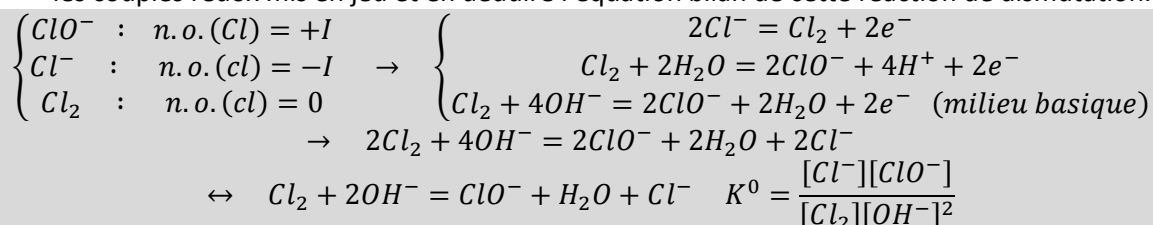


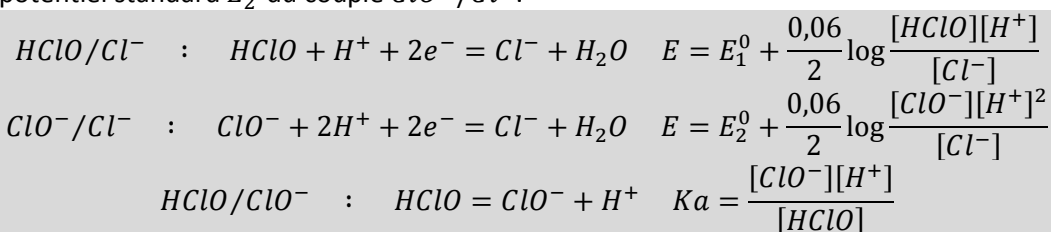
CHIMIE TD 4. OXYDOREDUCTION, DIAGRAMMES POTENTIEL - PH

1. Dismutation du chlore

- a. En milieu basique, le chlore Cl_2 se dismute en ion chlorure Cl^- et en ion hypochlorite ClO^- . En déterminant le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacune des espèces, déterminer les couples redox mis en jeu et en déduire l'équation bilan de cette réaction de dismutation.



- b. Les tables donnent le potentiel standard du couple $HClO/Cl^-$ à $pH = 0$: $E_1^0 = 1,49 V$. L'acide hypochloreux $HClO$ est un acide faible, conjugué de la base ClO^- ($pKa = 7,5$). Calculer le potentiel standard E_2^0 du couple ClO^-/Cl^- .



Unicité du potentiel à l'équilibre :

$$E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[ClO^-][H^+]^2}{[Cl^-]} = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HClO][H^+]}{[Cl^-]}$$

$$\Leftrightarrow E_2^0 = E_1^0 + 0,03 \log \frac{[HClO][H^+][Cl^-]}{[Cl^-][ClO^-][H^+]^2} = E_1^0 + 0,03 \log \frac{[HClO]}{[ClO^-][H^+]} = E_1^0 - 0,03 \log Ka$$

$$\Leftrightarrow E_2^0 = E_1^0 + 0,03pKa = 1,715 V$$

- c. Sachant que le potentiel standard du couple Cl_2/Cl^- vaut $1,40 V$, calculer la constante d'équilibre de la réaction de dismutation du chlore en milieu basique.

$$\begin{cases} E = E_3^0 + \frac{0,03}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} & \text{couple } Cl_2/Cl^- \\ E = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[ClO^-][H^+]^2}{[Cl^-]} & \text{couple } ClO^-/Cl^- \end{cases}$$

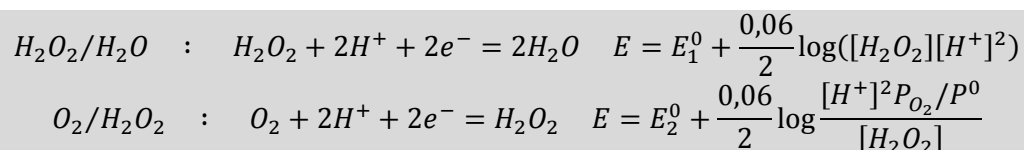
$$\rightarrow E_3^0 - E_2^0 = 0,03 \log \left(\frac{[ClO^-][H^+]^2 [Cl^-]^2}{[Cl^-] [Cl_2]} \right) = 0,03 \log \left(\frac{[ClO^-][H^+]^2 [Cl^-]}{[Cl_2]} \right)$$

$$\rightarrow E_3^0 - E_2^0 = 0,03 \log \left(\frac{[ClO^-][Cl^-]Ke^2}{[OH^-]^2 [Cl_2]} \right) = 0,03 \log (K^0 Ke^2) \rightarrow K^0 = \frac{1}{Ke^2} 10^{\frac{E_3^0 - E_2^0}{0,03}} = 10^{17,5}$$

d. Comment s'appelle le produit obtenu par dismutation du chlore dans une solution de soude ? Il s'agit de l'eau de Javel.

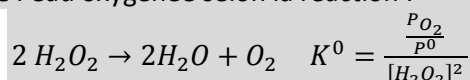
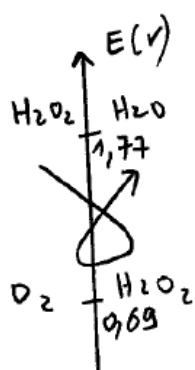
2. Stabilité de l'eau oxygénée

Montrer que l'eau oxygénée H_2O_2 est thermodynamiquement instable, en calculant sa constante de dissociation à partir des potentiels d'oxydo-réduction standards : $E_1^0 = 1,77V$ pour H_2O_2/H_2O et $E_2^0 = 0,69 V$ pour O_2/H_2O_2 . Pourquoi peut-on cependant observer l'existence de l'eau oxygénée ?



Remarquons que dans l'eau oxygénée, l'oxygène est au degré d'oxydation $+I$: l'eau oxygénée est un « peroxyde ».

Il y a dismutation de l'eau oxygénée selon la réaction :



L'unicité du potentiel du milieu réactionnel permet d'écrire :

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log([H_2O_2][H^+]^2) = E_2^0 + \log \frac{[H^+]^2 P_{O_2}/P^0}{[H_2O_2]}$$

$$\rightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{2} \log \frac{\frac{[H^+]^2 P_{O_2}}{P^0}}{[H_2O_2][H_2O_2][H^+]^2} = \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{O_2}}{P^0} \frac{1}{[H_2O_2]^2} = 0,03 \log K^0$$

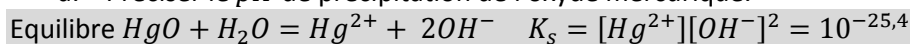
$$\rightarrow K^0 = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{0,03}} = 10^{36}$$

La réaction est lente : le blocage cinétique permet d'obtenir de l'eau oxygénée dans un état métastable.

3. Diagramme potentiel - pH du mercure

On se limite dans cette étude aux espèces suivantes : mercure liquide Hg (non miscible), ion mercurieux Hg_2^{2+} mercurique Hg^{2+} et oxyde mercurique $HgO_{(s)}$. On suppose que toute espèce soluble du mercure a une concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

a. Préciser le pH de précipitation de l'oxyde mercurique.

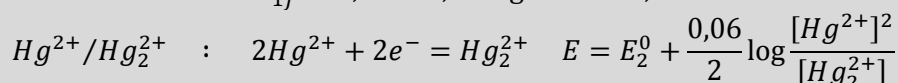
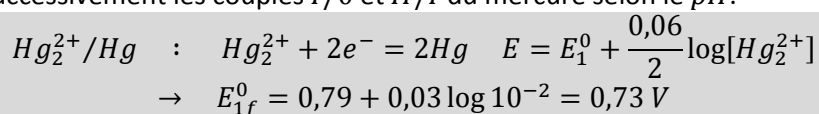


A la limite de la précipitation :

$$[Hg^{2+}] = c_0 \rightarrow [OH^-]^2 = \frac{K_s}{c_0} = 10^{-23,4} \rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}} = 10^{-11,7}$$

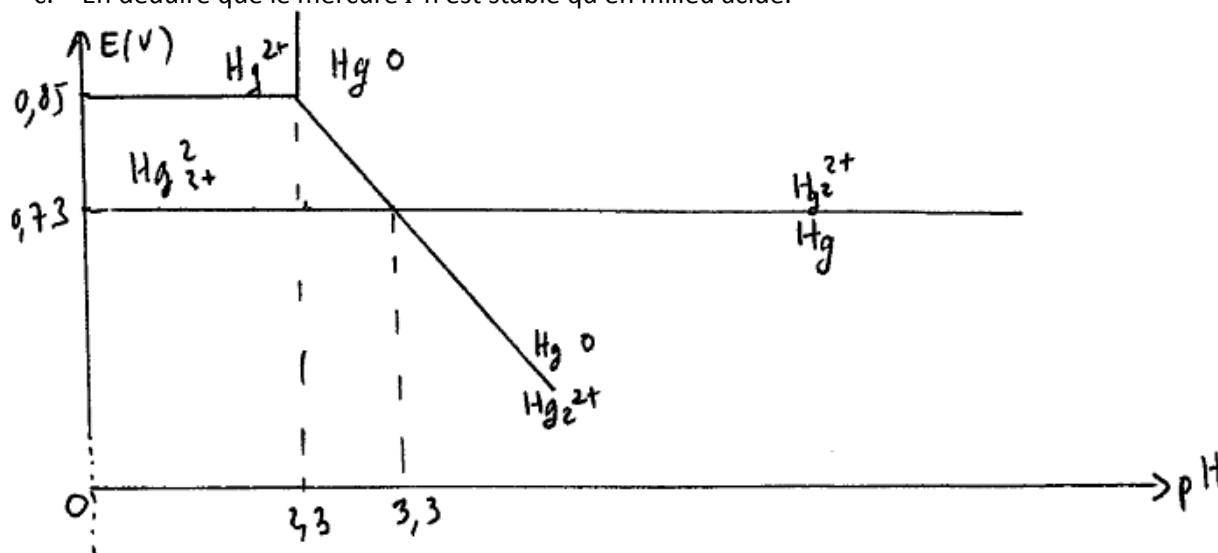
$$\rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = K_e \sqrt{\frac{c_0}{K_s}} = 10^{-2,3} \quad pH = 2,3$$

b. Étudier successivement les couples I/0 et II/I du mercure selon le pH .



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } pH < 2,3 \quad [Hg_2^{2+}] = [Hg^{2+}] = c_0 \rightarrow E_{2f}^0 = 0,91 + 0,03 \log \frac{c_0^2}{c_0} = 0,85 \text{ V} \\ \text{si } pH > 2,3 \quad [Hg_2^{2+}] = c_0 \quad \text{et} \quad [Hg^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{K_s [H^+]^2}{K_e^2} \rightarrow E_{2f}^0 = 0,91 + 0,03 \log \frac{K_s^2 [H^+]^4}{K_e^4 c_0} \\ \rightarrow E_{2f}^0 = 1,126 - 0,12 \text{ pH} \end{array} \right.$$

c. En déduire que le mercure I n'est stable qu'en milieu acide.



Pour $pH > 3,3$, les deux domaines de stabilité de Hg_2^{2+} sont disjoints.

Il y a donc dismutation : $Hg_2^{2+} + H_2O = Hg + HgO + 2H^+$

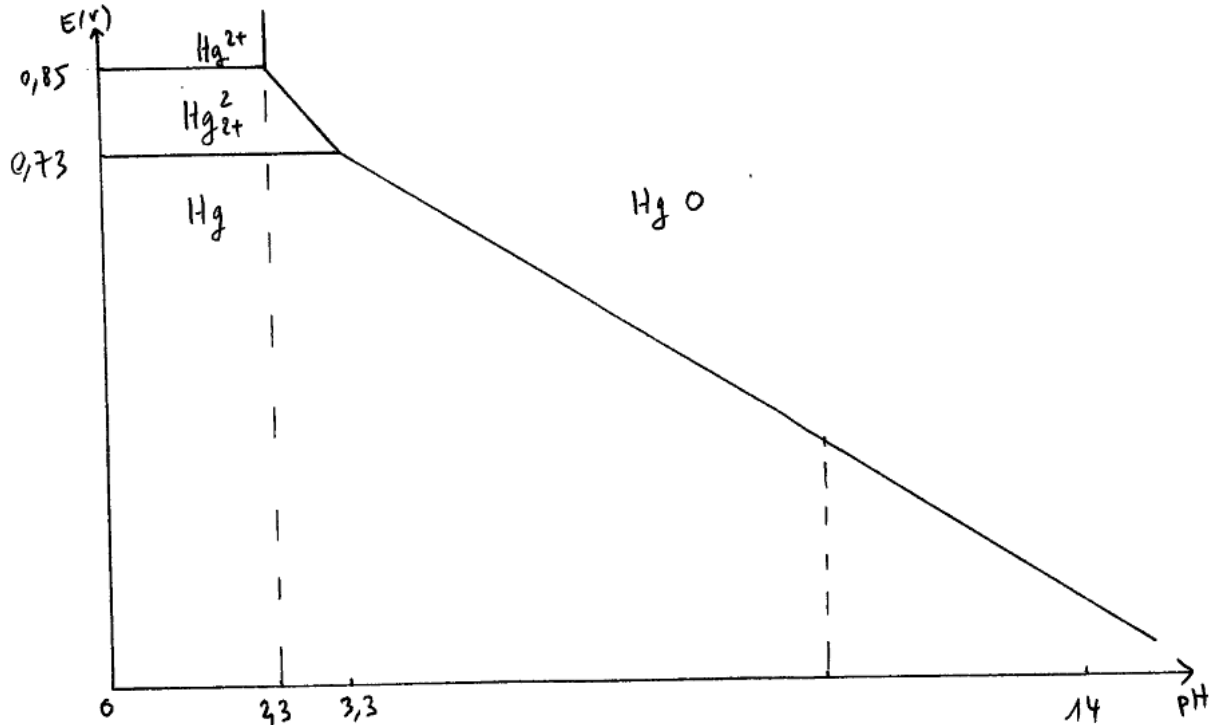
d. Tracer alors le diagramme définitif et lui superposer les couples de l'eau. Conclusions ?

Etudions l'équilibre entre Hg et HgO pour $pH > 3,3$.

$$HgO + 2H^+ + 2e^- = Hg + H_2O \quad E_3 = E_3^0 + 0,03 \log[H^+]^2$$

$$\rightarrow E_{3f} = E_3^0 - 0,06pH = 0,73 \text{ V pour } pH = 3,3 \text{ (par continuité)} \rightarrow E_3^0 = 0,928 \text{ V}$$

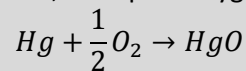
$$\rightarrow E_{3f} = 0,928 - 0,06 pH$$



Toutes les espèces sont stables en présence d'eau.

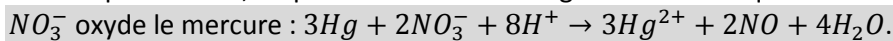
e. Le mercure liquide est-il attaqué par une eau désaérée ? Par une eau aérée ?

Le mercure liquide n'est pas attaqué par l'eau, mais par l'oxygène dissous dans une eau aérée :



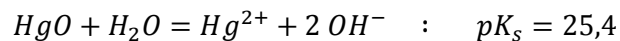
HgO protège Hg (passivation)

f. Pourquoi, lors de la préparation du mercure par pyrométallurgie, dans l'étape finale de purification, ne peut-on utiliser le lavage à l'acide nitrique.



NO s'oxyde à l'air en NO_2 (vapeurs rousses).

Données : $E_1^0(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,79V$; $E_2^0(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91V$; $E_3^0(NO_3^-/NO) = 0,96V$

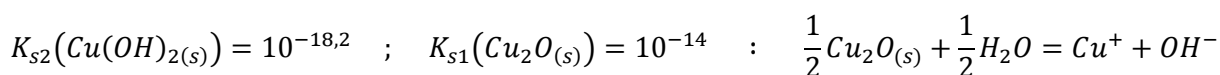


4. Diagramme potentiel- pH du cuivre

Pour tracer le diagramme, on tient compte de l'existence des 5 espèces suivantes :

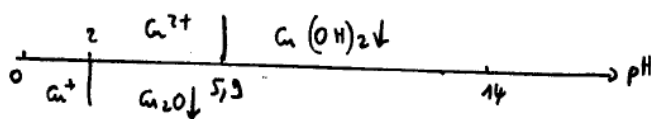
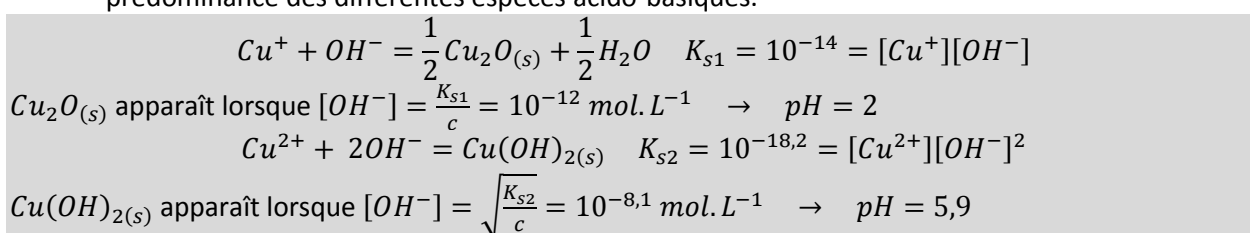
- le cuivre métallique Cu
- l'ion Cu^+ et l'oxyde de cuivre I (cuivreux) solide $Cu_2O_{(s)}$,
- l'ion Cu^{2+} et l'hydroxyde de cuivre II (cuivrique) solide $Cu(OH)_{2(s)}$.

Potentiels standards et produits de solubilité : $E_1^0(Cu^+/Cu) = 0,52 V$; $E_2^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16 V$

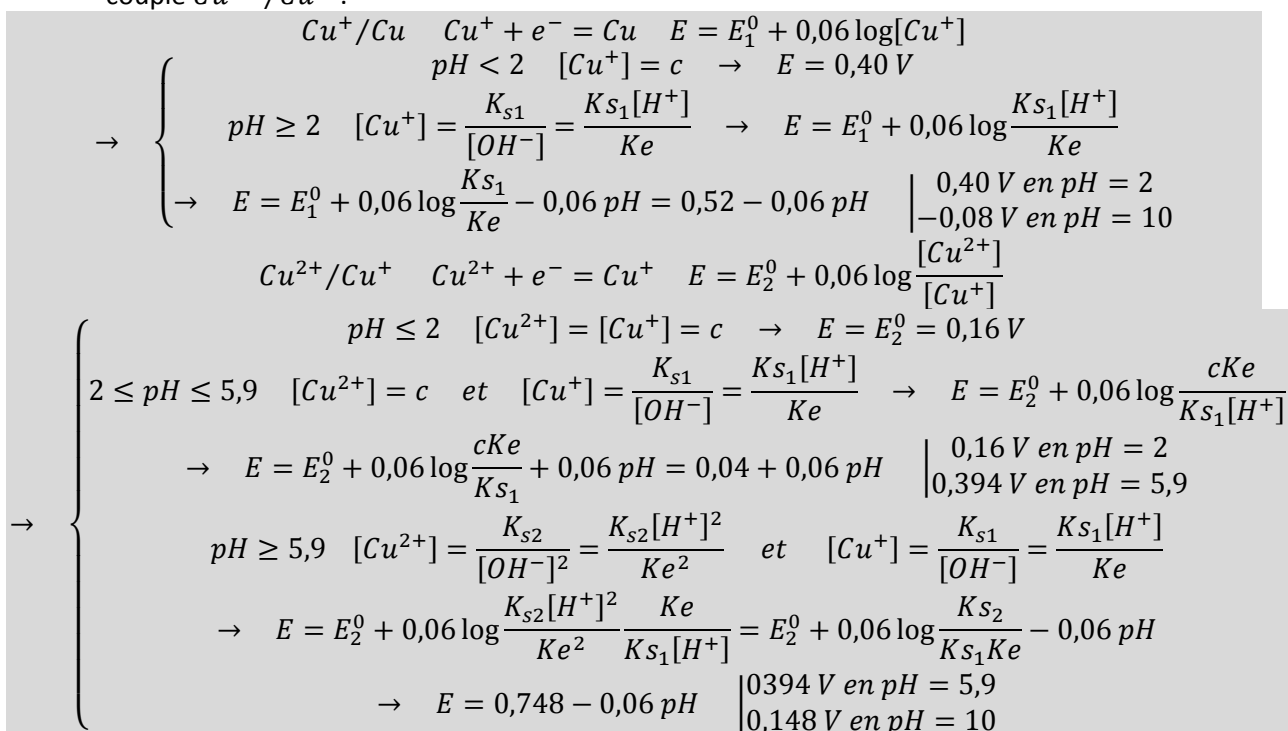


Par convention, on prendra $c = 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes lorsqu'elles sont majoritaires.

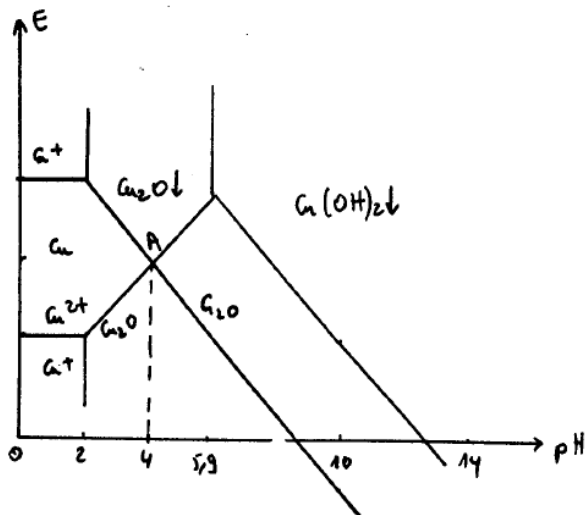
- a. Déterminer les pH pour lesquels apparaissent les solides et en déduire le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques.



- b. Exprimer le potentiel du couple Cu^{+I}/Cu en fonction du pH puis de même pour le potentiel du couple Cu^{+II}/Cu^{+I} .



- c. Construire le diagramme potentiel-pH en précisant les domaines de prédominance des différentes espèces. En déduire que pour un pH inférieur à une valeur que l'on précisera, le cuivre ne peut exister au degré d'oxydation +I.

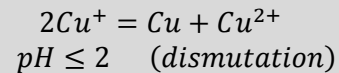


Il est clair qu'entre $pH = 2$ et $pH = 5,9$, les 2 segments de droite se coupent au point A tel que

$$E = 0,04 + 0,06 pH = 0,52 - 0,06 pH$$

$$\leftrightarrow A \begin{cases} pH = 4 \\ E = 0,28 V \end{cases}$$

Pour $pH \leq 4$, les domaines de Cu^+ sont disjoints ($pH \leq 2$) et les domaines de Cu_2O sont aussi disjoints ($pH \geq 2$). Ainsi le degré +I du cuivre n'est pas stable. On observe la réaction totale :



- d. Étudier alors le couple Cu^{2+}/Cu en calculant son potentiel standard à partir des données. Construire enfin la version définitive du diagramme.

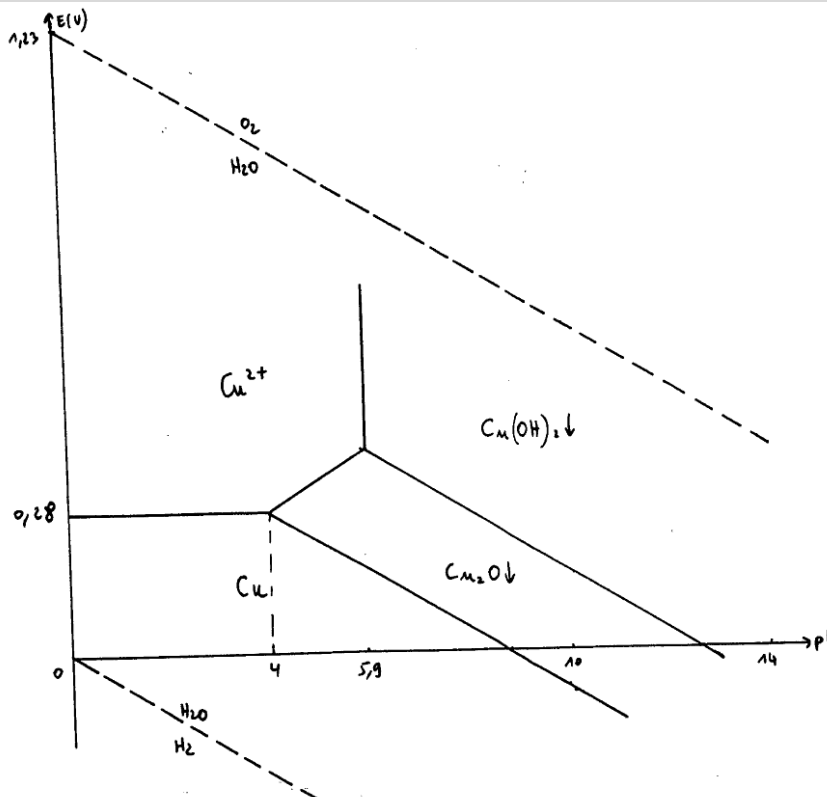
Il faut étudier le couple Cu^{2+}/Cu : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ $E = E_3^0 + 0,03 \log[Cu^{2+}]$

$$\begin{cases} E = E_1^0 + 0,06 \log[Cu^+] \\ E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \end{cases} \rightarrow (1) + (2) \text{ permet d'éliminer } [Cu^+] : 2E = E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log[Cu^{2+}]$$

$$\rightarrow E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + 0,03 \log[Cu^{2+}] \rightarrow E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,34 V$$

Pour $pH = 4$, le potentiel est : $E = 0,34 + 0,03 \log[Cu^{2+}] = 0,28 V$

D'où le diagramme définitif :



- e. Montrer qu'en l'absence d'oxygène dissous l'élément cuivre est stable vis à vis de l'eau.

Les 3 degrés d'oxydation du cuivre sont stables vis-à-vis de l'eau puisque leurs domaines sont communs avec celui de H_2O .

Cependant, si l'eau contient de l'oxygène dissous, celui-ci peut oxyder le cuivre.

Il est à noter que l'ion Cu^+ n'est pas stable.