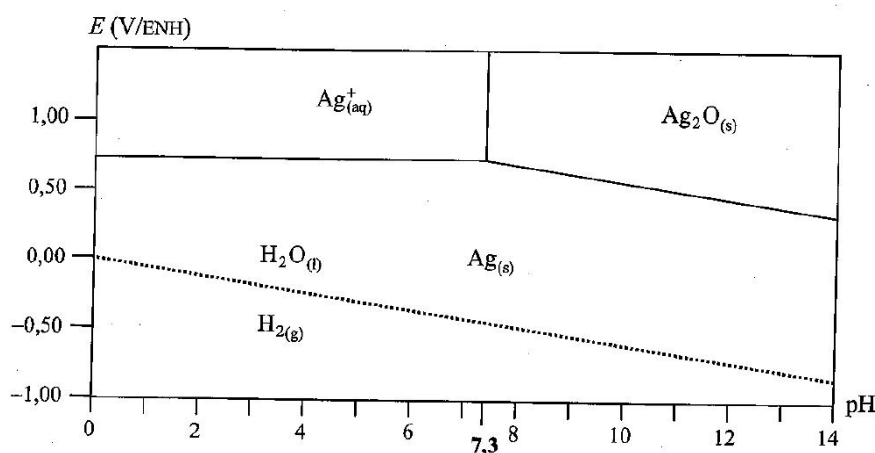


Figure 1 – Diagramme E-pH de l'argent.

- 1 - Établir l'équation de la frontière relative au couple Ag^+/Ag .
- 2 - Déterminer la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.
- 3 - Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions Ag^+ dans la solution? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 4 - L'argent est-il stable dans l'eau? dans l'air?

Exercice 2 : Diagramme E-pH de l'étain

◆◆◆

Un diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain est représenté figure 2. Les espèces prises en compte sont $\text{Sn}_{(s)}$, $\text{SnO}_{2(s)}$, $\text{HSnO}_{2(aq)}^-$, $\text{SnO}_{3(aq)}^{2-}$, $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Sn}_{(aq)}^{4+}$. Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $c_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

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

- 1 - Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.
- 2 - Dédire 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 $\text{SnO}_{2(s)}/\text{SnO}_{3(aq)}^{2-}$ est un couple acide/base. Dédire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a puis son $\text{p}K_a$, exprimés pour un proton échangé et donc éventuellement des nombres stœchiométriques fractionnaires pour les autres espèces.

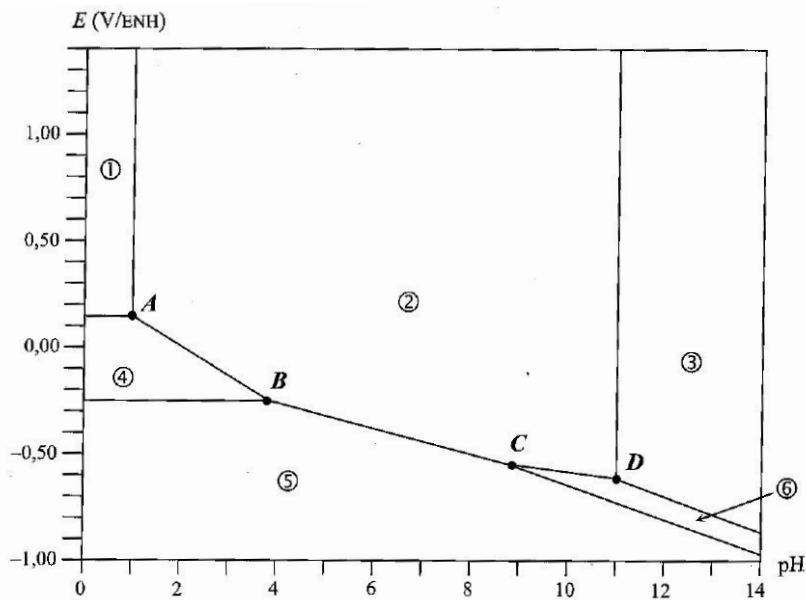


Figure 2 – Diagramme E-pH de l'étain.

Exercice 3 : Corrosion du zinc



La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant, en pratique l'eau ou le dioxygène de l'air. Elle revêt une importance considérable : un quart de la production mondiale de fer ne sert qu'à remplacer du fer corrodé ! Le zingage d'une pièce en fer constitue une protection relativement efficace contre sa corrosion : il s'agit de la recouvrir de zinc métallique. Les aspects thermodynamiques de la corrosion peuvent être étudiés à l'aide des diagrammes potentiel-pH.

On s'intéresse dans cet exercice à la corrosion du zinc. Son diagramme potentiel-pH est représenté figure 3 pour une concentration de tracé égale à $c_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont $\text{Zn}_{(s)}$, $\text{HZnO}_2^-_{(aq)}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{ZnO}_2^{2-}_{(aq)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$. Les conventions de frontière sont les suivantes :

- ▷ il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;
- ▷ à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé c_0 .

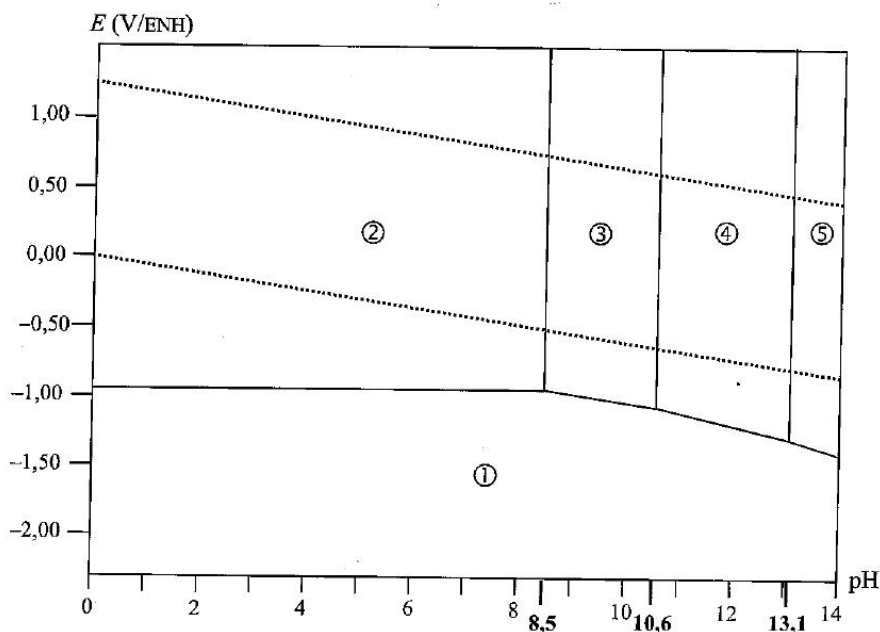


Figure 3 – Diagramme E-pH du zinc.

- 1 - Proposer une explication au choix d'une concentration de tracé aussi faible.
- 2 - Montrer que les espèces $\text{HZnO}_2^-_{(aq)}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{ZnO}_2^{2-}_{(aq)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ sont liées par des équilibres acido-basiques.

Écrire les équations des réactions correspondantes et classer ces espèces par basicité croissante.

3 - Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

4 - On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les couples redox correspondants et établir l'équation des deux droites. On considérera pour les espèces gazeuses une pression partielle égale à 1 bar à la frontière, et on donne les potentiels standards $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

5 - D'après le diagramme, une couche de zinc métallique placée dans une solution aqueuse désaérée est-elle corrodée ? Écrire la ou les équation(s) de réaction associées.

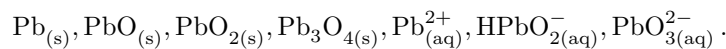
6 - (Question intéressante mais programme PT) Proposer alors une explication à l'utilisation du zinc pour protéger le fer de la corrosion.

Annales de concours

Exercice 4 : Diagramme E-pH du plomb

[CCP PC 2014, ♦♦♦]

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté figure 4 sont les suivantes :



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

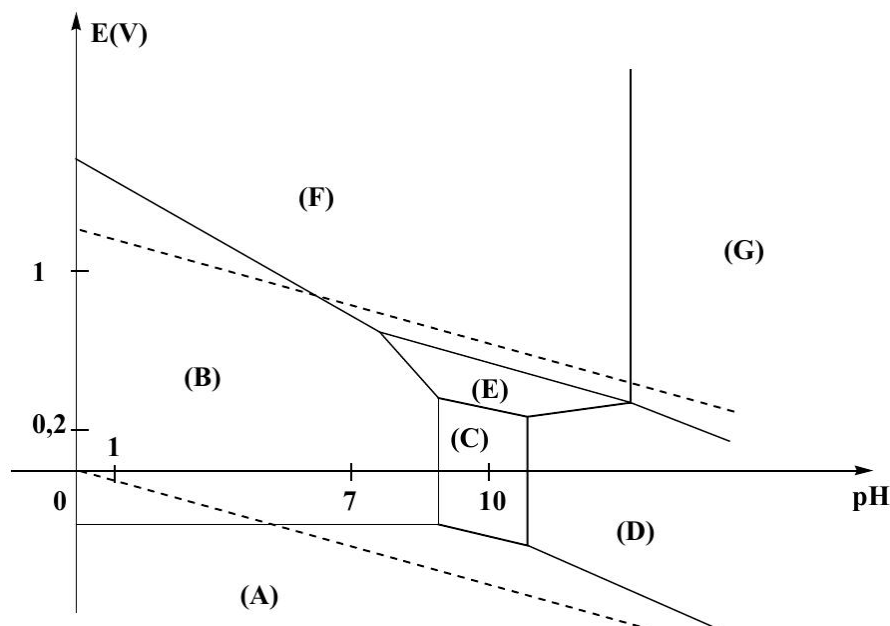
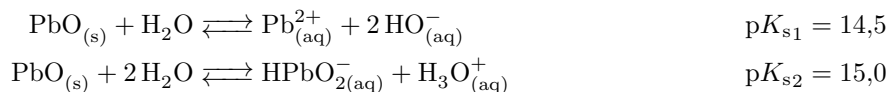


Figure 4 – Diagramme E-pH du plomb.

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 $\text{PbO}_{2(s)}$ et $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

3 - Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $\text{PbO}_{(s)}$.

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.

Exercice 5 : L'eau de Javel**[CCP MP 2016, ♦♦♦]****Document 1 : Composition de l'eau de Javel**

Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste français Claude Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, l'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$), composé résiduel du processus de fabrication, en présence d'un excès de soude. L'eau de Javel est donc oxydante et caustique ($11,5 < \text{pH} < 12,5$) : sa composition varie en fonction du pH d'utilisation et du temps écoulé depuis sa fabrication. Des espèces minoritaires chlorées, chlorite de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{2(\text{aq})}^-$) et chlorate de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$), issues du processus de décomposition de l'eau de Javel peuvent être aussi présentes.

L'eau de Javel est commercialisée sous deux niveaux de dilution dans des bouteilles à 2,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_1 = 1,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et dans des berlingots à 9,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_2 = 1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). On définit le pourcentage de chlore actif par la masse de dichlore formé (suite à une acidification du mélange équimolaire d'ions hypochlorite et chlorure) pour 100 g de solution.

Document 2 : Stabilité des ions hypochlorite

La décomposition de l'eau de Javel avec formation de dioxygène O_2 est favorisée par l'ajout de sels métalliques qui catalysent cette réaction, par une diminution du pH, une augmentation de la force ionique et une augmentation de la température. Cette décomposition, produisant un gaz, conduit dans des récipients fermés à une augmentation de la pression au-dessus du liquide et est donc à éviter pour des raisons de sécurité. L'eau de Javel est donc vendue dans des contenants en plastique étanches à la lumière et non contaminés par des ions métalliques.

En l'absence de catalyseurs, la décomposition de l'ion hypochlorite en ion chlorate $\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$ est beaucoup plus rapide que l'oxydation de l'eau (d'un facteur 10, ce qui correspond approximativement à 95 % de la perte d'ions hypochlorite ClO^-). Les ions chlorate $\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$ présents dans le milieu ne possèdent aucune propriété bactéricide.

Données :

$$\triangleright \frac{RT}{F} \ln 10 \simeq 0,06 \text{ V} ;$$

$$\triangleright \text{masses molaires : } M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

\triangleright potentiels standard des couples d'oxydoréduction :

Couple	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Cl_2/Cl^-	HClO/Cl_2	HClO/Cl^-	ClO^-/Cl^-	$\text{ClO}_3^-/\text{HClO}$	$\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$
E° (V/E.S.H.)	1,23	1,36	1,63	1,49	1,73	1,43	1,32

La figure 5 est la superposition des droites relatives au couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et d'un diagramme simplifié de l'élément chlore, c'est-à-dire dans une situation chimique sans présence d'ions chlorate ClO_3^- . Les seules espèces à envisager sont donc celles des couples de la partie gauche du tableau de données, pour lesquelles on indique la valeur du potentiel standard E° par rapport l'E.S.H. (Electrode Standard à Hydrogène).

La figure 6 superpose au diagramme simplifié du chlore précédent les segments de droites traduisant les lois de Nernst de deux couples où intervient l'ion chlorate, indiquées sur la partie droite du tableau de données.

1 - Indiquer, pour chacun des domaines (A, B, C, D) présents dans les diagrammes potentiel-pH des figures 5 et 6, l'espèce chimique correspondante.

2 - Préciser alors le principe de fabrication de l'eau de Javel à partir du dichlore Cl_2 . Écrire l'équation de la réaction mise en jeu pour une mole de dichlore Cl_2 , notée (1).

3 - Calculer alors la concentration molaire volumique en ions hypochlorite dans les solutions à 2,6 % et 9,6 %.

4 - Écrire l'équation des réactions, notées (2) et (3), responsables de la décomposition des ions hypochlorite. On utilisera les plus petits coefficients stœchiométriques entiers.

5 - Calculer les constantes d'équilibre K_2° et K_3° des deux réactions de décomposition des ions hypochlorite ClO^- .

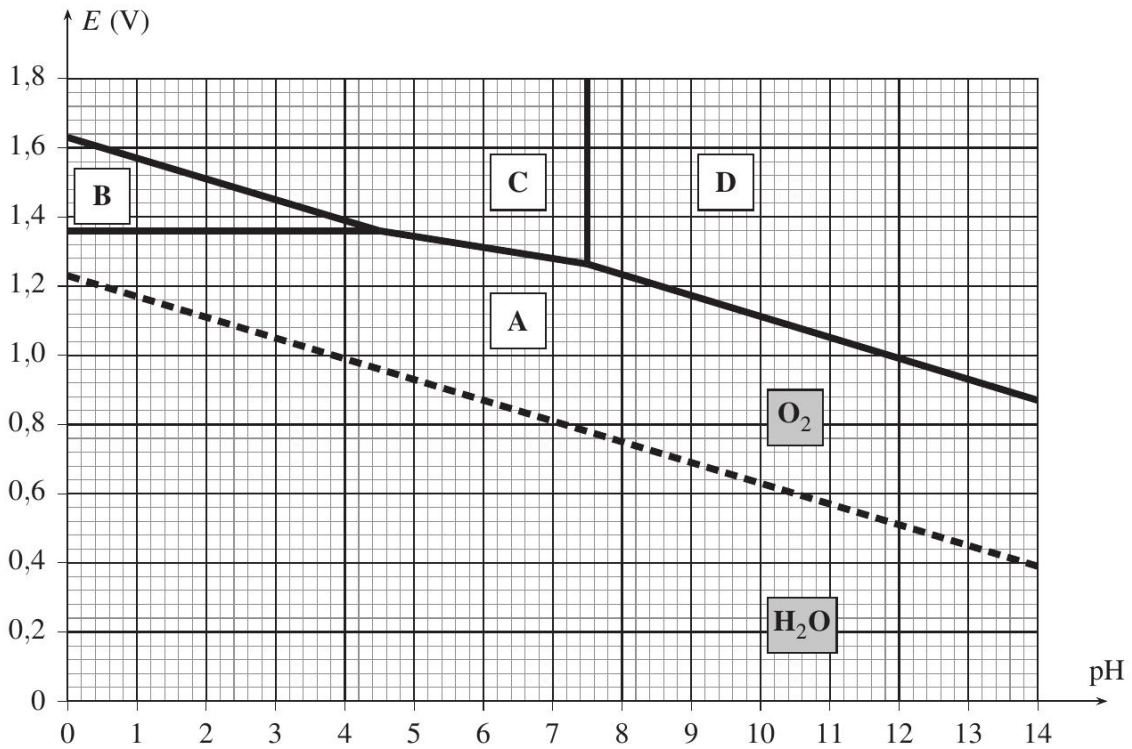


Figure 5 – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et de l'eau. La concentration des espèces dissoutes est de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

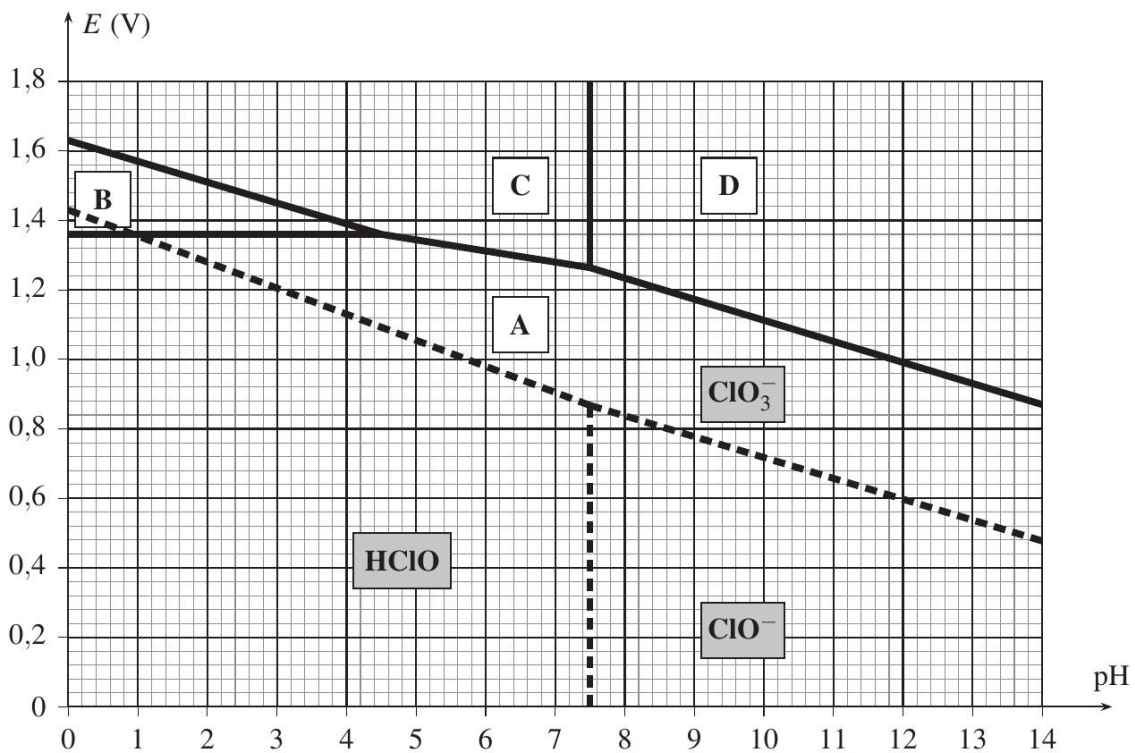


Figure 6 – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et des deux couples faisant intervenir les ions chlorate. La concentration des espèces dissoutes est de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Diagrammes potentiel-pH

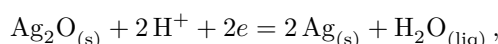
Exercices

Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent

1 La frontière en question est une frontière redox. L'équation de frontière s'obtient par la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \quad \text{soit} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log C_{\text{Ag}^+} = 0,74 \text{ V}.$$

2 Il s'agit à nouveau d'une frontière redox. La demi-équation associée s'écrit



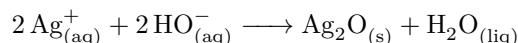
d'où on déduit l'écriture de la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) + 0,03 \log[\text{H}^+]^2 \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) - 0,06\text{pH}.$$

La frontière entre Ag_2O et Ag a donc une pente de $-0,06 \text{ V}$.

| Remarquons que l'équation de la frontière ne dépend pas de la concentration de trace.

3 Supposons le potentiel redox constant au cours de l'opération. On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de Ag^+ . 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



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 $1,23 - 0,06\text{pH}$ (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.

Exercice 2 : Diagramme E-pH de l'étain

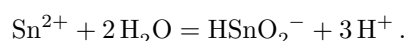
1 Classons d'abord les espèces par nombre d'oxydation. À partir des règles usuelles, on détermine

+IV	$\text{SnO}_2, \text{SnO}_3^{2-}, \text{Sn}^{4+}$
+II	$\text{HSnO}_2^-, \text{Sn}^{2+}$
0	Sn

Il faut ensuite classer les espèces d'un même NO par basicité croissante, par écriture de demi-équations acido-basiques entre elles. Pour le NO IV, on a les réactions



Pour le NO +II, l'équation est plus simple à déterminer et s'écrit sous la forme



Comme la seule espèce susceptible d'intervenir dans l'équation est H^+ , on peut se laisser guider par l'intuition que plus l'espèce est chargée positivement, plus elle sera à même de « libérer » des protons. À défaut, on utilise une méthode adaptée de l'oxydoréduction : équilibrage de l'étain, puis de l'oxygène avec de l'eau, et enfin des hydrogènes et des charges avec H^+ .

On peut enfin construire le diagramme de situation en ordonnant les espèces par basicité croissante, ce qui permet d'attribuer les domaines de stabilité des différentes espèces.

+IV	① Sn ⁴⁺	② SnO ₂	③ SnO ₃ ²⁻
+II	④ Sn ²⁺		⑥ HSnO ₂ ⁻
0	⑤ Sn		

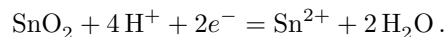
2 La frontière associée au couple Sn⁴⁺/Sn²⁺ est la frontière redox ①/④. Comme il s'agit d'une frontière redox, l'équation de frontière est donnée par la loi de Nernst,

$$E_f = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]_f}{[\text{Sn}^{2+}]_f} = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

car à la frontière $[\text{Sn}^{4+}]_f = [\text{Sn}^{2+}]_f$ par convention. On déduit de la lecture du diagramme

$$E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}.$$

La droite AB est la frontière redox associée au couple SnO₂/Sn²⁺, dont la demi-équation redox s'écrit



La loi de Nernst s'écrit alors

$$E_f = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]} = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log c_0 - 0,12 \text{pH}.$$

Sans même avoir à se soucier de la concentration de tracé, on en déduit que **la pente de la droite AB vaut -0,12 V**.

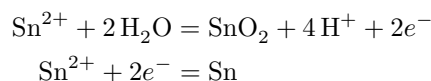
3 Le point B est le point d'intersection de la frontière AB avec la frontière redox entre les domaines ④ et ⑤. Cette frontière, relative au couple Sn²⁺/Sn a pour équation

$$E_f = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log [\text{Sn}^{2+}] = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log c_0 = -0,23 \text{ V}.$$

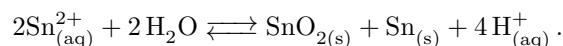
Au point B, on a donc

$$-0,23 = 0,23 - 0,12 \text{pH}_B \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH}_B = 3,8}.$$

Au delà du point B, on observe la disparition du domaine de stabilité du NO +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,



Remarquons qu'au delà du point C, Sn et SnO₂ redeviennent incompatible et peuvent réagir par réaction de médiamutation.

4 Dans SnO₂ et dans SnO₃²⁻, 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 un proton échangé. On en déduit la constante d'acidité,

$$K_a = [\text{SnO}_3^{2-}]^{1/2} [\text{H}^+].$$

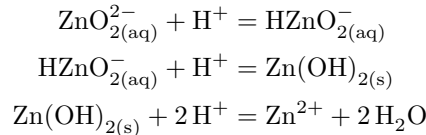
À la frontière acido-basique séparant les domaines de stabilité de ces deux espèces, on lit pH = 11 et on a par convention $[\text{SnO}_3^{2-}] = c_0$, d'où

$$K_a = 10^{-3/2} \times 10^{-11} = 3,2 \cdot 10^{-13} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{p}K_a = 12,5}.$$

Exercice 3 : Corrosion du zinc

1 La corrosion a lieu sous l'effet d'agents extérieurs, comme par exemple l'eau de pluie, et il s'agit d'un phénomène lent. Les ions n'ont donc pas le temps de s'accumuler avant d'être naturellement évacués, ce qui justifie d'utiliser une concentration de tracé très faible.

2 Les équations de couple acide-base successifs sont les suivantes. Pour les trouver, on raisonne à partir du fait qu'une espèce est d'autant plus basique qu'elle est chargée négativement. Ainsi,



3 Le degré d'oxydation de Zn dans $\text{Zn}_{(\text{s})}$ est 0. Le degré d'oxydation de Zn dans chacune des espèces étudiées à la question précédente est +II. Le classement par basicité croissante est déjà effectué, on en déduit alors le diagramme de situation. Comme on y retrouve directement l'allure du diagramme donné par l'énoncé, on peut conclure.

NO = II	② Zn^{2+}		③ $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$		④ $\text{HZnO}_2^-(\text{aq})$		⑤ $\text{ZnO}_2^{2-}(\text{aq})$
NO = 0	① $\text{Zn}_{(\text{s})}$						

Les domaines de stabilité des ions (②, ④, ⑤) sont des domaines de prédominance, alors que les domaines de stabilité des solides (①, ③) sont des domaines d'existence.

| Dans un cas aussi simple, on peut conclure directement, sans passer par le diagramme de situation !

4 Le premier couple redox est le couple H^+/H_2 . La loi de Nernst et l'équation de frontière de ce couple sont

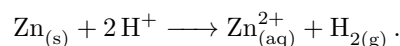
$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p(\text{H}_2)} \quad \text{soit} \quad E_{f/V} = 0 - 0,06 \text{ pH}$$

Le second couple redox est $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, associé à la demi-équation $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$. On en déduit

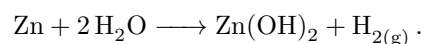
$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03 \log ([\text{H}^+]^2 p(\text{O}_2)) \quad \text{soit} \quad E_{f/V} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

| Pour écrire les valeurs numériques directement dans les équations, on utilise parfois la notation dite de Guggenheim $E_{f/V}$ qui indique que E est numériquement exprimé en volt.

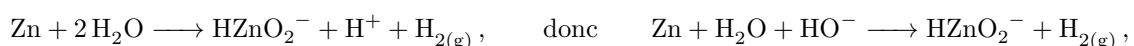
5 Compte tenu du diagramme, le zinc métallique et l'eau ont des domaines de stabilité disjoints : le zinc est instable dans l'eau, donc **une couche de zinc placée dans une solution aqueuse est normalement corrodée**. La réaction associée en milieu acide ($\text{pH} < 8,5$) s'écrit



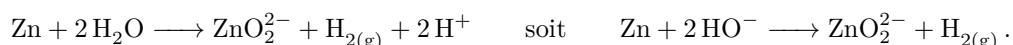
Pour $8,5 < \text{pH} < 10,6$, l'espèce formée n'est plus Zn^{2+} mais $\text{Zn}(\text{OH})_2$, l'équation de réaction s'écrit donc



Pour $10,6 < \text{pH} < 13,1$, on forme désormais $\text{HZnO}_2^-(\text{aq})$, d'où



car il faut respecter la basicité du milieu dans l'écriture de la réaction. Enfin, pour $\text{pH} > 13,1$,



| Au moindre doute sur l'écriture de ces équations, n'hésitez pas à repasser par les demi-équations de chaque couple.

6 D'après ce diagramme, le zinc ne devrait pas pouvoir protéger le fer de la corrosion, puisqu'il doit être lui-même corrodé. Une première explication possible est d'ordre cinétique : les réactions de corrosion pourraient être cinétiquement bloquées, c'est-à-dire trop lentes pour pouvoir avoir lieu. Il s'avère en fait que cette explication n'est pas la bonne. En pratique, une couche d'oxyde de zinc se forme à la surface du zinc métallique, et elle est suffisamment imperméable pour isoler le zinc de l'eau et de l'air, et ainsi le protéger de la corrosion : ce phénomène est appelé **passivation**.

Annales de concours

Exercice 4 : Diagramme E-pH du plomb

[CCP PC 2014]

1 Commençons par classer les différentes espèces en fonction du nombre d'oxydation du plomb.

▷ NO = 0 : $\text{Pb}_{(s)}$;

▷ NO = +II : $\text{PbO}_{(s)}$, Pb^{2+} , HPbO_2^- ;

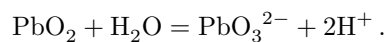
▷ NO = +IV : $\text{PbO}_{2(s)}$, PbO_3^{2-} ;

▷ le cas de $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ est particulier, puisque l'application naïve des règles de calcul donne un nombre d'oxydation égal à $8/3$, ce qui n'est pas possible : comme il y a trois atomes de plomb dans la molécule, on en déduit que deux d'entre eux sont au NO +III et le troisième au NO +II.

Classons maintenant les espèces de chaque NO par basicité croissante. Pour le NO +II, on peut écrire les équilibres acido-basiques



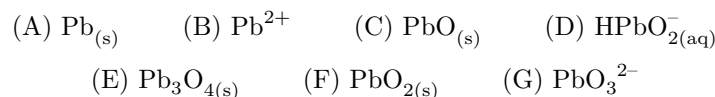
Pb^{2+} est donc à même de « libérer » deux protons, et il est donc plus acide que PbO , lui-même plus acide que HPbO_2^- . En ce qui concerne le NO +IV, on a cette fois



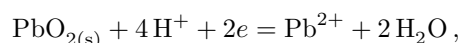
On en déduit le diagramme de situation suivant, où $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ n'est pas représenté :

NO = +IV	PbO_2 PbO_3^{2-}
NO = +II	Pb^{2+} PbO HPbO_2^-
NO = 0	Pb

Comment placer $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$? Comme certains atomes sont au NO +II, on s'attend à ce que son domaine de stabilité ait une partie commune avec la bande du NO +II, et comme le dernier atome est au NO +III il est plutôt sur le haut de cette bande. En outre, comme les NO extrêmes 0 et IV sont nécessairement stables à tout pH, le domaine de stabilité de $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ se trouve dans un domaine de pH pour lequel quatre domaines sont empilés (NO 0, II, III et IV). On en déduit finalement l'identification suivante :



2 Il s'agit d'une frontière redox. La demi-équation du couple s'écrit



ce qui donne comme loi de Nernst

$$E = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{c} \quad \text{soit} \quad E_{\text{fr/V}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ + 0,12 - 0,12 \text{ pH} .$$

La pente de la frontière est donc de $-0,12 \text{ V}$.

3 Le domaine d'existence de PbO est le domaine (C). À la frontière avec le domaine de prédominance de Pb^{2+} , on a

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{fr}} [\text{HO}^-]_{\text{fr}}^2 = K_{s1} \quad \text{et} \quad [\text{Pb}^{2+}]_{\text{fr}} = c$$

car le « premier grain » de solide est formé mais pratiquement aucun ion n'a été consommé. Cela donne

$$c \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]_{\text{fr}}^2} = K_{s1} \quad \text{soit} \quad [\text{H}^+]_{\text{fr}}^2 = c \frac{K_e^2}{K_{s1}} . \quad \text{donc} \quad 2 \log[\text{H}^+] = \log c + 2 \log K_e - \log K_{s1}$$

et finalement

$$\text{pH}_{\text{fr}} = \frac{1}{2} (-\log c + 2 \text{p}K_e - \text{p}K_{s1}) = 8,75 .$$

De même, à la frontière de prédominance avec le domaine de HPbO_2^- ,

$$[\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} [\text{H}^+]_{\text{fr}} = K_{s2} \quad \text{et} \quad [\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} = c$$

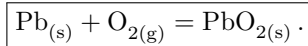
d'où

$$[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \frac{K_{s2}}{c} \quad \text{donc} \quad \log[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \log K_{s2} - \log c \quad \text{et} \quad \boxed{\text{pH}_{\text{fr}} = \text{p}K_{s2} + \log c = 11.}$$

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



Le dioxygène étant de toute façon en large excès, il faut absolument considérer l'espèce du plomb stable en sa présence, et pas une espèce intermédiaire.

Exercice 5 : L'eau de Javel

[CCP MP 2016]

Extrait du rapport officiel : Le jury déplore un problème récurrent d'écriture des demi-équations électroniques et de l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.

- 1 - L'attribution des domaines est globalement bien réussie par une grande majorité de candidats.
- 2 - L'exploitation du diagramme potentiel-pH fourni n'a pas été réalisée afin de préciser le mode de fabrication de l'eau de Javel à partir du dichlore Cl_2 et de sa dismutation en milieu basique.
- 3 - Question très mal traitée alors qu'elle n'engageait que des concepts élémentaires de la chimie (masse volumique, quantité de matière et concentration molaire volumique).
- 4 - Question très peu traitée en raison d'une mauvaise exploitation du diagramme potentiel-pH (présence de domaines disjoints non exploités). De plus, lorsque des équations de réaction sont proposées, ces dernières contiennent encore des électrons, ce qui n'est pas acceptable pour un concours de ce niveau.
- 5 - Rarement traitée car les équations précédentes n'ont pas été établies. Quelques candidats calculent des constantes d'équilibre à partir de demi-équations électroniques ...

1 Les quatre espèces à considérer sont Cl_2 , Cl^- , HClO et ClO^- . Le chlore y a pour nombre d'oxydation

▷ NO = +I : HClO et ClO^- ;

▷ NO = 0 : Cl_2 ;

▷ NO = -I : Cl^- .

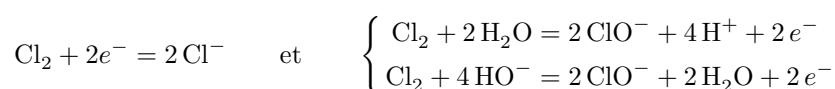
Par ailleurs, on constate directement que HClO est l'acide conjugué de ClO^- . On en déduit alors le diagramme de situation,

NO = +I	$\text{HClO} \mid \text{ClO}^-$
NO = 0	Cl_2
NO = -I	Cl^-

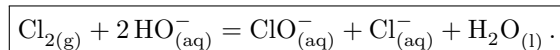
ce qui permet d'identifier



2 On constate sur le diagramme que le dichlore se dismute pour $\text{pH} > 4,5$. En faisant barboter du dichlore (qui est un gaz) dans une solution de soude, donc en milieu fortement basique (le document 1 indique que le pH est de l'ordre de 12), cette dismutation est possible. Pour écrire l'équation bilan correctement, il faut tenir compte du fait que le milieu est fortement basique. Les couples à considérer sont donc Cl_2/Cl^- et ClO^-/Cl_2 .



d'où on déduit l'équation bilan (1)



La précision « pour une mole de Cl_2 » (courante mais très moche) signifie que le dichlore doit être écrit avec un nombre stœchiométrique égal à 1.

3 Compte tenu de l'équation bilan (1), la quantité de matière de dichlore libérable par la solution est égale à la quantité de matière qu'elle contient en ClO^- et en Cl^- . La quantité de matière associée au pourcentage de chlore actif p vaut

$$n = \frac{p \times 100 \text{ g}}{2 M_{\text{Cl}}}.$$

Or les 100 g de solution occupent un volume $V = \frac{100 \text{ g}}{\rho}$, d'où

$$[\text{Cl}^-] = [\text{ClO}^-] = \frac{n}{V} = \frac{p\rho}{2M_{\text{Cl}}}.$$

Numériquement, $[\text{ClO}^-]_1 = 0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{ClO}^-]_2 = 1,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

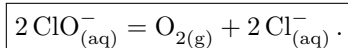
4 On constate sur le diagramme figure 5 que les ions ClO^- sont incompatibles avec l'eau. L'équation bilan de la réaction, qui forme du dioxygène, s'écrit en milieu basique avec le couple ClO^-/Cl^- , qui a pour demi-équation



L'autre couple à considérer est $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, dont la demi-équation s'écrit



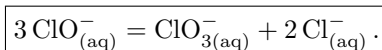
On en déduit l'équation bilan (2),



Par ailleurs, le diagramme figure 6 montre que les ions ClO^- sont instables car incompatibles avec eux-mêmes. La réaction (3) est donc la dismutation de ClO^- . Outre le couple ClO^-/Cl^- , considérons le couple $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$, de demi-équation



On en déduit l'équation de la réaction (3),



5 Ces deux réactions mettent en jeu l'échange de quatre électrons. On en déduit alors leurs constantes d'équilibre,

$$K_2^\circ = 10^{\frac{4[E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})]}{0,06}} = 10^{33}$$

et

$$K_3^\circ = 10^{\frac{4[E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-)]}{0,06}} = 10^{27}.$$