

## DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

### Tester les bases

#### Exercice OR0.1 : le fer en solution aqueuse

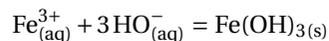
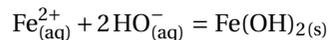
(Grand classique) ★☆☆

1. En classant les espèces par nombre d'oxydation croissant et basicité croissante, on obtient le tableau suivant :

n.o. croissant ↑	3	Fe <sub>(aq)</sub> <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3(s)</sub>
	2	Fe <sub>(aq)</sub> <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sub>2(s)</sub>
	1	Fe(s)	
pH croissant →			

domaine	espèce chimique
A	Fe <sub>(s)</sub>
B	Fe <sub>(aq)</sub> <sup>2+</sup>
C	Fe <sub>(aq)</sub> <sup>3+</sup>
D	Fe(OH) <sub>2(s)</sub>
E	Fe(OH) <sub>3(s)</sub>

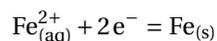
Ce diagramme s'appuie sur les équations de réaction suivantes :



2. Entre deux espèces séparées par une **frontière horizontale**, il y a une **réaction d'oxydoréduction**.

Entre deux espèces séparées par une **frontière verticale**, il y a une **réaction acido-basique**.

3. Pour le couple Fe<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup>/Fe<sub>(s)</sub>, la réaction est la suivante :



À la frontière, le potentiel de NERNST s'écrit donc :

$$E = E_{\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^\circ + \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{frontière}}}{c^\circ}\right)$$

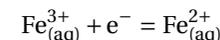
On en déduit que :

$$E_{\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^\circ = E - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{frontière}}}{c^\circ}\right)$$

Application numérique :  $E_{\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^\circ = -0,59 - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{1,0 \times 10^{-5}}{1}\right) = -0,44 \text{ V}$

La valeur tabulée pour le potentiel standard du couple Fe<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup>/Fe<sub>(s)</sub> est alors retrouvée.

Pour le couple Fe<sub>(aq)</sub><sup>3+</sup>/Fe<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup>, la réaction est la suivante :



À la frontière, le potentiel de NERNST s'écrit donc :

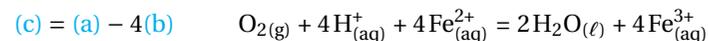
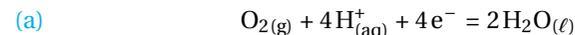
$$E = E_{\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}}^\circ + \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{frontière}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{frontière}}}\right)$$

Sachant qu'à la frontière [Fe<sup>2+</sup>] = [Fe<sup>3+</sup>] :

$$E = E_{\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ V}$$

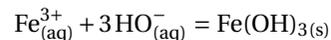
La valeur tabulée pour le potentiel standard du couple Fe<sub>(aq)</sub><sup>3+</sup>/Fe<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup> est alors retrouvée.

4. La première étape sert à oxyder les ions Fe<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup> en ions Fe<sup>3+</sup>. En effet, d'après le diagramme potentiel-pH les domaines des ions Fe<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup> et du dioxygène sont disjoints donc la réaction est thermodynamique favorable. La réaction s'écrit :

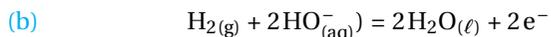


La deuxième étape consiste à former l'hydroxyde de fer Fe(OH)<sub>3</sub> en dépassant le pH de la frontière entre les deux espèces. Cette espèce est solide et donc facile à éliminer. La

réaction s'écrit :



5. À pH = 7, les domaines du fer solide et de l'eau sont **disjoints**. Ainsi, la réaction entre les deux est **thermodynamiquement favorable**. Selon la valeur du pH, des ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  peuvent se former. L'équation de la réaction est la suivante :



On observe la **corrosion du fer** car le fer devient une espèce soluble dans l'eau.

## S'entraîner

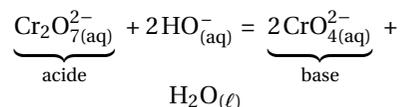
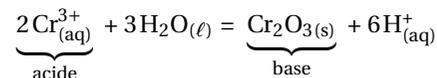
### Exercice OR0.2 : étude du chrome dans l'acier inoxydable



1. En classant les espèces par nombre d'oxydation croissant et basicité croissante, on obtient le tableau suivant :

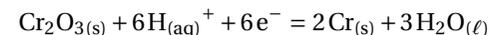
n.o. croissant ↑	<b>+VI</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$	$\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$
	<b>+III</b>	$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$
	<b>+II</b>	$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$	
	<b>0</b>	$\text{Cr}_{(\text{s})}$	
<b>pH croissant →</b>			

Les réactions suivantes permettent de placer les espèces ayant une frontière verticale commune en fonction du pH :



domaine	espèce chimique
A	$\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$
B	$\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$
C	$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$
D	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$
E	$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$
F	$\text{Cr}_{(\text{s})}$

2. Les domaines du chrome et de l'eau sont joints donc ce métal est stable dans l'eau désaérée. Mais quand celle-ci est aérée, sachant que les domaines du dioxygène et du chrome sont disjoints, le chrome n'est plus thermodynamiquement stable. Il peut soit former l'ion  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$  soit l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$  suivant le pH.
3. La réaction à la frontière entre le domaine du  $\text{Cr}_{(\text{s})}$  et du  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$  est



Le potentiel de NERNST à cette frontière est :

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}/\text{Cr}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{RT \ln(10)}{6\mathcal{F}} \log \left( \frac{[\text{H}^{+}]^6}{c^{\circ 6}} \right)$$

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}/\text{Cr}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{RT \ln(10)}{6\mathcal{F}} \log \left( \frac{[\text{H}^{+}]^6}{c^{\circ 6}} \right)$$

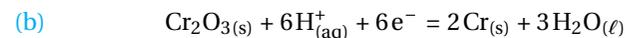
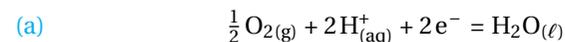
$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}/\text{Cr}_{(\text{s})}}^{\circ} - 0,06\text{pH}$$

La pente est donc de  $-0,06$  V par unité de pH. On remarque d'ailleurs que celle-ci est bien parallèle aux droites des frontières du domaine de l'eau.

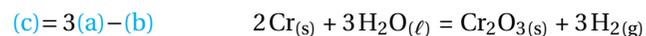
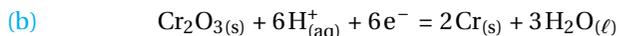
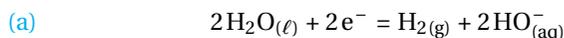
4. D'après la réponse à la question 2), le chrome n'est pas stable en milieu aqueux et à pH supérieur à 6. Il se forme alors de l'oxyde de chrome +III.

Dans l'eau aérée, il existe deux oxydants possibles : l'eau et le dioxygène.

La réaction avec le dioxygène est la suivante :



La réaction avec l'eau est la suivante :



**Remarque :** Sachant que le milieu est plutôt neutre, voire basique, on privilégie l'équation d'oxydation de l'eau en milieu neutre.

Dans les deux cas, il y a formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ . Cet oxyde n'étant **pas soluble dans l'eau** il permet de former une **couche protectrice** face aux nouvelles attaques oxydantes.

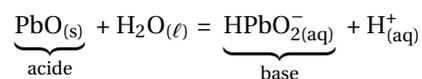
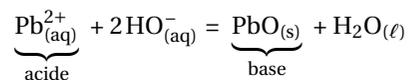
### Exercice *OR0.3* : étude du diagramme potentiel-pH du plomb



1. En classant les espèces par nombre d'oxydation croissant et basicité croissante, on obtient le tableau suivant :

n.o. croissant ↑	+IV	$\text{PbO}_2(\text{s})$		
	+8/3	$\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$		
	+II	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{PbO}(\text{s})$	$\text{HPbO}^-_{2(\text{aq})}$
	0	$\text{Pb}(\text{s})$		
	pH croissant →			

Les réactions suivantes permettent de placer les espèces ayant une frontière verticale commune en fonction du pH :



Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$  est de  $+\frac{8}{3}$  car :

$$3 \times \text{n.o.}(\text{Pb})_{\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})} + (-2) \times 4 = 0 \quad \text{d'où} \quad \text{n.o.}(\text{Pb})_{\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})} = +\frac{8}{3}$$

**Remarque :** <Rapport de jury> « L'attribution ne pose pas de réel problème. Mais l'absence de toute justification basée sur la notion de nombre d'oxydation conduit à des sanctions. »

2. Le **domaine d'immunité** est le domaine de stabilité du **métal** de l'espèce chimique étudiée, le métal y est thermodynamiquement stable.

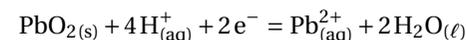
Le **domaine de corrosion** est le domaine où l'élément métallique prédomine sous la forme d'une **espèce soluble** dans l'eau.

Le **domaine de passivation** est celui où l'élément métallique prédomine sous la forme d'une **espèce insoluble** dans l'eau (souvent **oxyde** ou **hydroxyde**). La formation de cette espèce protège à priori le métal de la corrosion.

Dans le cas du plomb :

domaine d'immunité	domaine de corrosion	domaine de passivation
A	B et D	C, E et F

3. Pour déterminer la pente d'une droite dans un diagramme potentiel-pH, il faut écrire la demi-équation d'oxydoréduction puis donner l'expression du potentiel de NERNST en fonction du pH. Dans le cas du couple  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ , l'équation d'oxydoréduction est la suivante :



Le potentiel de NERNST de ce couple s'écrit donc :

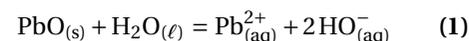
$$E = E^\circ_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}} + \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{frontière}} c^{\circ 3}} \right)$$

Sachant que le diagramme est tracé à 298 K et que l'on ne s'intéresse qu'à la pente de la droite en fonction du pH alors :

$$E = A + \frac{0,06 \times 4}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right) \quad \text{soit} \quad \boxed{E = A - 0,12\text{pH}}$$

La pente est donc de  $-0,12$  V par unité de pH.

4. À la frontière entre  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{PbO}_2(\text{s})$ , on a la réaction suivante :



La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction est le produit de solubilité  $K_{s,1}$ . On cherche donc le pH auquel la précipitation commence. On a alors

$$Q_{r,1} = K_{s,1} \text{ soit } \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{c^3} = K_{s,1}. \text{ On a donc :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \cdot \sqrt{\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_{s,1}c^{\circ}}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \left( \log \left( \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{c^{\circ}} \right) - \text{p}K_{s,1} \right)}$$

*Application numérique :*  $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (14,5 - 4) = 8,75$

La valeur de pH trouvé est donc cohérente avec le diagramme potentiel-pH donné.

La réaction précédente s'arrête lorsque la réaction suivante commence :



La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction est le produit de solubilité  $K_{s,2}$ . On cherche donc le pH auquel cette réaction devient prépondérante donc où

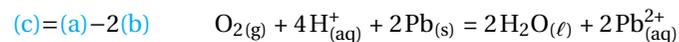
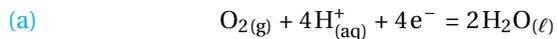
$$Q_{r,2} = K_{s,2} \text{ soit } \frac{[\text{HPbO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^2} = K_{s,2}. \text{ Il vient donc :}$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_{s,2} + \log \left( \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_{s,1}c^{\circ}} \right)}$$

*Application numérique :*  $\text{pH} = 15 - 4 = 11$

La valeur de pH trouvée est donc cohérente avec le diagramme potentiel-pH donné.

5. D'après le diagramme potentiel-pH, on observe qu'à partir de  $\text{pH} = 4$ , le domaine de l'eau et du plomb sont joints donc il n'y a pas de problème à priori lorsque l'eau est à un pH proche de 7. Cependant, *le plus souvent* l'eau qui circulait dans les villes romaines était aérée. Or, le domaine du dioxygène et du plomb sont disjoints donc la réaction entre les deux est thermodynamiquement favorable. La réaction est la suivante :



Cette réaction explique la possibilité du passage du plomb solide en milieu aqueux. Néanmoins, cette réaction doit être cinétiquement lente donc les Romains ont mis du

temps à s'en apercevoir.