I | Présentation Diagrammes potentiel-pH I/A Nécessité des diagrammes E - pHNous avons vu dans les chapitres précédents que les couples acido-basiques possédaient des domaines de prédominance (ou d'existence) en fonction du pH, et que les couples d'oxydoréduction possédaient des domaines de prédominance en fonction du potentiel. Ainsi, les couples rédox présentant des comportement acido-basiques possèdent des diagrammes de prédominance en fonction de ces deux I/A Nécessité des diagrammes E - pHI/B Analyse d'un diagramme E - pHDéfinition 7.1 : Diagramme potentiel-pH I/C Diagramme E – pH de l'eau ne espèce chimique conjuguée à d'autres espèces *via* plusieurs couples acido-basiques et rédox possède des domaines représentables en fonction du **potentiel** (en ordonnée) et du **pH** (en II/A Remplissage des espèces II/B Position des frontières Exemple 7.1 : Diagramme E - pH de l'aluminium III/A Sens spontané de réaction III/B Stabilité d'une espèce dans l'eau III/C Cas particuliers des dismutations $Al(OH)_{3(s)}$ Identifier les différents domaines d'un dia- Prévoir le caractère thermodynamiquemen gramme fourni associés à des espèces chimiques favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. dans un diagramme potentiel-pH. Prévoir une dismutation ou médiamutation Justifier la position d'une frontière verticale. en fonction du pH du milieu. FIGURE 7.1 – Diagramme E – pH de l'aluminium \supset Déterminer la valeur d'une constante (p K_A , Confronter les prévisions à des données pK_s ou E°) à partir d'un diagramme fourni. On note que l'on a bien besoin de la donnée combinée du pH et du potentiel pour déterminer expérimentales et interpréter d'éventuels quelle forme domine. écarts en termes cinétiques. I/B Analyse d'un diagramme E - pH__ Applications _____ Important 7.1 : Frontières d'un diagramme E-pHTracé du diagramme de l'eau . . . 3 ☐ Diagramme potentiel-pH Placement des espèces du fer . . . On distingue trois types de frontières sur l'exemple précédent : Couples rédox de l'eau . Placement des frontières du fer . . 5 > Frontière horizontale : sépare un Points importants > Frontière verticale : sépare un Stabilité dans l'eau . . . \bigcirc Frontières d'un diagramme E - pH = 2> Frontière inclinée : sépare un couple Sens spontané de réaction 7 Ainsi, on trouvera qualitativement les espèces en fonction du pH et du potentiel telles que : Placer les espèces d'un diagramme ___ A Erreurs communes _____ \Rightarrow Bas pH = ____; haut pH = ____. ☐ Placer les frontières d'un diagramme Stabilité et cinétique 8 \diamond Bas $E = \underline{\hspace{1cm}}$; haut $E = \underline{\hspace{1cm}}$.

I/C Diagramme E - pH de l'eau La connaissance du diagramme de l'eau s'avèrera primordiale pour l'étude des réactions aqueuses (voir III– Utilisation des diagrammes E - pH). nition 7.2 : Couples rédox de l'eau eau H₂O₍₁₎ intervient dans deux couples rédox Application 7.1 : Tracé du diagramme de l'eau Fracer le diagramme E – pH de l'eau. On prendra comme convention de tracé $p_t = p^{\circ}$. On donne $E^{\circ}(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = E_1^{\circ} = 1,23 \text{ V et } E^{\circ}(H_2O_{(l)}/H_2(g)) = 0,00 \text{ V}.$ On écrit les demi-équations associées puis les potentiels : $\diamond O_{2(g)}/H_2O_{(1)}$: $\Rightarrow E_1 =$ Or, $O_{2(g)}$ prédomine \Leftrightarrow $\Leftrightarrow H_2O_{(1)}/H_2(g)$ $\Rightarrow E_2 =$ Or, $H_{2(g)}$ prédomine \Leftrightarrow 2 4 6 8 10 12

II | Construction et lecture Outils 7.1 : Placer les espèces d'un diagramme ▶ Le nombre d'oxydation Application 7.2 : Placement des espèces du fer On donne l'allure du diagramme du fer ci-contre. Les espèces à placer sont $Fe_{(s)}$, $Fe_{(aq)}^{2+}$, $Fe_{(aq)}^{3+}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$. Nombres d'oxydation : 2 Espèces basiques :

La plupart du temps, on dispose de l'allure du diagramme E-pH d'une espèce, mais ses différentes formes ne sont pas indiquées sur le diagramme, elles sont données à part. Il est alors question d'identifier quelle zone du diagramme correspond à quelle espèce, puis de déterminer la position ou les équations Remplissage des espèces 1 Déterminer les n.o. de l'élément dans chacune des espèces données; 2 Déterminer le caractère acide ou basique de chaque espèce de même n.o. 3 Tracer un diagramme simplifié sans frontière inclinée, aussi appelé diagramme de situation ▷ Les espèces acides sont , les espèces basiques _____. $2 4 6 \setminus 8 10 12$ $\operatorname{Fe}_{(\mathrm{s})} \qquad \operatorname{Fe}_{(\mathrm{aq})}^{2+} \qquad \operatorname{Fe}_{(\mathrm{aq})}^{3+} \qquad \operatorname{Fe}(\mathrm{OH})_{2(\mathrm{s})} \operatorname{Fe}(\mathrm{OH})_{3(\mathrm{s})}$ couple couple

Remarque 7.1 : Caractère acido-basique des solides hydroxydes Écrire les réactions acide-base permet de se convaincre définitivement de qui est l'acide et qui une **espèce basique**; grâce à l'autoprotolyse de l'eau, la définition du chapitre 4 s'inverse entre donneur et receveur quand on change le composé de transfert (H⁺ ou HO⁻) II/B Position des frontières Une fois les espèces placées, on cherche les valeurs remarquables d'un diagramme : **position** d'une frontière verticale ou horizontale ou **pente** d'une frontière inclinée. Outils 7.2 : Placer les frontières d'un diagramme Frontières horizontales : comme elles séparent des couples rédox, on trouve la limite comme pour les diagrammes de prédominance rédox : convention de tracé à la frontière Frontières verticales : comme elles séparent des couples acide-base de même nombre d'oxydation, on trouve les limites des diagrammes de prédominance ou d'existence : ♦ Si espèces dissoutes, ♦ Si précipité, Frontières inclinées : on exprime E(Ox/Red) en fonction du pH pour trouver la pente. Application 7.3 : Placement des frontières du fer On rappelle ci-contre le diagramme du fer. On donne de plus $\Leftrightarrow E_1^{\circ}(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}; E_2^{\circ}(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0.77 \text{ V};$ $\Rightarrow pK_{s,2} = pK_s(Fe(OH)_2) = 15 \text{ et } pK_{s,3} = pK_s(Fe(OH)_3) = 38;$ \diamond Convention de tracé $c_t = 0.01 \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Déterminer la position des frontières horizontales et verticales, puis les pentes des frontières inclinées.

Frontières horizontales: ce sont celles des couples $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe$ et $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$. $\Rightarrow \operatorname{Fe}_{(aq)}^{2+}/\operatorname{Fe}_{(s)}$ \Rightarrow $E_1 =$ $[X_{(aq)}]_{front} = c_t \Rightarrow E_{1,front} =$ $c_t = 10^{-2} \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \Rightarrow \qquad E_{1,\mathrm{front}} =$ $\diamond \operatorname{Fe_{(aq)}^{3+}}/\operatorname{Fe_{(aq)}^{2+}}:$ 2 Frontières verticales: Ce sont les frontières des couples acide-base déterminés plus tôt: $\Rightarrow \operatorname{Fe}_{(ac)}^{2+}/\operatorname{Fe}(OH)_{2(s)}$ Condition précipité: $\Leftrightarrow pK_{s,2} =$ $pOH = pK_e - pH : \Leftrightarrow pH_{front} =$ $\Leftrightarrow pH_{front} =$ $\Rightarrow \operatorname{Fe}_{(aq)}^{3+}/\operatorname{Fe}(OH)_{3(s)}$: 3 Frontières inclinées : on étudie la pente des équilibres restants : $\Rightarrow \text{Fe(OH)}_{2(s)}/\text{Fe}_{(s)}$: $\Rightarrow \operatorname{Fe}(OH)_{3(s)}/\operatorname{Fe}_{(aq)}^{2+}$

 \Rightarrow Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)} III Utilisation des diagrammes E - pHSens spontané de réaction nportant 7.2 : Sens spontané de réaction Comme dans le chapitre précédent, l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort; cependant, la force ne dépend plus uniquement de E° mais dépend du potentiel total EOn le repère sur un diagramme E - pH en regardant quelles espèces ont des domaines disjoints. II/B Stabilité d'une espèce dans l'eau Le plus souvent, on s'intéresse au sens spontané de réaction d'une **espèce en contact avec l'eau**, par exemple pour conclure quant à la possibilité de rouille. On utilise pour ça la superposition des

III. Utilisation des diagrammes E - pH

ropriété 7.1 : Stabilité dans l'eau Exemple 7.2 : Stabilité du fer dans l'eau _ _ _ À pH fixé, s'il existe un domaine de **poten**tiel commun entre l'eau et l'espèce étudiée en superposant leurs diagrammes, alors l'espèce en question est stable dans l'eau. Dans le cas du fer, seul le Fe_(s) n'est pas stable dans l'eau, et pourra d'une part se transformer en $Fe_{(aq)}^{2+}$ puis ultimement de $Fe(OH)_{2(s)}$: c'est de la rouille! $2 4 6 \setminus 8 10 12$ Attention 7.1 : Stabilité et cinétique Tous les chapitres étudiés ne portent que sur les **équilibres** chimiques. Mis à part le chapitre traitant spécifiquement de cinétique, toutes nos conclusions de sont que pour $t \to \infty$! Ainsi, une espèce peut très bien être instable dans l'eau et avoir une réaction totale avec elle tout en n'étant que **très lentement rongée** par elle. C'est notamment ce qu'on étudie dans la FIGURE 7.3 – Diagramme E – pH du fer complété. III/C Cas particuliers des dismutations Exemple 7.3 : Dismutation/médiamutation de l'iode Sans prendre en compte les réactions de dis-Pour pH $\gtrsim 8$, le diiode réagit sur lui-même mutation et de médiamutation, le diagramme pour former I et IO_3 ; il reste le couple de l'iode a l'allure suivante : 2 4 6 10 12 14 FIGURE 7.4 – Sens spontané E – pH Figure 7.6 – Iode sans dismutation.

Interprétation 7.1 : Repérer une dismutation sur un diagramme \Diamond Disparition d'une frontière \Leftrightarrow ______

 \Diamond Domaine en triangle \Leftrightarrow _____

MPSI3 - 2023/2024

 $Fe(OH)_{3(s)}$

2... 4 6 \ 8 10 12

FIGURE 7.5 – Stabilité du fer dans l'eau

FIGURE 7.7 – Iode avec dismutation.

Lycée Pothier

MPSI3 - 2023/2024

1/8

MPSI3 - 2023/2024

FIGURE 7.2 – Diagramme E – pH de l'eau.

MPSI3 - 2023/2024

n.o.(Fe) = +II:

n.o.(Fe) = +III:

Diagramme de situation

MPSI3 - 2023/2024

I. Construction et lecture

MPSI3 - 2023/2024

MPSI3 - 2023/2024

MPSI3 - 2023/2024