

DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

Tester les bases

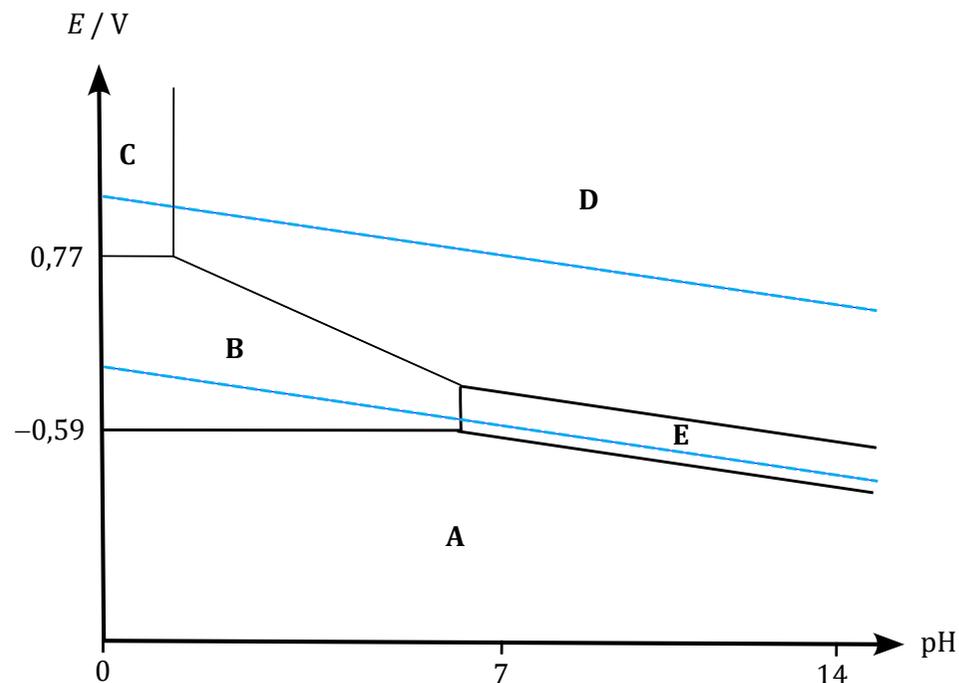
Exercice OR0.1 : Le fer en solution aqueuse

(Grand classique) ★☆☆

Le diagramme potentiel-pH du fer est représenté en fin d'énoncé. Il a été tracé pour une concentration totale en élément fer dissous $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$. Les potentiels apparents des couples d'oxydoréduction de l'eau sont représentés en bleu.

- En justifiant, indiquer quelle espèce du fer est stable ou prédominante dans chacun des domaines A, B, C, D et E.
- Indiquer le type de réaction observée sur frontière horizontale. Même question pour une frontière verticale.
- Retrouver les valeurs des potentiels standards d'oxydoréduction des couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. Justifier.
- Les ions en solution de l'élément fer ($\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$) peuvent être considérés comme des impuretés. Pour les éliminer, la procédure suivante est appliquée : du dioxygène est injecté puis le pH de la solution est amené à 5. Expliquer en quoi ce protocole permet d'éliminer les impuretés et donner les équations des différentes étapes de la réaction.
- Expliquer ce que représentent les droites en bleu. Établir l'équation de ces deux droites.
- Déterminer si le fer métallique est stable dans les eaux océaniques (assimilées à une solution aqueuse de $\text{pH} = 7,0$) en absence de dioxygène. Si non, écrire l'équation de la réaction qui transforme le fer métallique en espèce stable dans ces conditions.

Données à 298 K : $E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^{\circ} = -0,44 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$



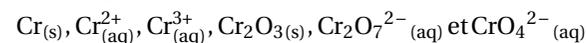
S'entraîner

Exercice OR0.2 : étude du chrome dans l'acier inoxydable

★★☆

L'acier inoxydable est un alliage majoritairement composé de fer, de moins de 1,2 % (en masse) de carbone et contenant également au moins 10,5 % (en masse) de chrome nécessaire pour garantir la formation d'une couche passive résistante à la corrosion. En effet, au contact du dioxygène, une couche d'oxyde de chrome peut se créer à la surface du matériau. Cette couche protège alors l'acier et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer. Nous allons discuter de la formation de cette couche de passivation d'un point de vue thermodynamique.

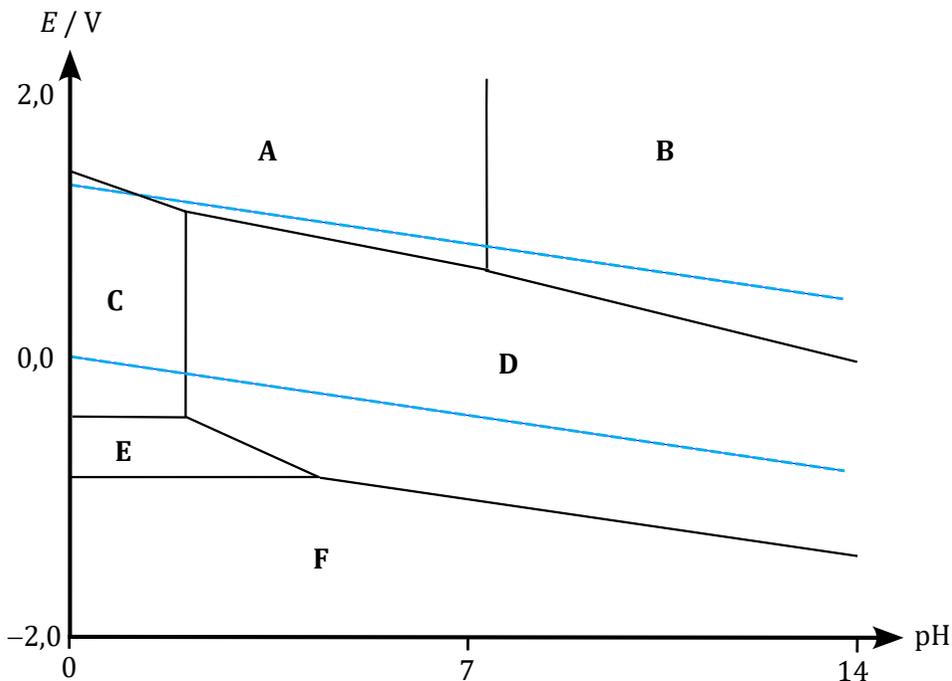
Pour ce faire, on donne ci-dessous le diagramme simplifié potentiel-pH du chrome à 298 K avec celui de l'eau en bleu. La concentration des espèces dissoutes étant de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce dernier fait intervenir six espèces :



1. Indiquer pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.
2. Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.
3. Déterminer la pente de la droite entre le domaine de $\text{Cr}_{(s)}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$.

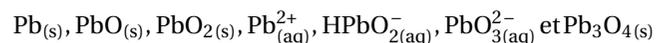
Une couche de passivation dite *native* se forme toujours à la surface d'un acier inoxydable. Lorsque celui-ci est en présence d'une solution dont la valeur du pH est égale à 6, l'acier inoxydable résiste toujours très bien à l'oxydation.

4. Indiquer la formule de l'oxyde responsable de la passivation. Justifier en donnant l'équation de la réaction. Quelle est la conséquence pour l'acier inoxydable étudié?



Exercice OR0.3 : Étude du diagramme potentiel-pH du plomb ★★☆

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme potentiel-pH du plomb représenté ci-après sont les suivantes :



La concentration de chaque espèce dissoute est égale à : $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés bleu sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

1. Attribuer à chacun des domaines du diagramme potentiel-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.
2. Définir ce que sont les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation. Puis nommer ceux du plomb.
3. Déterminer la valeur de la pente de la frontière entre les domaines de $\text{PbO}_{2(s)}$ et $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.
4. Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $\text{PbO}_{(s)}$.
5. L'ingestion de plomb provoque le saturnisme. À l'aide du diagramme du plomb et sachant que les Romains avaient un système de canalisations en plomb, expliquer pourquoi nombre d'entre eux souffraient du saturnisme.

Données :

- $\text{PbO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^- \quad K_{s,1} = 10^{14,5}$
- $\text{PbO}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{HPbO}_{2(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ \quad K_{s,2} = 10^{15,0}$

