

Diagramme Potentiel-pH

Tester les Bases

TLB_{ME} I Métaux

1. Indiquer pour les métaux suivants les zones de pH dans lesquelles ils sont stables dans une eau désaérée, c'est-à-dire que l'on a dégazée (et donc en l'absence de dioxygène). On supposera que les ions correspondants ne forment ni complexes, ni précipités quelles que soient les conditions de pH.

$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$: 0,85 V $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$: 0,34 V $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$: -0,13 V $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$: -0,76 V Li^+ / Li : -3,04 V

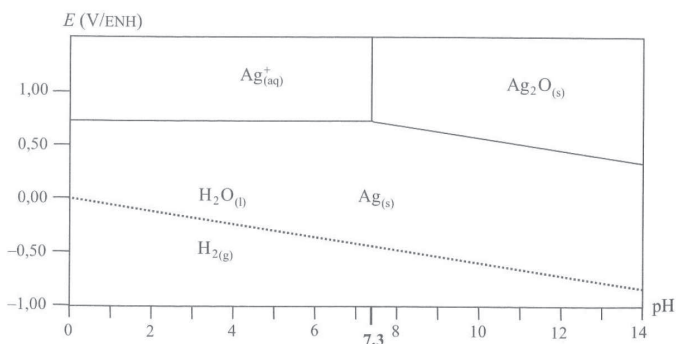
On prendra comme convention aux frontières une concentration totale de 0,01 mol/L pour les espèces solubles.

2. Qu'est-ce que cela changerait si l'on avait travaillé avec une eau qui n'aurait pas été au préalable dégazée ?

Exercices

Ex 1 L'argent

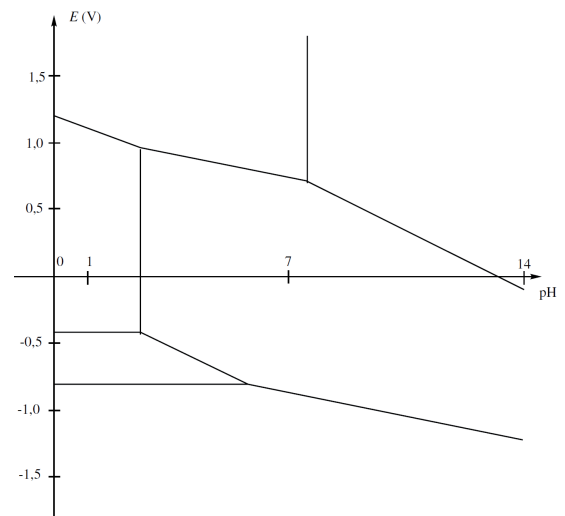
On donne le diagramme potentiel-pH de l'argent (à 25 °C) en tenant compte des espèces Ag_s , $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(aq)}^+$ pour une concentration en ions argent égale à $c = 10^{-1}$ mol/L



1. Etablir l'équation de la frontière relative au couple $\text{Ag}_{(aq)}^+ / \text{Ag}_{(s)}$.
2. Quelle est la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$?
3. Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions d'argent (sans variation de la concentration initiale en ions Ag^+ dans la solution) ? Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
4. L'argent est-il oxydé par l'eau ?
 Ag^+ / Ag : 0,80 V

Ex 2 Etude du chrome

Concentration des espèces dissoutes : 1 mol/L.



Les ions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ participent à un équilibre acido-basique.

1. Ecrire l'équation traduisant cet équilibre.
2. Placer sur le diagramme les domaines de stabilité des espèces : $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}$, CrO_4^{2-} , Cr^{2+} , Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
3. Quelles sont les espèces stables dans l'eau ? quelles sont celles thermodynamiquement instables à tout pH ? On considérera ci pour tous les gaz une activité égale à 1.
4. Calculer le coefficient directeur du segment séparant les domaines de $\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}$ et CrO_4^{2-} .

Ex 3 Traitement d'un minerai d'Uranium

Les centrales électriques nucléaires utilisent comme source d'énergie un combustible constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235. Le combustible est obtenu par traitement d'un minerai d'Uranium. Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U_3O_8 . Les premières étapes consistent après extraction du minerai dans la mine à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre (environ $450 \mu\text{m}$) avec addition d'eau. La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}_3^-$).

1. Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?

2. En supposant que la pechblende U_3O_8 est en fait un mélange des deux oxydes précédents déduire sa composition.

En présence d'eau, on travaillera avec les espèces :

$U_{(s)}$, U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $U(OH)_{4(s)}$ et $UO_2(OH)_{2(s)}$.

Le diagramme potentiel-pH est établi pour $C = 1 \text{ mol/L}$.

3. Attribuer chaque domaine en justifiant rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.

4. Calculer les équations des deux frontières verticales.

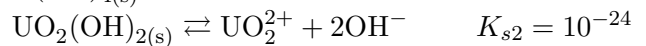
5. Déterminer les pentes des segments séparant 2 et 6 puis 1 et 6.

6. En quoi le point A est-il particulier ? Ecrire la réaction que subit 2 au-delà de ce point.

7. Calculer le potentiel du couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.

8. Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouve-t-on l'uranium à la fin de cette étape ?

9. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de $\text{UO}_2 / \text{ClO}_3^-$ en milieu acide.



Couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$: $E^0 = 1,45 \text{ V}$ à $pH = 0$

