

Ces diagrammes sont très utiles pour comprendre :

- le principe d'un grand nombre de dosages,
- l'élaboration d'un métal à partir de son oxyde ou d'un de ces ions
- d'expliquer les phénomènes de corrosion en voie humide d'un point de vue thermodynamique

Un diagramme potentiel - pH permet de préciser, dans le plan (pH, E), les domaines de prédominance des différentes formes dissoutes et les domaines d'existence d'éventuelles phases condensées correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré. On s'intéresse donc au domaine de stabilité d'une même espèce à différents degrés d'oxydation et sous différentes formes acido-basiques.

Avant toutes choses, placer les espèces au préalable selon les critères suivants :

- Plus le pH est grand, plus l'espèce est basique / Plus pL est grand moins les espèces ont de ligand
- Plus le potentiel E est grand, plus le degré d'oxydation est grand

### Conventions

On fixe la concentration totale des différentes formes **dissoutes** de l'élément égale à une valeur  $c_{\text{tot}}$  choisie de « façon arbitraire ».

- **convention de concentration en élément** : à la frontière, il y a autant d'élément iode sous les deux degrés d'oxydation et la concentration totale en élément iode est donnée.

$$\left\{ \begin{array}{l} 2[I_2]_{\text{front}} = [I^-]_{\text{front}} \\ \text{et} \\ 2[I_2]_{\text{front}} + [I^-]_{\text{front}} = c_{\text{tot}}^I \end{array} \right.$$

$$[I_2]_{\text{front}} = \frac{c_{\text{tot}}^I}{4} \text{ et } [I^-]_{\text{front}} = \frac{c_{\text{tot}}^I}{2}$$

- **Convention de concentration en espèce** : à la frontière, il y a égalité des concentrations des espèces impliquées et on donne la concentration totale en espèces contenant l'élément considéré.

$$\left\{ \begin{array}{l} [I_2]_{\text{front}} = [I^-]_{\text{front}} \\ \text{et} \\ [I_2]_{\text{front}} + [I^-]_{\text{front}} = c_{\text{tot}}^{\text{espèces}} \end{array} \right.$$

$$[I_2]_{\text{front}} = \frac{c_{\text{tot}}^{\text{espèces}}}{2} \text{ et } [I^-]_{\text{front}} = \frac{c_{\text{tot}}^{\text{espèces}}}{2}$$

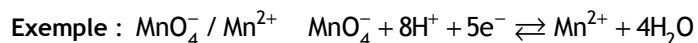
**Remarques :**

- Pour une frontière entre une **espèce dissoute** et une **espèce solide** : à la frontière, il y a 1 grain du solide et la concentration de l'espèce dissoute est celle imposée par l'énoncé.
- Pour une frontière entre une **espèce dissoute** et une **en phase gaz** : à la frontière, le gaz est à la pression partielle imposée par l'énoncé et l'espèce dissoute à la concentration imposée

## “Frontières horizontales”

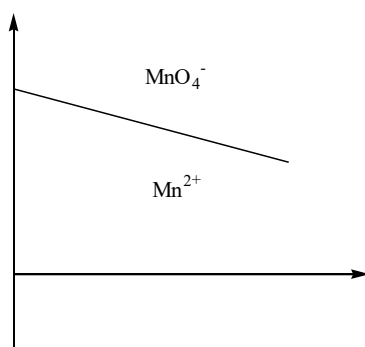
### Pour trouver l'équation de la frontière du couple redox

- Écrire la demi-équation électronique du couple redox, en équilibrant avec des  $H^+$  (si besoin)
- Écrire l'équirépartition des espèces ou éléments de part et d'autre de la frontière
- Écrire la relation de Nernst pour le couple redox considéré.



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-] h^8}{[Mn^{2+}]} \quad \text{et} \quad [MnO_4^-]_{\text{front}} = [Mn^{2+}]_{\text{front}}$$

Il vient que  $E_{\text{front}} = E^\circ - 0,96pH$



**⚠** Ne jamais équilibrer les demi-équations avec  $HO^-$  quand vous cherchez les équations des droites, car  $E^\circ$  est défini à pH nul donc tous vos potentiels seraient faux.

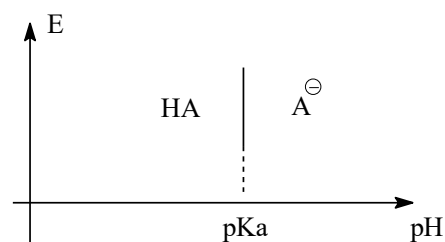
Par contre si on vous demande une équation bilan, il faut l'équilibrer dans les conditions du milieu et rajouter les autoprotolyses nécessaires pour avoir un bilan apparent cohérent avec le milieu.

## Frontière verticale

### 1. REACTION ACIDO BASIQUE : DETERMINATION DE PKA

Cas simple :  $AH/A^-$

$$pH_{frontière} = pKa \text{ car } \begin{cases} K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \\ [AH] = [A^-] \end{cases}$$



⚠ Seulement dans le cas d'un couple  $AH/A^-$ , il y a à la frontière  $pH_{front} = pKa$

. Sinon il faut voir au cas par cas en se rappelant qu'un pKa concerne une réaction qui n'échange qu'un seul  $H^+$

### 2. REACTION DE PRECIPITATION : DETERMINATION DE PKS

Exemple :  $Fe^{2+} / Fe(OH)_2$

$$Ks = \frac{[Fe^{2+}][HO^-]^2}{[H^+]^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} Ks = \frac{C_{tracé} K_e^2}{[H^+]^2} \\ \text{à la frontière : } [Fe^{2+}] = C_{tracé} \end{array} \right.$$

### 3. REACTION DE COMPLEXATION

⚠ Selon les espèces ayant une frontière commune, on détermine une constante globale de formation ou bien une constante successive !

Exemple 1 :  $Cu(NH_3)_6^{2+} / Cu^{2+}$  pour un diagramme en  $p(NH_3)$

La réaction qui lie les 2 espèces est une réaction de formation globale :  $Cu^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_6^{2+}$

$$\beta_6 = \frac{[Cu(NH_3)_6^{2+}]}{[NH_3]^6 [Cu^{2+}]} \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta_6 = \frac{1}{[NH_3]^6} \\ \text{à la frontière : } [Cu(NH_3)_6^{2+}] = [Cu^{2+}] \end{array} \right.$$

Exemple 2 :  $Cu(NH_3)^{2+} / Cu^{2+}$  pour un diagramme en  $p(NH_3)$

La réaction qui lie les 2 espèces est une réaction de formation successive :  $Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+}$

$$K_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[NH_3][Cu^{2+}]} \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{1}{[NH_3]} \\ \text{à la frontière : } [Cu(NH_3)^{2+}] = [Cu^{2+}] \end{array} \right.$$

## Domaines de stabilité

**Domaine de prédominance** : espèce soluble. Elle existe dans d'autres domaines mais n'est pas prédominante.

**Domaine d'existence** : espèce solide. Il n'existe pas dans d'autres domaines.

## Questions classiques

### 1. UNE ESPECE EST-ELLE STABLE DANS L'EAU ?

Une espèce est stable dans l'eau si elle a un domaine de stabilité commun avec l'eau.

- couple :  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $E^\circ = 0 \text{ V}$

demi équation électronique :  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

$E_1 = -0,06 \text{ pH}$

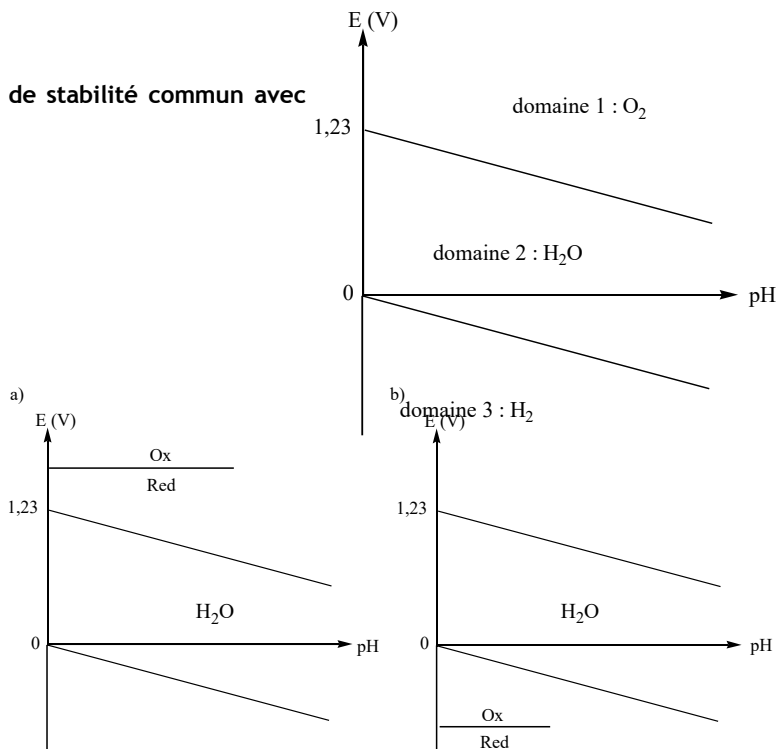
- couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$

demi équation électronique :  $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

$E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

Dans le cas a : le réducteur est stable dans l'eau

Dans le cas b : l'oxydant est stable dans l'eau



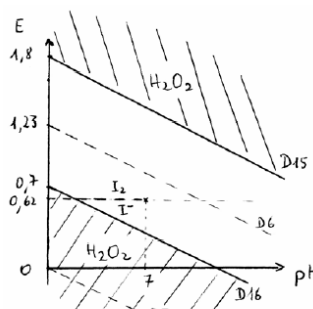
### 2. DEUX ESPECES REAGISSENT-ELLES ENSEMBLE ?

Deux espèces réagissent de façon totale si leur domaine de stabilité est disjoint

### 3. UNE ESPECE EST-ELLE METASTABLE ?

Une espèce est métastable si elle a deux domaines de stabilités disjointes mais persiste quand même

C'est le cas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui a 2 domaines de stabilité disjointes. Pourtant cette molécule peut être utilisée.



### 4. QUE DEVIENT UNE ESPECE PAR CHANGEMENT DE PH ?

Si cette espèce possède une frontière verticale, elle la traverse. Sinon elle se dismute

Frontière verticale	Pas de frontière verticale
<p><math>\text{Fe}^{2+}</math> se transforme en milieu basique en <math>\text{Fe}(\text{OH})_2</math>  <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math> se transforme en milieu acide en <math>\text{Fe}^{3+}</math></p>	<p><math>\text{Cl}_2</math> se dismute en milieu basique en <math>\text{HClO}</math> et <math>\text{Cl}^-</math>  Alors que <math>\text{HClO}</math> se transforme en <math>\text{ClO}^-</math> en milieu basique</p>

## Diagramme E=f(pH) du chlore

Les espèces de l'élément chlore à considérer sont :  $Cl_{2(aq)}$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO^-$  et  $HClO$

Données :  $Cl_{2(aq)} / Cl^- : E_1^0 = 1,40 \text{ V}$   $HClO / Cl_{2(aq)} : E_2^0 = 1,59 \text{ V}$

$HClO / ClO^- : pK_A = 7,5$

Convention de tracé : concentration totale en élément chlore  $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et équipartition de l'élément chlore.

### 1. Tracé du diagramme

- Calculer le degré d'oxydation du chlore dans chacune des espèces envisagées

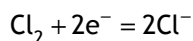
No(-I)  $Cl^-$   
 No (0)  $Cl_2$   
 No(+I)  $HClO$  et  $ClO^-$

- Déterminer en fonction du pH les couples qu'il faut considérer

(-I)/0  $Cl_2 / Cl^-$   
 0/+I    pH<7,5     $HClO / Cl_2$                       pH>7,5                       $ClO^- / Cl_2$

- Equation de la droite frontière horizontale

Couple :  $Cl(0) / Cl(-I)$ .

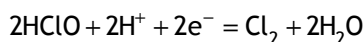


$$E_1 = E_1^0 + 0,03 \log \left( \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \right)$$

A la frontière :  $2[Cl_2] = [Cl^-] = \frac{c_0}{2}$

$$E_1 = E_1^0 - 0,03 \log c_0 = 1,43 \text{ V}$$

Couple  $HClO / Cl_2$



$$E_2 = E_2^0 + 0,03 \log \left( \frac{[HClO]^2 h^2}{[Cl_2]} \right)$$

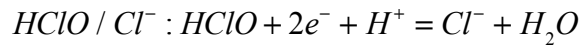
A la frontière :  $2[Cl_2] = [HClO] = \frac{c_0}{2}$

$$E_2 = E_2^0 - 0,06pH + 0,03 \log c_0 = 1,56 - 0,06pH$$

Faire alors un tracé partiel. A ce niveau on rencontre une espèce qui n'est pas stable.

Pour  $pH > 2,2$ , il faut donc considérer le couple  $Cl(+I) / Cl(-I)$

Finir le tracé du diagramme potentiel-pH



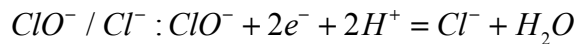
2,2 < pH < 7,5, couple :

$$E = E^\circ_3 + 0,03 \log \left( \frac{h[HClO]}{[Cl^-]} \right) = cte - 0,03 pH$$

Pour déterminer l'équation exacte et la constante, on peut procéder par continuité :

$$1,43 = cte - 0,03 * \frac{1,56 - 1,43}{0,06} \Rightarrow cte = 1,495 V$$

$$E_f = 1,495 - 0,03 pH$$



pH > 7,5, couple :

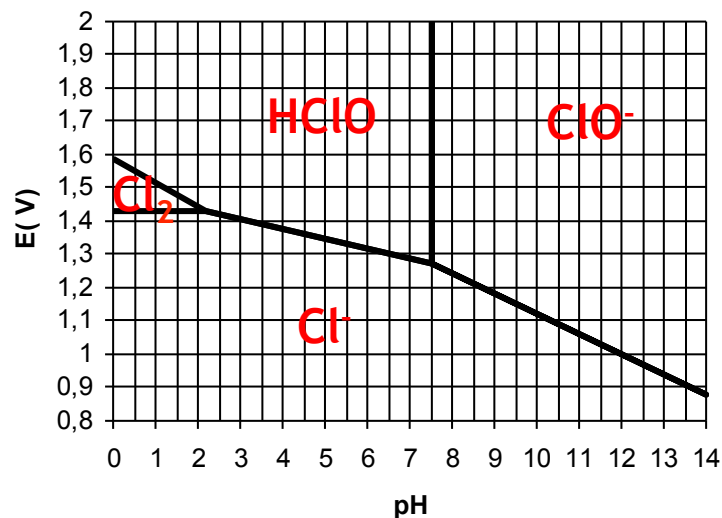
$$E = E^\circ_4 + 0,03 \log \left( \frac{h^2[HClO]}{[Cl^-]} \right) = cte' - 0,06 pH$$

Pour déterminer l'équation exacte et la constante, on peut procéder par continuité :

$$1,495 - 0,03 * 7,5 = cte' - 0,06 * 7,5 \Rightarrow cte' = 1,495 + 0,03 * 7,5 = 1,72$$

Intersection à (pH = 7,5, E = 1,27V)

$$E_f = 1,72 - 0,06 pH$$



## 2. Exploitation du diagramme

Q1. Quelles sont les espèces contenant l'élément chlore thermodynamiquement stables dans l'eau ?

Seul Cl<sup>-</sup> a un domaine commun avec celui de l'eau, donc c'est la seule espèce stable thermodynamiquement dans l'eau.

Q2. On prépare de l'eau de javel par dissolution de dichlore dans de la soude. En déduire les espèces présentes dans de l'eau de javel ainsi que la réaction les produisant. Comment appelle-t-on une telle réaction



Il y a dismutation du chlore (0) en milieu basique

Q3. L'eau de chlore (dichlore dissous dans l'eau) peut se conserver dans des flacons bruns mais dans quel type de milieu ? Interprétation

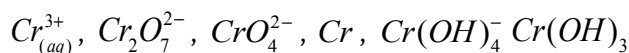
Les espèces  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$  ont leur domaine de stabilité (quand il existe) en dehors de celui de l'eau. Donc normalement ces espèces devraient disparaître mais elles sont métastables. On se place dans des flacons bruns car la lumière accélère les réactions de décomposition avec l'eau.

**Q4. Pourquoi cela peut-il être dangereux de mélanger des produits ménagers contenant de l'eau de javel avec des acides ?**

Car réaction et départ de gaz  $\text{Cl}_2$  qui est toxique.

### Exercice 1 : le chrome

Le diagramme potentiel - pH simplifié du chrome, fourni ci-après, est tracé à 298K et limité aux espèces suivantes :  $Cr_{(aq)}^{2+}$ ,

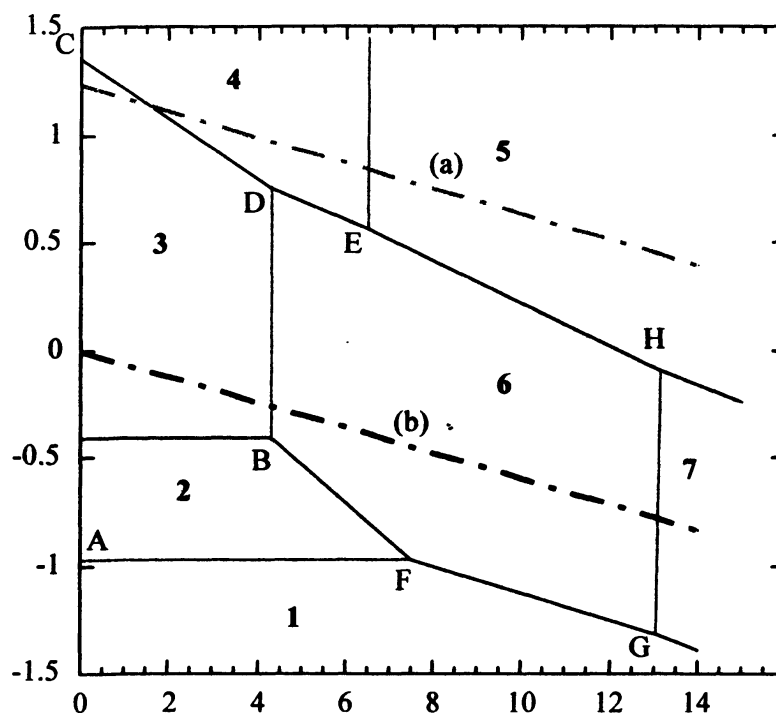


Les domaines de ces différentes espèces sont numérotés de 1 à 7 sur le tracé fourni.

Ce diagramme est tracé pour une concentration maximale en élément chrome (chrome atomique) égale à  $c_{trav}$  et avec les conventions de tracé suivantes :

Coordonnées de différents points du diagramme ci-dessous : A ( pH = 0 ; E = - 0,97 V)

B ( pH = 4,3 ; E = - 0,41 V)    E ( pH = 6,5 ; E = 0,56 V) ; G ( pH = 13,1 ; E = - 1,32 V).



1. L'élément chrome a pour numéro atomique  $Z = 24$ . Donner sa configuration électronique.
2. Indiquer, pour chacun des domaines numérotés de 1 à 7 sur le diagramme, l'espèce chimique à laquelle il correspond (domaine d'existence ou de prédominance).
3. Dédire par lecture du diagramme la valeur de la concentration  $c_{trav}$ .
4. Dédire du diagramme le produit de solubilité de  $Cr(OH)_3$ .
5. Dédire du diagramme la constante globale de formation de  $Cr(OH)_4^-$  :  $\beta_4$
6. Déterminer le pKa du couple 4/5.
7. Déterminer le potentiel standard du couple :  $Cr^{3+} / Cr^{2+}$
8. Quelles sont les espèces du chrome thermodynamiquement stables dans l'eau.
9. Quelle sera l'action du chrome métallique sur une solution acide, sur de l'eau pure et sur une solution de soude.
10. On place solution de  $Cr^{2+}$  en milieu basique. Quelle réaction se produit ?

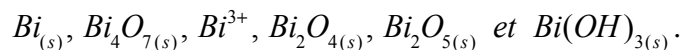
Données :  $E^\circ(Cr^{2+} / Cr) = -0,91 \text{ V}$  et  $E^\circ(O_2 / H_2O) = 1,23 \text{ V}$



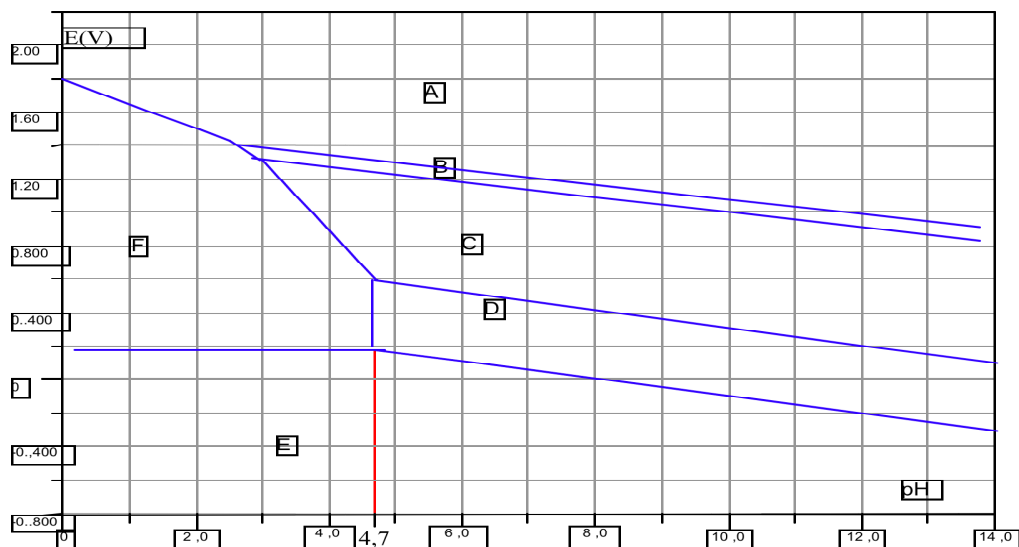
## Exercice 2 : le bismuth dans tous ses états

Le bismuth est un sous-produit lors de l'extraction de nombreux métaux, notamment l'or. Il a de nombreuses utilisations comme pour préparer des alliages à bas point de fusion. Il est en ce moment étudié afin de remplacer le plomb en plomberie.

On considère le diagramme  $E = f(\text{pH})$  pour les degrés 0, III, IV et V du bismuth tracé pour une concentration en espèce dissoute égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les espèces présentes sont, dans le désordre :



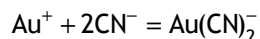
1. Identifier, en justifiant, chacune des espèces repérées par les lettres A à F.
2. A l'aide du graphe, déterminer la constante de l'équilibre existant entre les espèces contenant l'élément bismuth au degré d'oxydation III et les ions hydroxyde.
3. Retrouver les pentes théoriques des frontières entre les espèces A et F, B et F, C et F.
4. Quel est le degré d'oxydation du bismuth dans  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  ? Proposer une interprétation structurale plausible.
5. A  $\text{pH} = 2$ , on broie du bismuth et du pentaoxyde de dibismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Qu'obtient-on ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction observée.
6. Discuter de la stabilité des espèces bismuthées en présence d'eau.



7.
  - a. dans 1L d'eau pure, on introduit : 2 moles de bismuth et une mole de  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Déterminer l'état final du système.  
On ajoute alors à ce système un acide jusqu'à  $\text{pH} = 5$ , déterminer alors la valeur du potentiel de la solution.
  - b. On broie 0,75 moles de bismuth et une mole de  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Déterminer l'état final du système.

### Exercice 3 : obtention de l'or

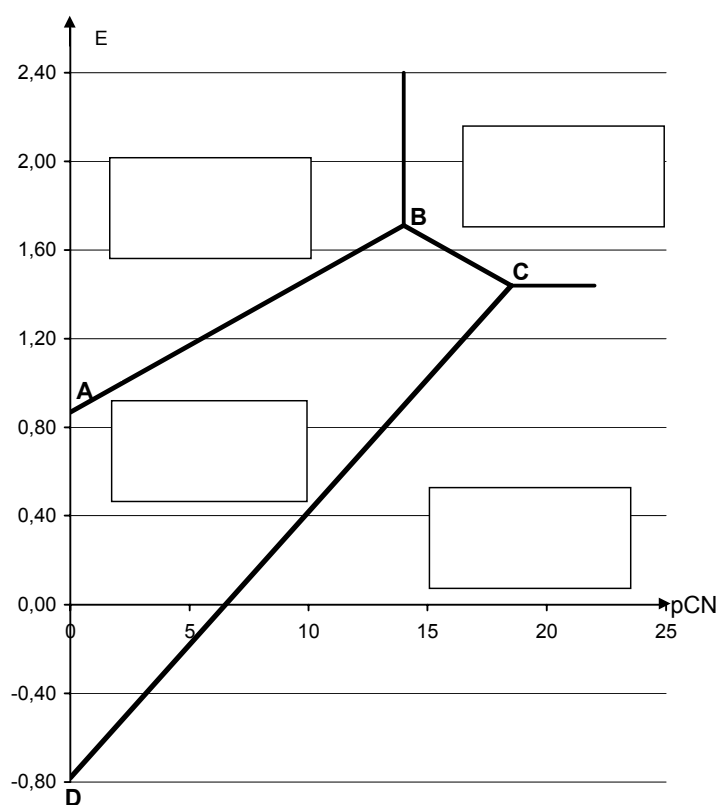
Les ions  $Au^+$  et  $Au^{3+}$  peuvent être complexés par les ions cyanures  $CN^-$  en ions  $Au(CN)_2^-$  et  $Au(CN)_4^-$  suivant les réactions :



Les constantes globales de formations des ions  $Au(CN)_2^-$  et  $Au(CN)_4^-$  sont respectivement  $\beta_2 = 10^{38}$  et  $\beta_4$ .

Les potentiels standard redox des couples  $Au^+ / Au$ ,  $Au^{3+} / Au$  et  $Au^{3+} / Au^+$  sont respectivement  $E_1^0 = 1,68 \text{ V}$ ,  $E_2^0 = 1,50 \text{ V}$ ,  $E_3^0 = 1,41 \text{ V}$ .

On considère le diagramme E-pCN de l'or, analogue à un diagramme E-pH, pour une concentration totale en or dissous  $c_0 = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'allure du diagramme est représentée ci-dessous.



Voici les coordonnées de quelques points : A (0 ; 0,78) et D (0 ; -0,87)

1. Attribuer l'ensemble des domaines représentés sur ce diagramme.
2. Trouver la valeur de la pente des 2 frontières croissantes.
3. Déterminer la valeur de  $\beta_4$ .
4. Que peut-on dire de l'or au degré d'oxydation +I ? Comparer sa stabilité en présence et en absence de complexe. Afin d'isoler l'or du milieu, une oxydation de l'or par  $O_2$  permettrait de le faire passer en solution.
5. Montrer que pour une solution à  $0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$  (maintenue constante) de cyanure de potassium et à un pH=10,5, le dioxygène doit oxyder l'or métal. Préciser la réaction correspondante.