

DIAGRAMMES E-pH - corrigé des exercices

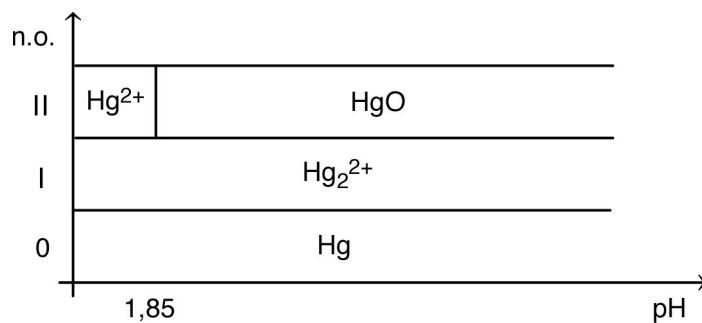
A. EXERCICES DE BASE

I. Diagramme potentiel-pH du soufre

.

II. Diagramme potentiel-pH du mercure

- a. • Aux nombres d'oxydation (0) et (I), les espèces mentionnées sont respectivement Hg et Hg_2^{2+} .
 ♦ remarque : en milieu plus ou moins basique, on pourrait envisager un précipité comme HgOH ou $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, mais l'énoncé ne donne aucune indication, donc il faut supposer que cela n'intervient pas.
- Au nombre d'oxydation (II), l'énoncé cite Hg^{2+} et HgO ("version déshydratée" de l'hydroxyde $\text{Hg}(\text{OH})_2$). La dissociation du précipité correspond à : $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$; le produit de solubilité est : $K_s = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$; la concentration à la limite d'apparition du précipité est : $[\text{Hg}^{2+}] = C$, ce qui correspond à : $\text{pH} = \text{pK}_e + \frac{1}{2}(\text{pC} - \text{pK}_s) = 1,85$.
 - On peut résumer ceci par le diagramme suivant :



- Pour le couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ (avec $\text{pH} < 1,85$) la limite de prépondérance correspond à des quantités égales de Hg (II) et Hg (I) : $[\text{Hg}^{2+}] = 2[\text{Hg}_2^{2+}]$; la condition $[\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}] = C$ impose alors : $[\text{Hg}^{2+}] = \frac{C}{2}$ et $[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C}{4}$.
- La demi-réaction s'écrit : $2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$; le potentiel à la limite de prépondérance est par conséquent : $E = E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) = E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - \frac{\beta}{2} \text{pC} = 0,88 \text{ V}$.
- Pour le couple $\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}$ ($\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ avec $\text{pH} > 1,85$) la limite de prépondérance correspond à l'apparition de HgO : $2[\text{Hg}^{2+}] = C$.
- La demi-réaction s'écrit : $2 \text{HgO} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$; le potentiel à la limite de prépondérance est par conséquent :

$$E = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) - \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{C}{2} \right) - 2\beta \text{pH}.$$

- La valeur du potentiel de référence $E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+})$ peut se déduire (entre autres) de la comparaison des deux expressions en présence du précipité :

$$E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) = E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{\beta}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) \quad \text{avec} \quad [\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_s [\text{H}^+]^2}{K_e^2} ;$$

$$E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) = E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + 2\beta \text{pK}_e - \beta \text{pK}_s = 1,07 \text{ V}.$$

• Ainsi : $E = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) - \frac{\beta}{2} \log\left(\frac{C}{2}\right) - 2\beta \text{pH}$ avec $E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) - \frac{\beta}{2} \log\left(\frac{C}{2}\right) = 1,11 \text{ V.}$

◊ remarque : on peut vérifier le raccordement par continuité à la limite pH = 1,85 : $E = 0,89 \text{ V}$; ce raccordement n'est pas rigoureux car les limites de prépondérance correspondent respectivement à $[\text{Hg}^{2+}] = \frac{C}{2}$ et $[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C}{4}$ en l'absence de précipité, mais $[\text{Hg}^{2+}] = C$ et $[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C}{2}$ à la limite du précipité ; or $\log\left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}\right)$ n'a pas exactement la même valeur dans ces deux conditions (la différence est $\frac{\beta}{2} \log(2) = 0,01 \text{ V.}$)

• Pour le couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ la limite de prépondérance correspond à l'apparition de Hg : $2 [\text{Hg}_2^{2+}] = C$.

• La demi-réaction s'écrit : $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$; le potentiel à la limite de prépondérance est par conséquent : $E = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\beta}{2} \log\left(\frac{C}{2}\right) = 0,72 \text{ V.}$

• On constate alors que les limites $\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ se recoupent :

$$E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) - \frac{\beta}{2} \log\left(\frac{C}{2}\right) - 2\beta \text{pH} = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\beta}{2} \log\left(\frac{C}{2}\right) ;$$

$$\text{pH} = \frac{E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}{2\beta} - \frac{1}{2} \log\left(\frac{C}{2}\right) = 3,28.$$

• Pour $\text{pH} > 3,28$ il faut donc considérer le couple HgO/Hg : $\text{HgO} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$; le potentiel à la limite de prépondérance est alors :

$$E = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}) + \frac{\beta}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}) - \beta \text{pH}.$$

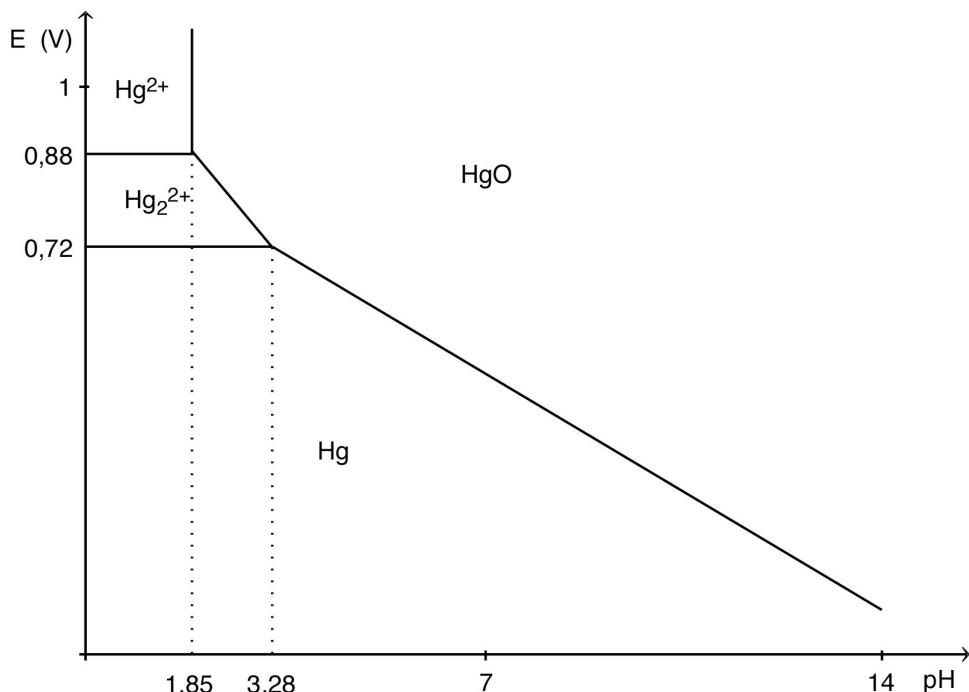
• La valeur du potentiel de référence $E^0(\text{HgO}/\text{Hg})$ peut se déduire (entre autres) du raccordement par continuité à $\text{pH} = 3,28$:

$$E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\beta}{2} \log([\text{Hg}_2^{2+}]) = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}) - \beta \text{pH} \text{ avec } [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C}{2} ;$$

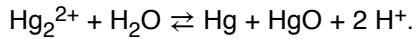
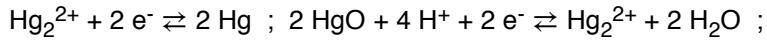
$$E^0(\text{HgO}/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\beta}{2} \log\left(\frac{C}{2}\right) + \beta \text{pH} = 0,91 \text{ V.}$$

◊ remarque : ce raccordement est rigoureux car les limites de prépondérance correspondent à $[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C}{2}$ aussi bien en présence d'un précipité que de l'autre.

• Ceci peut être résumé par le diagramme E-pH suivant :



- b. • En milieu basique, l'ion Hg_2^{2+} se dismute selon les demi-réactions et le bilan suivants :



- La constante d'équilibre de la réaction de dismutation est donc :

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \quad \text{avec} \quad \log(K) = \frac{E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - E^0(\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+})}{\beta} = -5,25 \quad \text{c'est-à-dire} \quad K = 5,6 \cdot 10^{-6}.$$

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

III. Diagramme potentiel-pH du manganèse

a).

b).