

Étude d'exemples

a) **Exemple 1 : Tracer le diagramme de stabilité du mercure en solution aqueuse, pour une concentration de tracé de $C_{tra} = 0,012 \text{ mol/L}$**

Données :

Au contact d'une solution aqueuse, on peut trouver le mercure sous forme de métal liquide pur $\text{Hg}_{(\ell)}$ et sous forme de deux solutés : les ions mercureux $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ et les ions mercuriques $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$.

On donne les potentiels standard :

Couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)} : E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$

Couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} : E^\circ_2 = 0,91 \text{ V}$

a) recenser les espèces du mercure à placer dans le diagramme, les classer par n.o. croissant.

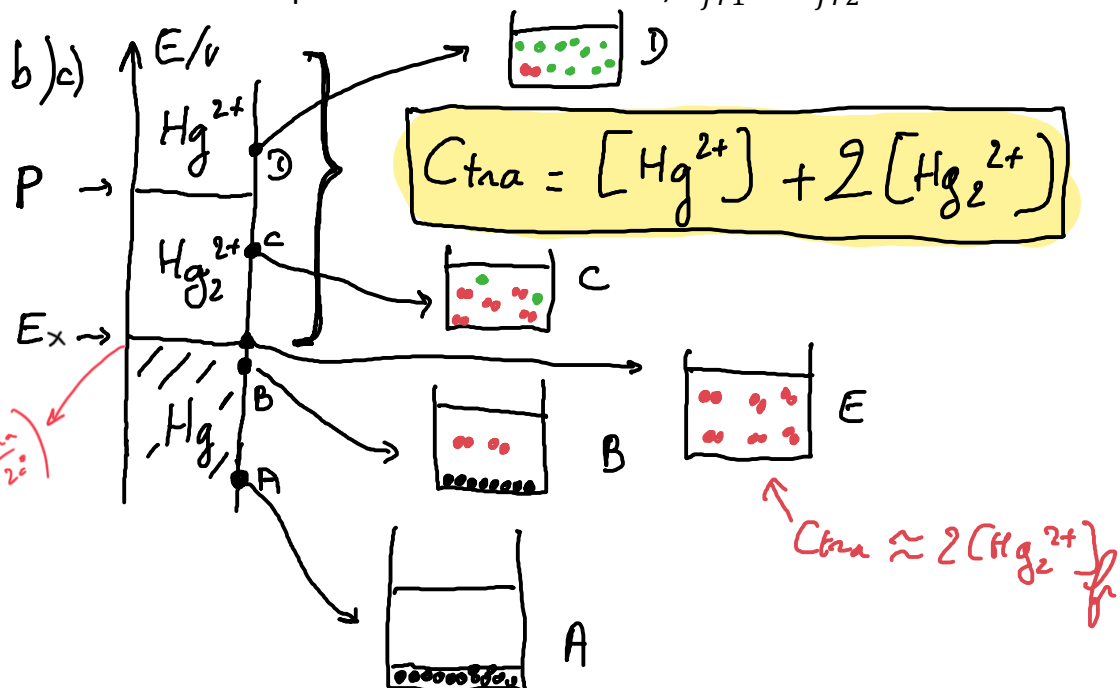
b) tracer l'allure générale du diagramme

c) déterminer la nature de chaque frontière ; exprimer la relation entre les concentrations des solutés $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ et la concentration de tracé en l'absence du mercure. En déduire une définition de la concentration de tracé.

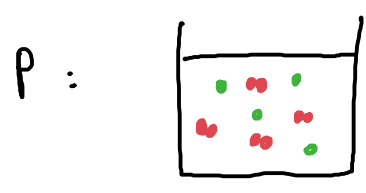
d) expliquer ce qui se passe au fur et à mesure que le potentiel augmente, en commençant par un milieu très réducteur, que l'on enrichit peu à peu en oxydants... déterminer la valeur des potentiels des frontières, E_{fr1} et E_{fr2} .

a)

n.o.	espèce
+II	Hg^{2+}
+I	Hg_2^{2+}
0	$\text{Hg}_{(\ell)}$



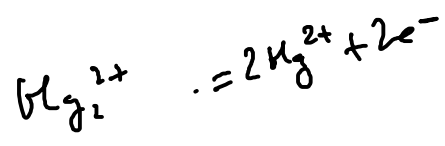
$$[Hg^{2+}]_{fr} + 2[Hg_2^{2+}]_{fr} = C_{tra}$$



Convention "égalité en espèces" (C1)

$$[Hg^{2+}]_{fr} = [Hg_2^{2+}]_{fr}$$

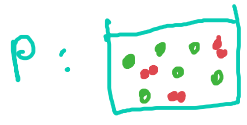
$$[Hg_2^{2+}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{3} = [Hg^{2+}]_{fr}$$



$$E_{fr} = E^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{(Hg^{2+})_{fr}^2}{(Hg_2^{2+})_{fr}^{c^0}}$$

$$E_{fr} = E^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{C_{tra}}{3c^0} \quad (C1) \quad (= 0,84 V)$$

Convention "égalité en atomes" (C2)



$$[Hg^{2+}]_{fr} = 2[Hg_2^{2+}]_{fr}$$

En résumé :

La concentration de tracé est la **concentration totale en élément dissous** dans la solution lorsqu'il y a absence de tout corps condensé pur contenant cet élément.

$$(C2) E_{fr} = E^0 + \frac{e^0}{2} \log \left(\frac{C_{tra}}{c^0} \right) \quad (= 0,85 V)$$

La « convention de frontière de prédominance » est un choix arbitraire de définition. Il existe essentiellement deux conventions possibles :

- frontière à **égalité en espèces** : les concentrations des espèces Ox et Red sont égales à la frontière
- frontière à **égalité en atomes** : il y a autant d'atomes de chaque n.o. à la frontière.

Remarque : la convention « égalité en atomes » est la plus fréquemment utilisée.

$$[Hg^{2+}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{2}$$

$$[Hg_2^{2+}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{4}$$

b) Exemple 2 : Tracer le diagramme de stabilité du cuivre en solution aqueuse, pour une concentration de tracé de $C_{tra} = 0,010 \text{ mol/L}$

Données :

Au contact d'une solution aqueuse, on peut trouver le cuivre sous forme de métal pur $\text{Cu}_{(s)}$ et sous forme de deux solutés : les ions mercurieux $\text{Cu}_{(aq)}^+$ et les ions mercuriques $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.

On donne les potentiels standard :

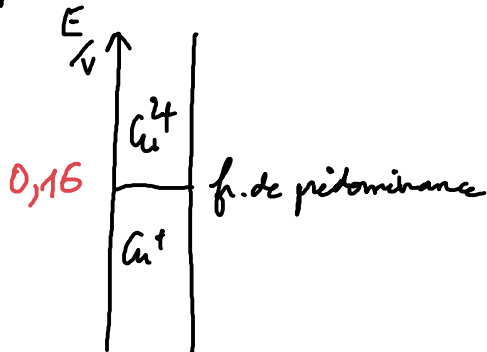
Couple $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)} : E^{\circ}_1 = 0,52 \text{ V}$

Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ : E^{\circ}_2 = 0,16 \text{ V}$

Espèces à placer, classées par n.o. :

	n.o.
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	+ I
$\text{Cu}^+_{(aq)}$	+ I
$\text{Cu}_{(s)}$	0

• Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$

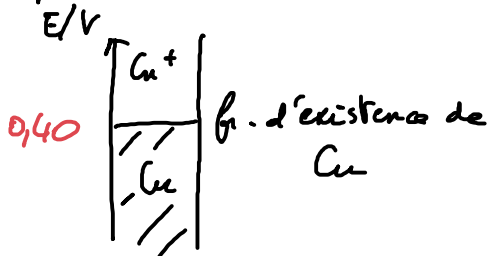


$E = E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$ valable partout

À la frontière, $[\text{Cu}^{2+}]_f = [\text{Cu}^+]_f$

$\Rightarrow E_{f_2} = E^{\circ}_2 = 0,16 \text{ V}$

• Couple Cu^+/Cu s'il était seul

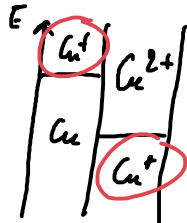


$E = E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log \frac{[\text{Cu}^+]}{c^{\circ}}$ si Cu présent

À la frontière, $[\text{Cu}^+]_f = C_{tra}$ (s'il n'y avait pas Cu^{2+} !)

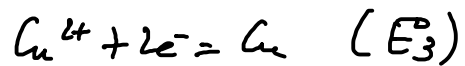
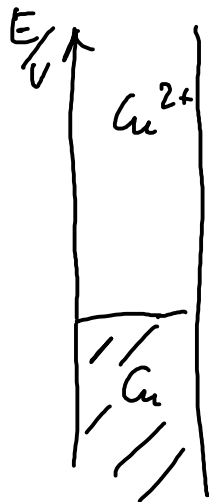
$\Rightarrow E_{f_1} = E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log \frac{C_{tra}}{c^{\circ}} = 0,40 \text{ V}$

CCL: diagrammes incompatibles car $E_{f_1} > E_{f_2}$



$\Rightarrow \text{Cu}^+$ espèce instable \Rightarrow se dissout quasi-totalement !

⇒ le diagramme correct est donc :



$$E = E_3^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^0} \text{ variable}$$

si Cu présent.

À la frontière $[\text{Cu}^{2+}]_f = c_{\text{tra}}$
 on a $[\text{Cu}^+]_f \ll [\text{Cu}^{2+}]_f$

$$E_f = E_3^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{c_{\text{tra}}}{c^0}$$

Pb : on ne connaît pas E_3^0 . Mais on le relie aux deux autres E^0 connus par unicité du potentiel.

$$E_f = E_1^0 + e^0 \log \frac{[\text{Cu}^+]_f}{c^0} = E_2^0 + e^0 \log \frac{c_{\text{tra}}}{[\text{Cu}^+]_f}$$

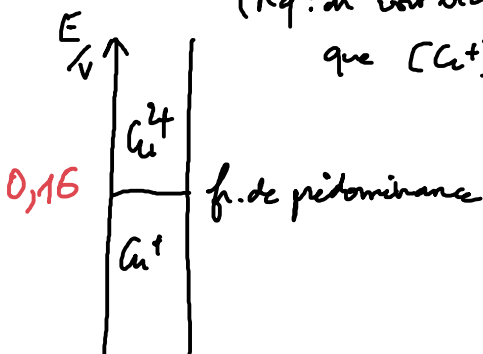
$$\Rightarrow 2 E_f = E_1^0 + E_2^0 + e^0 \log \frac{c_{\text{tra}}}{c^0}$$

$$\Rightarrow E_f = \left(\frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \right) + \frac{e^0}{2} \log \frac{c_{\text{tra}}}{c^0} \rightarrow \text{Rq : par identification, on a montré :}$$

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

$$E_f = 0,28 \text{ V}$$

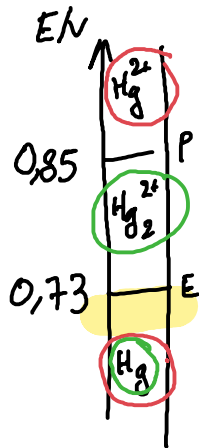
(Rq : on voit bien sur ce diagramme que $[\text{Cu}^+] \ll [\text{Cu}^{2+}]$ à 0,28 V)



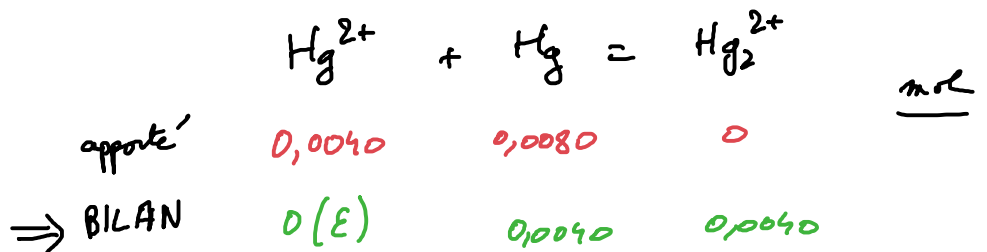
c) Exemple 3 : Utilisation des digrammes précédents

1^{er} cas : dans 1 litre d'eau pure, on apporte 0,0040 mol d'ions Hg^{2+} et 0,0080 mol de mercure liquide.
Déterminer l'état final.

Diagramme de stabilité nu dans b a) :



DP dissolubles entre espèces apportées : il va se produire une micromolécule quantitative :



CCL on entoure en vert les espèces présentes après bilan : elles sont bien compatibles, c'est bien l'état final recherché ! On sera dans la zone tempo (en jaune) de $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$, dans la domaine d'existence de Hg .

Vérification $E_{\text{eq}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{c^{\circ}} = 0,73 \text{ V}$

On vérifie $(\text{Hg}^{2+})_{\text{eq}}$ négligeable car $0,73 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{E^2}{0,004}$

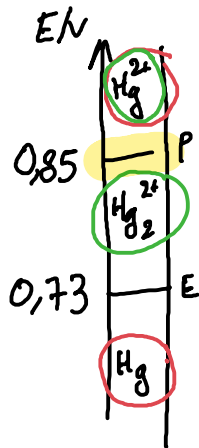
$$\Rightarrow E = \sqrt{0,004 \times 10^{\frac{2}{0,06}(0,73-0,91)}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

$$(\text{Hg}^{2+})_{\text{eq}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \ll 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

VALIDE!

2^{ème} cas : dans 1 litre d'eau pure, on apporte 0,0080 mol d'ions Hg^{2+} et 0,0040 mol de mercure liquide.
Déterminer l'état final.

Diagramme de stabilité vu dans la a):



DP dissolubles entre espèces apportées : il va se produire une médianisation quantitative :

	Hg^{2+}	+	Hg	=	Hg_2^{2+}	<u>mol</u>
apporté	0,0080		0,0040		0	
⇒ BILAN	0,0040		0		0,0040	

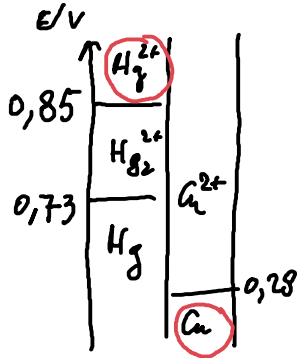
CCL on entend en out les espèces présentes après bilan : elles sont bien compatibles, c'est bien l'état final recherché ! On sera dans la zone tampon (en jaune) de $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, hors du domaine d'existence de Hg . Bien noter que cela traduit l'absence de $\text{Hg}(l)$: c'est donc bien rigoureusement "0" qu'il faut écrire dans le bilan de matière à l'état final pour Hg (et non pas "ε"!).

Le potentiel d'équilibre se calcule précisément par :

$$E_{eq} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^{\circ} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]e^{\circ}} = \underline{0,84 \text{ V}}$$

3^{ème} cas : dans 1 litre d'eau pure, on apporte 0,012 mol d'ions Hg^{2+} et 0,010 mol de cuivre en poudre.
Déterminer l'état final.

On accède les diagrammes de Cu et Hg et on entoure en rouge les espèces apportées :



$\Rightarrow \text{Hg}^{2+}$ et Cu sont dans des domaines disjointes \Rightarrow ils vont réagir quantitativement. Mais selon quelle réaction ?

Cu ne peut être oxydé qu'en Cu^{2+} ... mais Hg^{2+} peut être réduit soit en Hg_2^{2+} , soit en Hg !
Comment le savoir ?

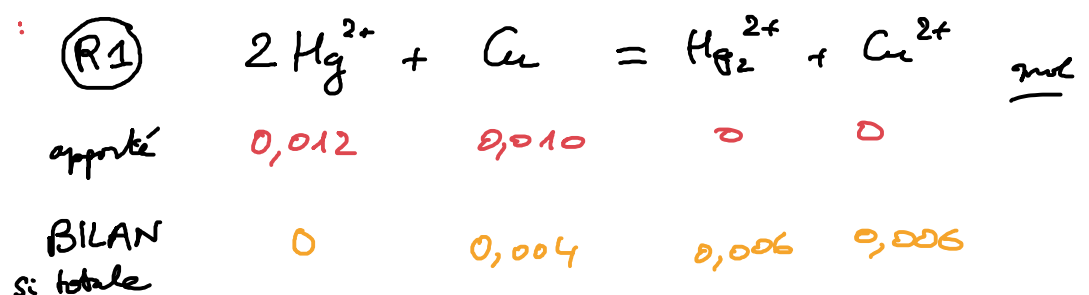
\rightarrow Si Cu est en excès tel qu'il en restera dans l'état final (EF) alors on sait que le maximum sera sous forme Hg, la seule compatible avec Cu !

\rightarrow Si Hg^{2+} est en excès tel qu'il en restera dans l'EF, alors on sait que Hg_2^{2+} se sera formé, car Hg n'est pas compatible avec Hg^{2+} !

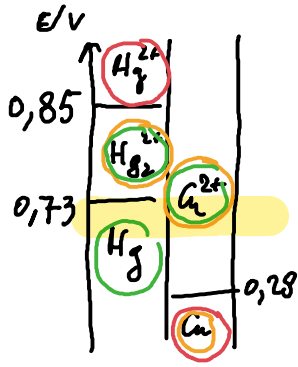
\rightarrow Mais on pourrait aussi se trouver entre les deux (coexistence de Cu^{2+} , Hg et Hg_2^{2+})...

Difficile de le prévoir a priori ici car il n'y a ni un net excès de Cu, ni un net excès de Hg^{2+} ...

On peut alors procéder par étapes. Supposons que Hg^{2+} est d'abord réduit en Hg_2^{2+} :



L'état ainsi obtenu est-il proche de l'EF recherché ? Pour le savoir, on utilise le diagramme :

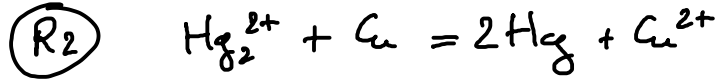


On voit qu'il reste des espèces incompatibles :

Cu et Hg_2^{2+} (en domaines disjointes).

Cet état n'est donc pas proche de EF!

On va donc écrire une 2ème réaction quantitative :



après R1	0,006	0,004	0	0,006	<u>mol</u>
BILAN	0,002	0	0,008	0,010	

On entame maintenant les espèces présentes : elles sont compatibles. C'est donc bien l'EF cherché. On peut $E_{eq} \leq 0,73V$ (zone tampon de Hg_2^{2+}/Hg , dans le domaine d'existence de Hg).

Calcul précis: $E_{eq} = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^{\circ} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left[\frac{[Hg_2^{2+}]}{c^{\circ}} \right]$ ↙ = 0,002 mol/L car V=1L

0,72 V

Il reste des traces de Hg_2^{2+} ($\approx 3 \cdot 10^{-5}$ mol/L par unité de potentiel...) et Cu est rigoureusement absent.

Schéma du raisonnement :

