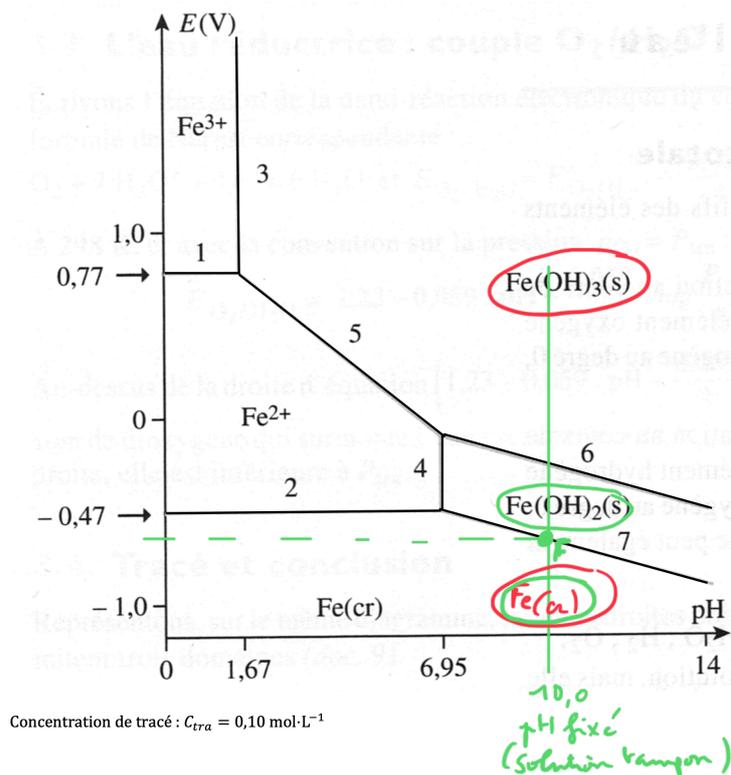


## II - Prévisions de transformations à partir des diagrammes

### II.1 Médiامتutation et dismutation

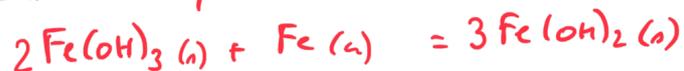
Premier exemple :

« Dans 1 litre d'une solution tampon à pH = 10,0, on introduit une spatule d'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (0,10 mol) et une spatule de fer en poudre (0,10 mol). Décrire l'état final prévisible... »



• espèces apportées en domaines dissolus

⇒ il se produit une médiامتutation quantitative :

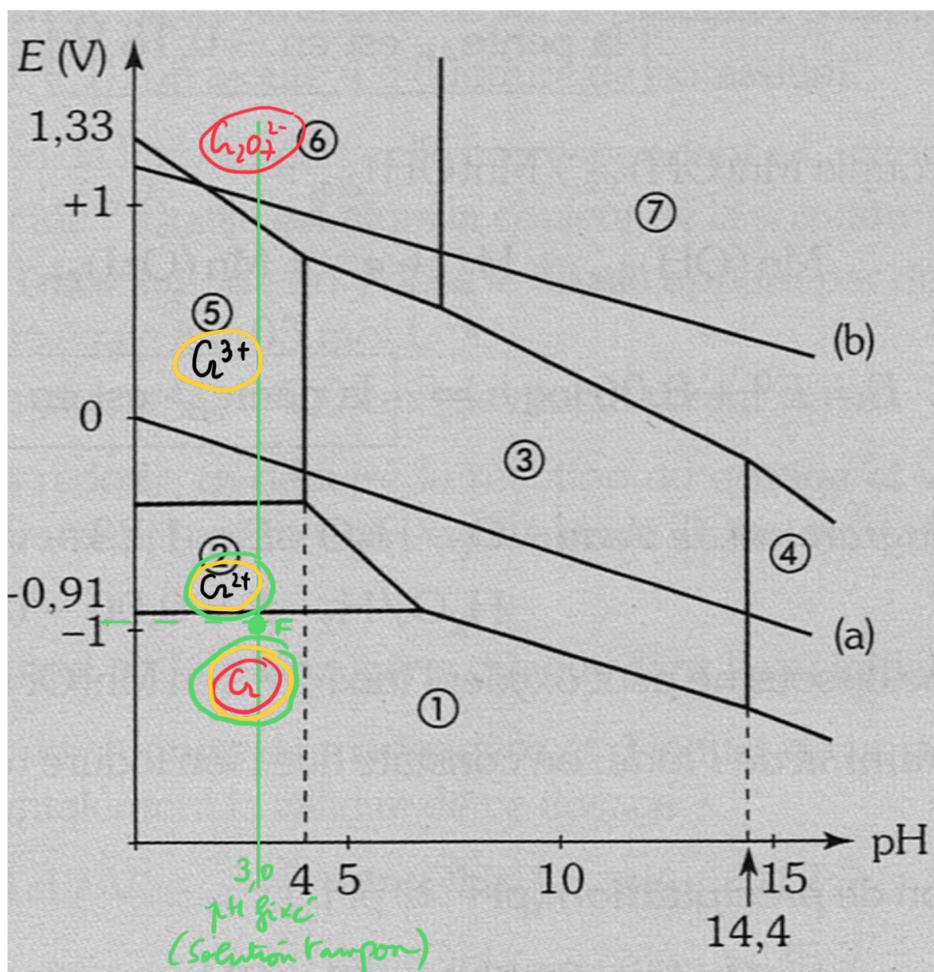


• RL corps condensé par	apporté	0,10	0,10	0	) mol
⇒ réaction TOTALE	BILAN	0	0,05	0,15	

• État final : point F, sur la frontière 7 co-existence des deux solides  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}$ .

Deuxième exemple :

« Dans 1 litre d'une solution tampon à pH = 3,0 contenant du dichromate de potassium  $K_2(Cr_2O_7)$  à la concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on introduit une spatule de chrome en poudre (0,50 mol). Décrire l'état final prévisible... »



Espèces du chrome à considérer :  
 Solutés :  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $CrO_2^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$   
 Solides :  $Cr$ ,  $Cr(OH)_3$

- espèces apportées en domaines disjoints : il se produit une médianction quantitative. Mais pour donner quoi?  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , les deux?...
- Comme on ne le sait pas encore à ce stade, on va faire une première réaction pour "rapprocher" les domaines :

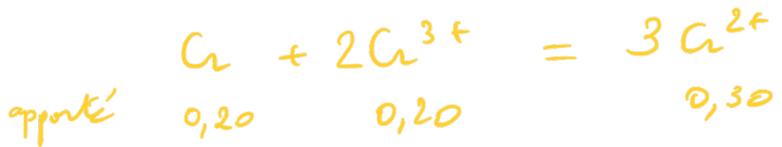


apporté	0,50	0,10	0	0
BILAN	0,20	0	0,30	0,20

⇒ on obtient un état intermédiaire fictif, équivalent au problème initial, contenant  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  ⇒ on les intègre sur le diagramme

⇒  $\text{Cr}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sont dans des domaines disjointes

⇒ on prévoit la médianisation quantitative:



BILAN 0,10      ~~0,20~~      0,60  
(traces)

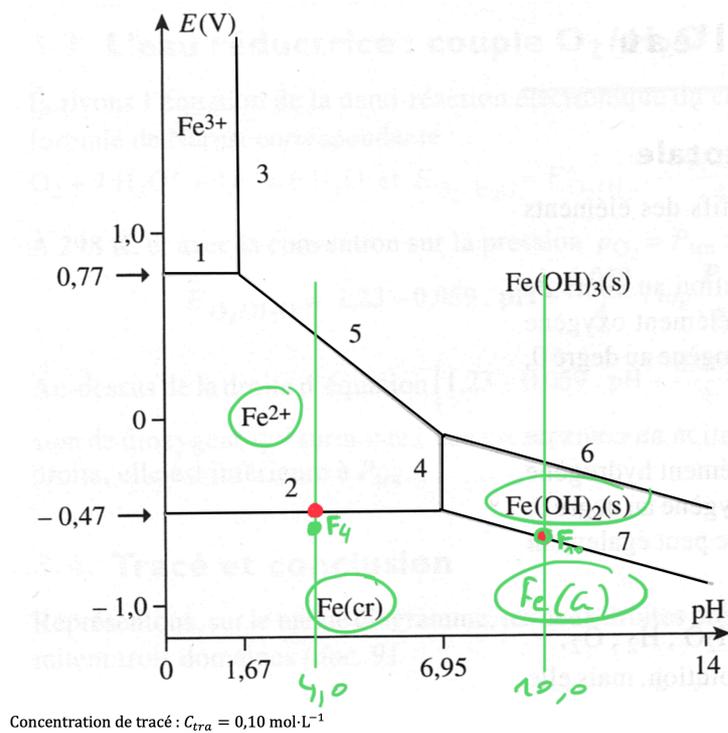
- État final: point F, dans le domaine d'existence de  $\text{Cr}$ , proche de la frontière car  $\text{Cr}^{2+}$  en concentration importante ( $[\text{Cr}^{2+}] = 0,60 \text{ mol/L}$ ), zone tampon redox de  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$ .

$E_F$  se calcule par la loi de Nernst appliquée à  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$

(on vérifie ensuite  $[\text{Cr}^{3+}]$  négligeable par unité de  $E$  avec  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ , puis  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  négligeable par unité de  $E$  avec  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ).

Troisième exemple :

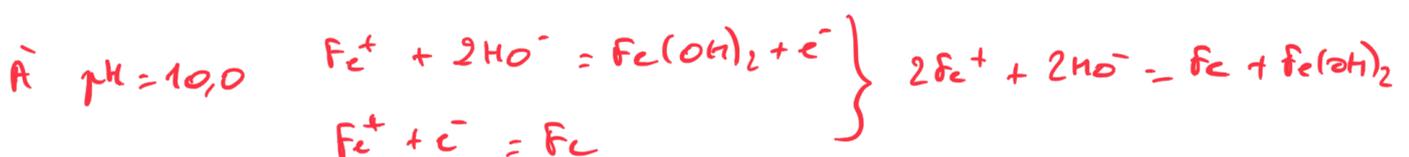
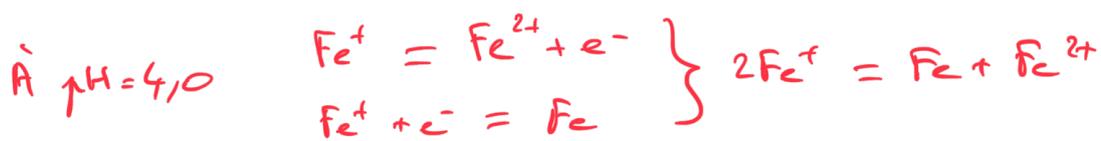
« Décrire ce qu'il se passe et quel sera l'état final si on introduit 0,10 mol d'ions  $\text{Fe}^+$  dans 1 litre d'une solution tampon a) à  $\text{pH} = 4,0$  ; b) à  $\text{pH} = 10,0$  »



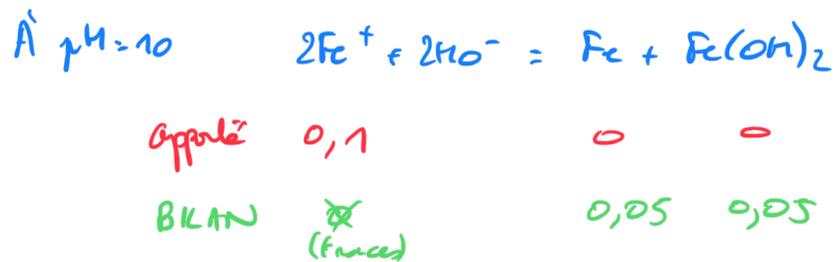
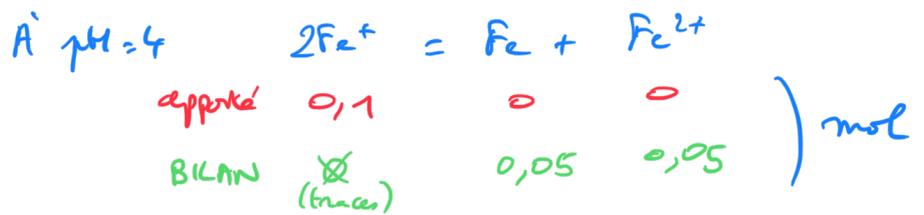
$\text{Fe}^+$  est du fer au n.o. = +I. Or aucune espèce de ce n.o. n'est stable, quel que soit le pH !

$\Rightarrow \text{Fe}^+$  va se dismuter quantitativement.

- points rouges : représentent entre quels n.o. stables se situerait le n.o. +I  $\Rightarrow$  la dismutation va produire les deux espèces immédiatement contiguës :



• BILANS de matière



• À  $\text{pH} = 4$ , l'état final est le point F4, dans le domaine d'existence de Fe et proche de la frontière car il y a beaucoup de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/L}$ ) : tampon redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .

À  $\text{pH} = 10$ , l'état final est le point F10, sur la frontière ? car les deux solides Fe et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sont présents.

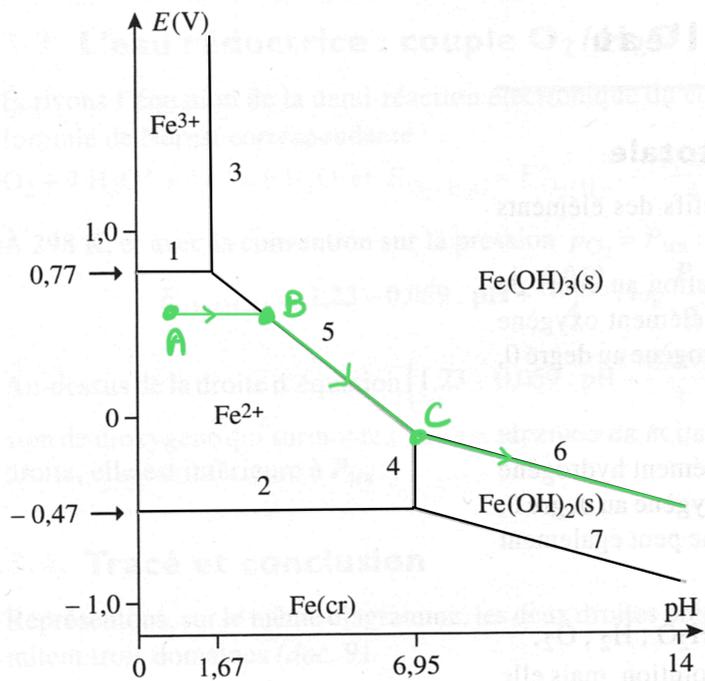
Quatrième exemple :

« Soit une solution limpide contenant du sulfate ferreux  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  à la concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette solution contient également un peu d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  (environ 1/100 ème de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$ ). »

→ donc ions  $\text{Fe}^{2+}$

On ajoute progressivement de la soude dans cette solution.

Décrire ce qu'il va se passer, écrire les équations, donner l'évolution du potentiel de la solution »



Concentration de trace :  $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- Point de départ : A  
 $[\text{Fe}^{2+}] \gg [\text{Fe}^{3+}]$ , solution limpide donc à gauche de la frontière 5 donc milieu acide.
- On ajoute  $\text{HO}^-$  : le pH augmente ( $\text{HO}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ )  
 Segment : A → B
- Point B : apparition brusque du précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , à cause de la réaction  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \dots$  qui se poursuit sur le segment B → C au fur et à mesure qu'on ajoute  $\text{HO}^-$ .

NB: (BC) est confondu avec la frontière 5 car  $(Fe^{2+})$  reste égale à  $C_{tra}$  et  $Fe(OH)_3$  est présent.

- Point C : apparition brusque du précipité  $Fe(OH)_2$ , à cause cette fois de la réaction  $Fe^{2+} + 2HO^- = Fe(OH)_2 \dots$  qui se poursuit sur la frontière 6, car les deux précipités sont alors présents.

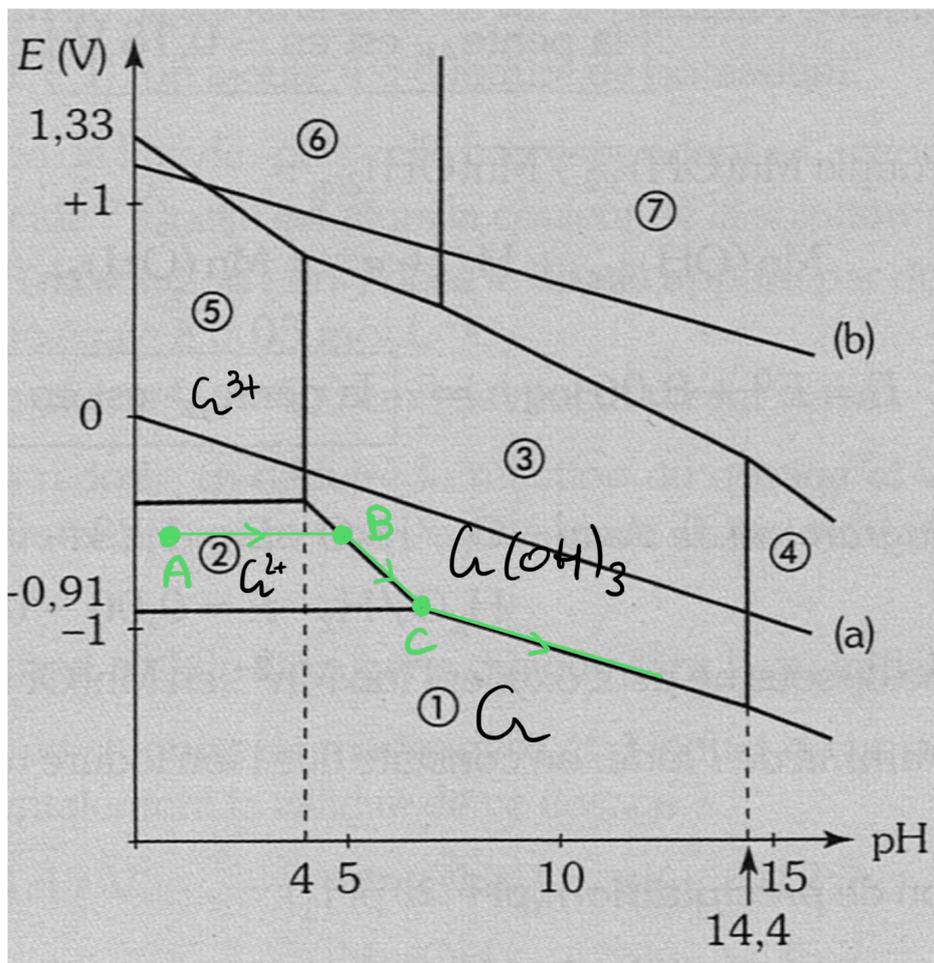
NB: on reste proche du point C tant qu'il reste de ions  $Fe^{2+} \dots$  puis quand ils sont épuisés, le milieu devient franchement basique car la sonde est en excès, toujours en restant sur la frontière 6.

Cinquième exemple :

« Soit une solution limpide contenant des ions  $\text{Cr}^{2+}$  à la concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette solution contient également un peu d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  (environ 1/100 ème de la concentration de  $\text{Cr}^{2+}$ ).

On ajoute progressivement de la soude dans cette solution.

Décrire ce qu'il va se passer, écrire les équations, donner l'évolution du potentiel de la solution »



Espèces du chrome à considérer :  
 Solutés :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   
 Solides :  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

- Point de départ : A  
 $[\text{Cr}^{4+}] \gg [\text{Cr}^{3+}]$ , solution limpide donc à gauche de la frontière ②/③ donc milieu acide.
- On ajoute  $\text{HO}^-$  : le pH augmente ( $\text{HO}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ )  
 Segment : A  $\rightarrow$  B

• Point B : apparition brusque du précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , à cause de la réaction  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \dots$  qui se poursuit sur le segment  $B \rightarrow C$  au fur et à mesure qu'on ajoute  $\text{HO}^-$ .

• Quand on atteint le point C, le domaine de stabilité de  $\text{Cr}^{2+}$  disparaît ... on atteint la frontière ①/③. À droite de C, il n'y a plus d'espèce de Cr au n.o. +II. Cela signifie que les ions  $\text{Cr}^{2+}$  vont se dissoudre au fur et à mesure qu'on ajoute la soude, pour donner les deux espèces contiguës stables : Cr et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

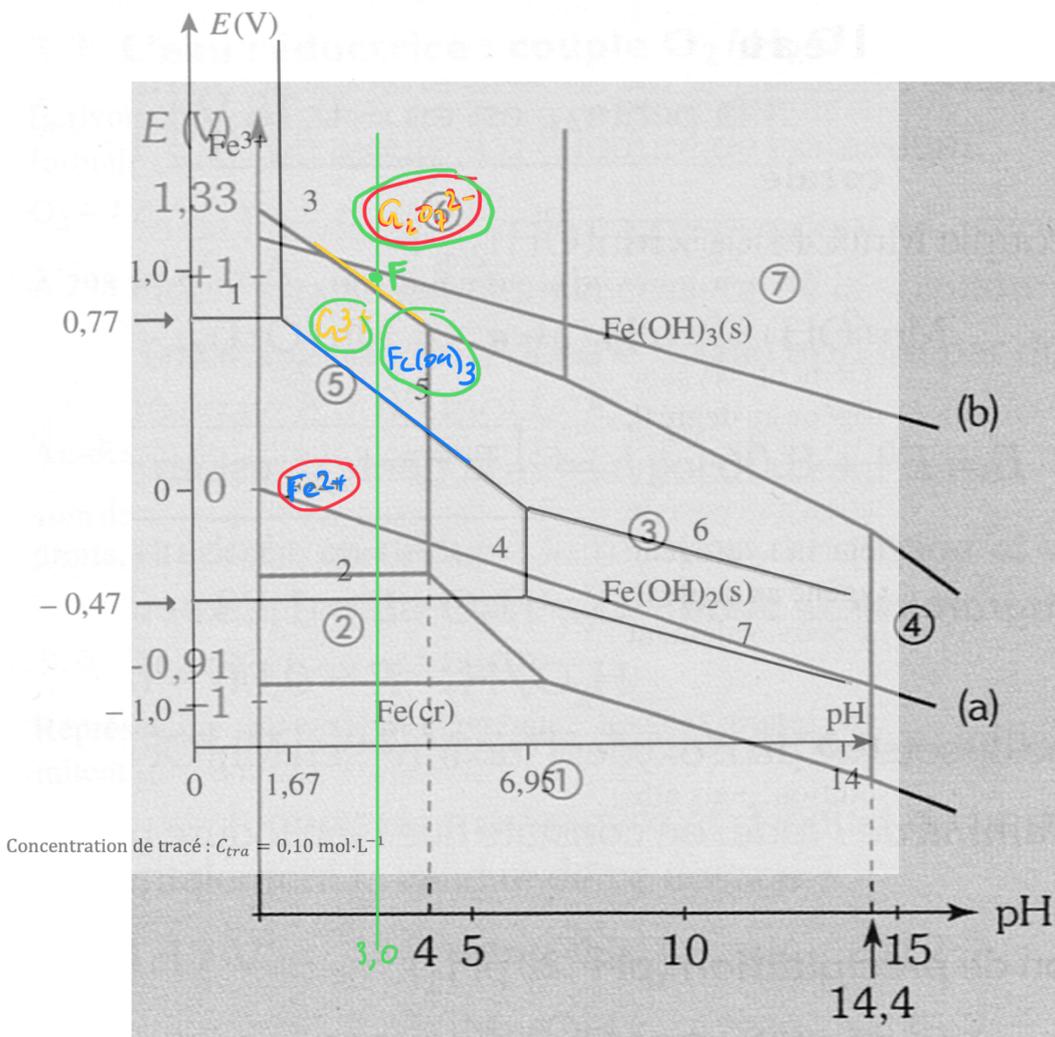


On se déplace alors sur la frontière ①/③, en restant tout d'abord proche du point C tant qu'il reste des ions  $\text{Cr}^{2+}$  puis, quand ils sont quasiment épuisés, le pH peut augmenter plus nettement.

## II.2 Superposition de diagrammes

Sixième exemple :

« Dans 1 litre d'une solution tampon à  $\text{pH} = 3,0$ , on introduit des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (0,10 mol) et des ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (0,10 mol). Décrire l'état final prévisible... »



Espèces du chrome à considérer :

Solutés :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Solides :  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

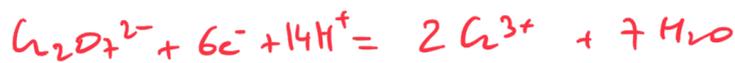
• On entoure les espèces apportées :  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

En superposant les diagrammes, on voit que ces espèces sont dans des domaines disjointes.

$\text{Fe}^{2+}$  va nécessairement être oxydé en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , seule espèce stable à ce pH.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  va être réduit en  $\text{Cr}^{3+}$ . En effet,  $\text{Cr}^{2+}$  ou  $\text{Cr}$  sont en domaines disjointés avec  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui se crée...

D'où la réaction quantitative prévue :



BILAN appâté      0,10      0,10      0      0

BILAN ~~×~~ (traces)      0,083      0,10      0,033

• État final : point F, proche de la frontière de prédominance  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  (un peu au-dessus car  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] > [\text{Cr}^{3+}]$ ).

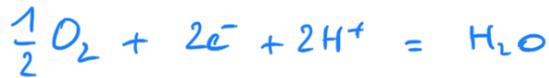
Le point est bien dans le domaine d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , loin du domaine de  $\text{Fe}^{2+}$ , en concentration négligeable.

## II.3 Diagramme potentiel-pH de l'eau

### a) Tracé du diagramme

Attention : question ultra-classique à savoir refaire absolument !

- Couple d'oxydation de l'eau :  $\boxed{O_2 / H_2O}$   $E_1^0 = 1,23 \text{ V}$  (cf. table)



$$E_1 = E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log \left( \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p^0}} \cdot h^2 \right)$$

Frontière de décomposition de l'eau : quand des bulles de  $O_2$  pur apparaissent,  $p_{O_2 f} = p^0 = 1 \text{ bar}$

$$\Rightarrow \boxed{E_{f1} = E_1^0 - e^0 \cdot pH}$$

- Couple de réduction de l'eau :  $\boxed{H_2O / H_2}$   $E_2^0 = 0,00 \text{ V}$   
(à connaître,  $\Leftrightarrow$  couple  $H^+ / H_2$ )

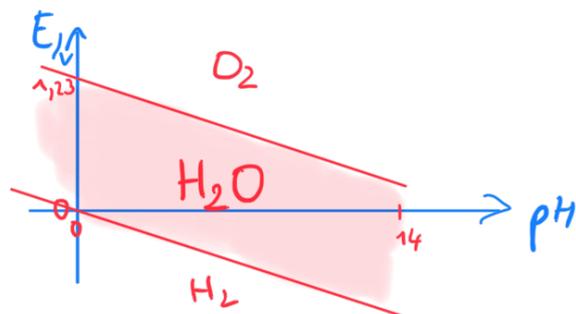


$$E_2 = E_2^0 + e^0 \log \left( \frac{h}{\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p^0}}} \right)$$

Frontière de décomposition de l'eau : quand des bulles de  $H_2$  pur apparaissent,  $p_{H_2 f} = p^0 = 1 \text{ bar}$

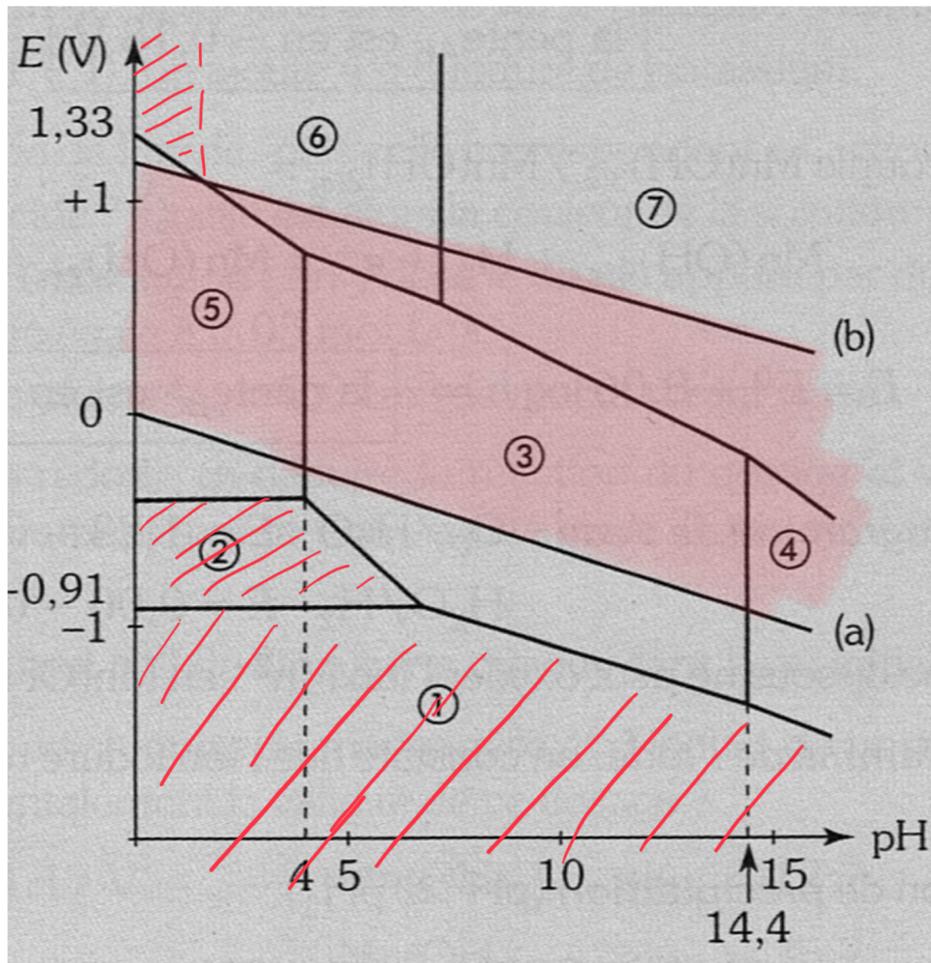
$$\Rightarrow \boxed{E_{f2} = E_2^0 - e^0 \cdot pH}$$

- CCL : 2 droites parallèles de pente  $-0,06 \text{ V} / \text{u pH}$  délimitent le domaine de stabilité (= d'existence) de l'eau



## b) Application...

Suivant la valeur du pH, déterminer quelles espèces du chrome sont instables dans l'eau, et déterminer la réaction qui devrait se produire lorsque ces espèces se retrouvent dans l'eau...



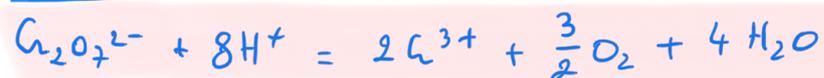
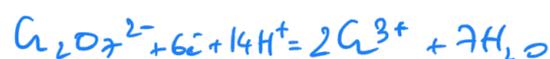
Espèces du chrome à considérer :

Solutés :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Solides :  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Les espèces en domaine de stabilité disjointes avec l'eau correspondent aux zones hachurées

- (6) =  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à  $\text{pH} \lesssim 2$  :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  réagit en  $\text{Cr}^{3+}$

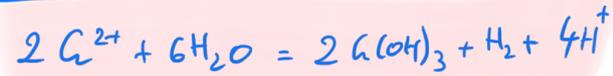
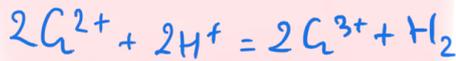


- ②  $\text{Cr}^{2+}$  oxydé en  $\text{Cr}^{3+}$  si  $\text{pH} < 4$ , en  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  si  $4 < \text{pH} < 7$   

$$\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + e^-$$

$$\text{Cr}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + e^- + 3\text{H}^+$$

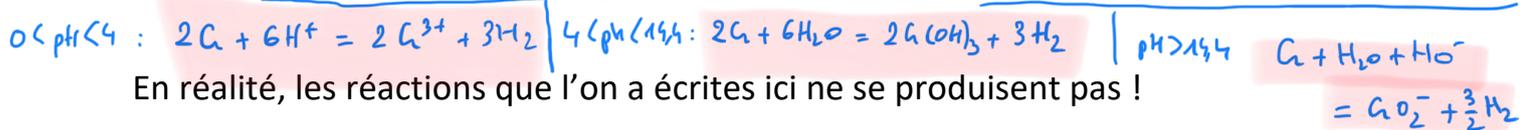
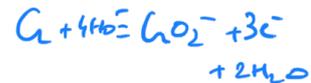
$$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$$



- ①  $\text{Cr}$  oxydé en  $\text{Cr}^{3+}$  si  $\text{pH} < 4$ ; en  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  si  $4 < \text{pH} < 14,4$ ; en  $\text{CrO}_2^-$  si  $\text{pH} > 14,4$   

$$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e^-$$

$$\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e^- + 3\text{H}^+$$



Pour quelle raison ??? car il y a blocage cinétique.

Il arrive souvent que des réactions mettant en jeu les couples de l'eau soient très lentes. Les espèces hors du domaine de stabilité de l'eau sont alors qualifiées de métastables.

Toujours se rappeler :

Les diagrammes potentiel-pH permettent de faire des prévisions **thermodynamiques**. Ils ne donnent aucune information sur la **cinétique** des réactions que l'on prévoit.

En particulier, les réactions mettant en jeu les couples de l'eau sont souvent lentes : de nombreux métaux, certains oxydants ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide...) sont métastables en solution aqueuse.