

I. Définition et conventions

I.1. Définition

Un diagramme $E = f(\text{pH})$ donne dans le plan d'abscisse : E et d'ordonnée : pH , les domaines d'existence des phases condensées (et gazeuses) et les domaines de prédominance des espèces dissoutes pour les différents états d'oxydation d'un élément considéré.

I.2. Frontières d'un diagramme E-pH

Frontières : portions de droites séparant les différents domaines ; sur la frontière on ne tient compte que des 2 espèces voisines.

Différents types de frontières

- ♦ Frontières dites verticales
 - **Frontière acido-basique** : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{pH} = \text{pK}_\text{A}$ sur la frontière : AQ1)
 - **Frontière d'existence d'un précipité** : $\text{A}^- + \text{C}^+ = \text{AC}_{(\text{s})}$ (utilisation de K_S : AQ2)
- ♦ Frontières dites horizontales
 - **Frontière redox** : $\alpha \text{Ox} + n\text{e}^- + \gamma \text{H}^+ = \beta \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O}$

I.3. Conventions

Le potentiel de Nernst $\alpha \text{Ox} + n\text{e}^- + \gamma \text{H}^+ = \beta \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ_{\text{ox/red}} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^\alpha [\text{H}^+]^\gamma}{[\text{Red}]^\beta} = E^\circ_{\text{ox/red}} - \frac{0.06\gamma}{n} \text{pH} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

• Limite entre deux solutés

Frontières rédox : Elles sont définies pour une concentration totale de l'élément en solution c_0 fixée et pour la détermination d'une frontière entre deux composés on ne tient compte que de ces 2 espèces.

Convention 1 : le domaine frontière entre deux espèces en solution correspond à l'équirépartition de l'élément entre les deux nombres d'oxydation (en ne tenant compte que de ces deux espèces).

Exemple 1 : Considérons le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

- Exemple 2 : Considérons le couple $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$.

Convention 2 : sur le domaine frontière, on écrit l'égalité des deux concentrations, $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ et la prépondérance de ces deux espèces par rapport à toutes les autres.

• Limite entre un soluté et un solide

Présence d'une phase solide dans le couple redox (c_0 arbitrairement fixé).
La frontière traduit l'apparition du premier grain de solide : $[\text{A}_{\text{en solution}}] = c_0$.

Exemple : Considérons le couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}$

- Limite entre un soluté et un gaz

On fixe conventionnellement la pression partielle de l'espèce gazeuse à un bar et on est ramené au cas précédent.

Exemple : Considérons le couple $\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$

Obtention de la frontière horizontale

- On écrit la $\frac{1}{2}$ équation rédox
- On écrit le potentiel de Nernst
- On calcule E_F avec les conventions

I.4. Méthode générale conseillée

- ① On recense toutes les espèces devant intervenir dans le diagramme sur un axe gradué en n.o.
- ② On détermine les frontières acido-basiques et celles d'existence des précipités (frontières « verticales »)
- ③ On établit le diagramme primitif : on classe les espèces par degré d'oxydation croissant, en plaçant sur une même ligne les espèces correspondant au même n.o. dans l'ordre de leurs domaines de prédominance (ou d'existence) en fonction du pH.
- ④ On étudie et on construit le diagramme E-pH par zone de pH définis dans le diagramme primitif.
- ⑤ Le tracé final du diagramme ne doit faire apparaître que les espèces thermodynamiquement stables.

II. Diagramme E-pH de l'eau

- Les espèces

L'eau participe à 2 couples rédox : le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}$ dans lequel elle est oxydante (élément réduit : H) et le couple $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$ dans lequel elle est réductrice (élément oxydé : O). On se limite à ces 2 couples.

- Frontières verticales

- Diagramme primitif

Espèce	$\text{H}_{2(g)}$	H_2O	$\text{O}_{2(g)}$
n.o. de l'élément H			
n.o. de l'élément O			

- Les frontières horizontales

→ Couple : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}$ $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}} = 0.00\text{V}$

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

La frontière entre H_2O et $\text{H}_{2(\text{G})}$:

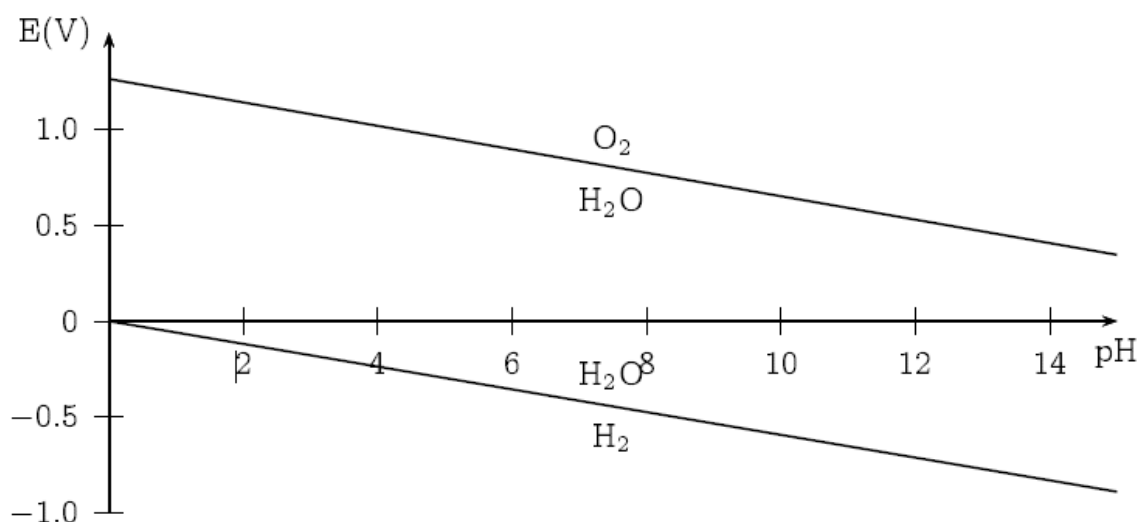
→ Couple : $\text{O}_{2(\text{G})}/\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ_{\text{O}_{2(\text{G})}/\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{V}$

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

La frontière entre H_2O et $\text{O}_{2(\text{G})}$:

- Tracé du diagramme



- Interprétation

- L'eau est thermodynamiquement stable dans le domaine situé entre les deux droites (a) et (b) :

- Dans le domaine défini par $E < -0.06 \text{ pH}$, l'eau est

Des métaux tels que le fer, le zinc, l'aluminium, le sodium réduisent l'eau.

Dans le domaine défini par $E > 1.23 - 0.06\text{pH}$, l'eau est

Des oxydants tels que le dichlore Cl_2 , l'eau oxygénée H_2O_2 , l'ion permanganate (MnO_4^-), l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ... oxydent l'eau ; mais, la plupart de ces réactions sont très lentes.

Remarque importante :

En pratique le domaine de stabilité de l'eau est plus grand du fait de l'existence de blocages cinétiques. On parle de métastabilité.

III. Diagramme E-pH du fer

III.1. Les données

• Nous nous limiterons ici aux espèces suivantes : $\text{Fe}_{(\text{s})}$, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

• Données thermodynamiques à 25°C

→ Potentiels standards des couples : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0.44\text{V}$
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$

→ Produits de solubilité des hydroxydes : $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ $pK_{S1} = 37.7$
 $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ $pK_{S2} = 15.1$

- Le diagramme sera établi pour une concentration totale en élément fer sous forme dissoute $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

⇒

Ainsi on a le premier schéma :

N.O.	éléments

III.2. Frontières verticales : pH d'apparition des précipités

Lorsque plusieurs espèces au même degré d'oxydation existent, il convient de définir leur domaine de prédominance en fonction du pH.

Notamment ici chaque ion fer peut donner l'hydroxyde correspondant ($\text{no(Fe dans Fe}^{2+}) = +\text{II}$ et $\text{no(Fe dans Fe(OH)}_{2(s)} = +\text{II}$) ; il faut donc déterminer le pH d'apparition des hydroxydes.

Chaque limite de précipitation est déterminée en supposant que l'ion considéré est le seul représentant de l'élément en solution. (On ne tient compte que des deux espèces pour lesquelles on cherche la frontière)

- pH de début de précipitation de $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$

Réaction :

Frontière :

- pH de début de précipitation de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$

Réaction :

Frontière :

- Diagramme primitif

n.o/pH		
III		
II		
0		

III.3. Frontières horizontales

- $0 \leq \text{pH} \leq 2$: **Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$** :

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

Frontière entre Fe^{3+} et Fe^{2+} :

- $2.1 \leq \text{pH} \leq 7.5$: **Couple** $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}$:

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

Frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et Fe^{2+} :

Valeur de $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}}$: on la trouve par continuité du diagramme

Ainsi

- $7.5 \leq \text{pH} \leq 14$: **Couple** $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

Frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

Valeur de $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}}$: on la trouve par continuité du diagramme

Ainsi

- $0 \leq \text{pH} \leq 7.5$: **Couple** $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$:

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

Frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}_{(\text{s})}$:

- $7.5 \leq \text{pH} \leq 14$: **Couple** $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$

Demi-équation électronique :

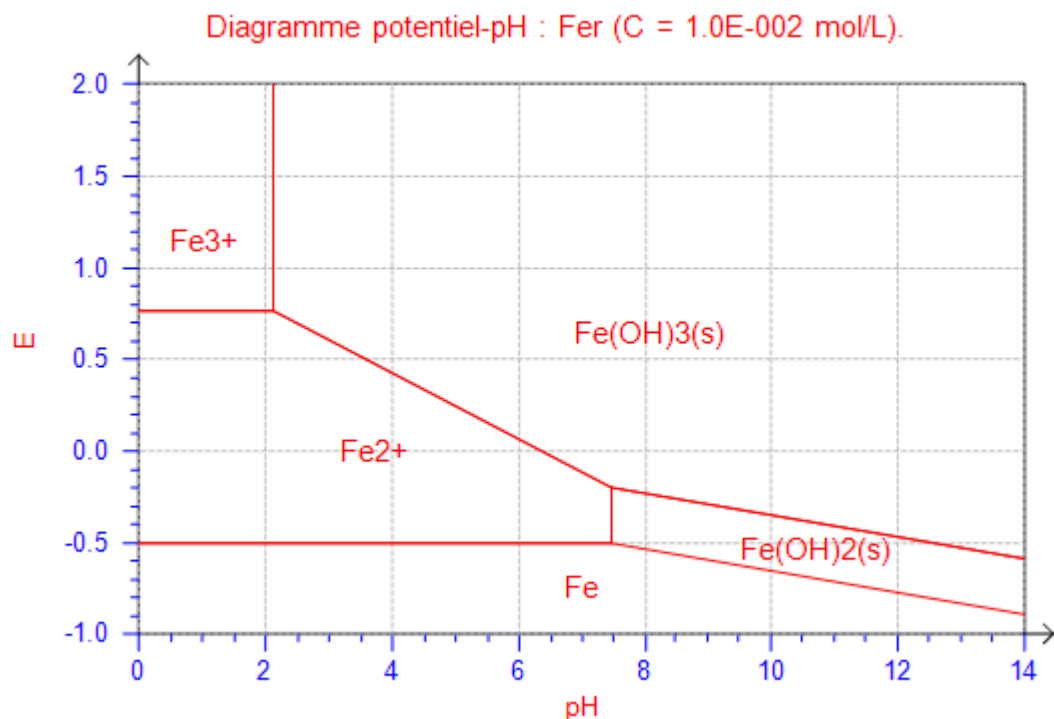
Formule de Nernst :

Frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{s})}$

Valeur de $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}}$: on la trouve par continuité du diagramme

Ainsi

III.4. Tracer du diagramme

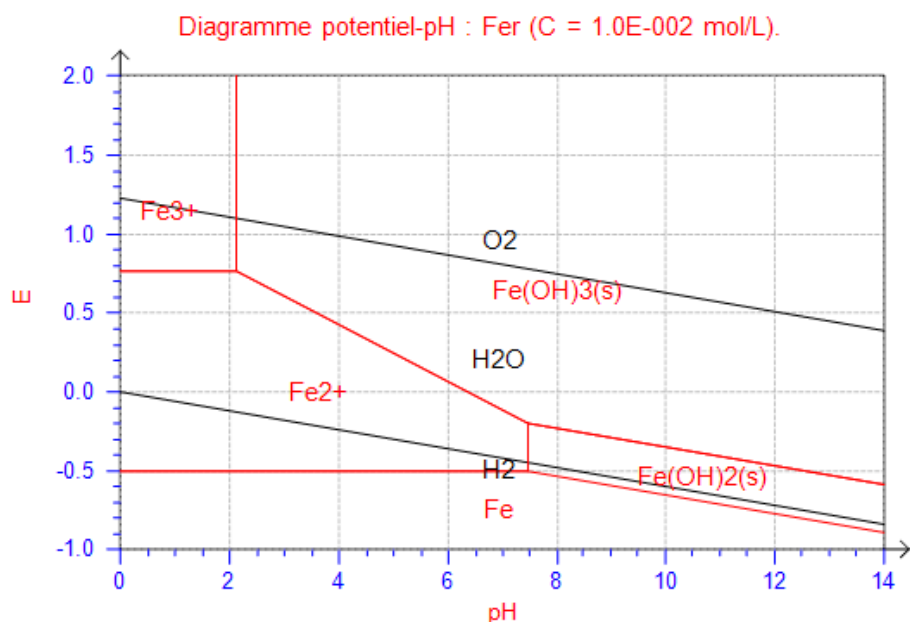


III.5. Utilisation du diagramme

III.5.1. Stabilité des diverses espèces

III.5.2. Stabilité des solutions aqueuses

On superpose le diagramme $E = f(pH)$ de l'eau à celui de l'élément fer.



Toute espèce ne disposant pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau est amenée à réagir avec l'eau afin de former des espèces compatibles, c'est-à-dire disposant d'un domaine de stabilité commun.

On constate que :

→ fer solide n'a aucun domaine d'existence commun avec l'eau.

La nature des produits de cette oxydation est fonction du pH de la solution

pH < 7.5

pH > 7.5

→ les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et les hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ont des domaines de stabilité qui recouvrent partiellement celui de l'eau H_2O .

Les solutions obtenues par dissolution de sels de fer II ou de fer III dans l'eau pure peuvent être stables.

En revanche, en présence de O_2 dissous, Fe^{2+} ou $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ sont oxydés en Fe^{3+} ou $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ suivant la valeur du pH de la solution.

IV. Diagramme E-pH du cuivre

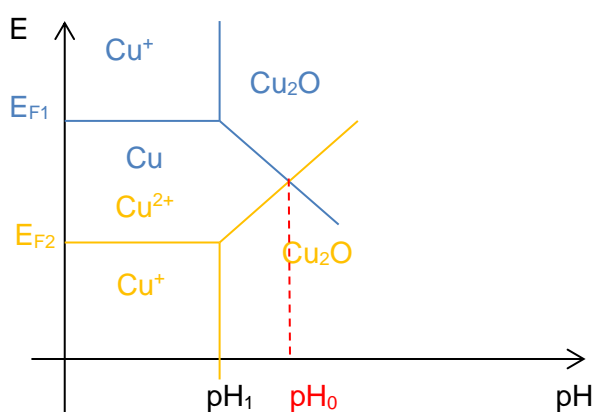
IV.1. Remarques

- Nous nous limiterons ici aux espèces suivantes : $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ , $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$
- Diagramme primitif

n.o/pH	0	pH ₁	pH ₂	14
II				
I				
0				

- Dismutation du cuivre I

Une étude identique à celle faite pour le diagramme potentiel-pH du fer mène au diagramme ci-dessous :



IV.2. Lecture du diagramme potentiel-pH du cuivre

- Nous nous limiterons ici aux espèces suivantes : $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ , $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$
- Les espèces dissoutes sont les ions ; les autres sont des solides.
On donne : $c_0 = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}^+] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

• Méthode de lecture

Très souvent les diagrammes potentiel-pH sont fournis, et il faut apprendre à les lire ou à déduire graphiquement des valeurs numériques E° , pK_A , pK_s .

Le premier travail consiste à identifier les divers domaines. Pour cela un diagramme préalable du type $n.o. = f(pH)$ nous donne aisément la réponse.

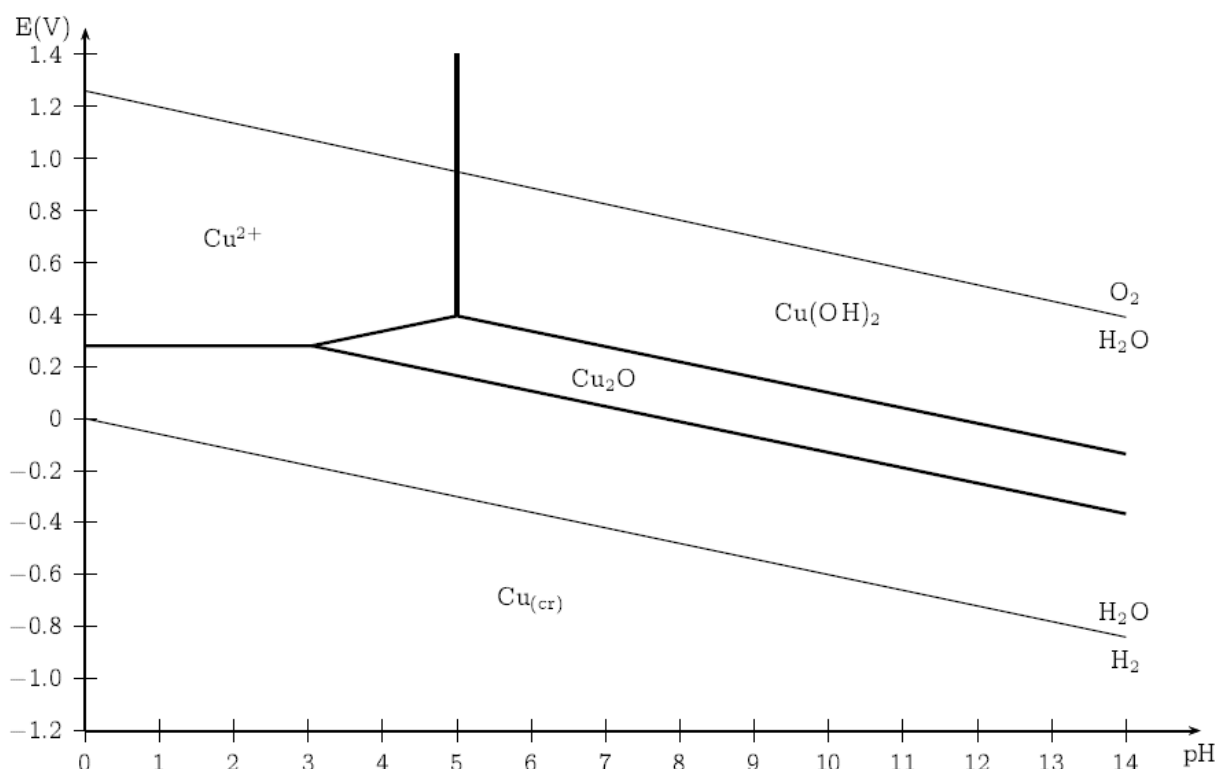
La lecture des E° se fait pour $pH = 0$. Ne pas oublier de tenir compte de la concentration c_0 choisie pour le tracé.

La lecture des pK_A ou pK_s se déduit des ruptures de pente.

- Un diagramme unique permet de prévoir les propriétés chimiques des divers n.o. d'un élément :
→ stabilité de chaque n.o. si existence d'un domaine propre (ou dismutation éventuelle),
- La superposition de diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vue thermodynamique.

Deux espèces n'ayant pas de domaine d'existence ou de prédominance commun réagissent l'une sur l'autre.

• Le diagramme E-pH



• Lecture des données thermodynamique

→ Déterminer à partir du diagramme la valeur du potentiel $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu(s)}$

Couple $Cu^{2+}/Cu(s)$:

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

Frontière entre Cu^{2+} et $Cu(s)$:

d'où

D'où

→ Déterminer à partir du diagramme la valeur du potentiel $E^\circ_{Cu(OH)_2/Cu_2O(s)}$

Couple $Cu(OH)_2/Cu_2O(s)$

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

Frontière entre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$
d'où

→ Déterminer à partir du diagramme la valeur du potentiel $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})}$

Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$

Demi-équation électronique :

Formule de Nernst :

Frontière entre Cu^{2+} et $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$:

→ Déterminer à partir du diagramme la valeur du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

Réaction :

Frontière :

• Propriétés chimiques

→ Stabilité propre des différents nombres d'oxydation de l'élément cuivre

* Cu (0) et Cu (+II) peuvent exister pour tout pH.

* Par contre Cu (+I) se dismute en milieu acide ($\text{pH} < 3$).

La précipitation sous forme de Cu_2O stabilise Cu (+I).

Remarque : En milieu neutre ou basique on pourra observer la réaction d'amphotérisation ou rétrodismutation : $\text{Cu} (+\text{II}) + \text{Cu} (0) = 2 \text{Cu} (+\text{I})$

→ Stabilité dans l'eau ou les acides

Cu n'est attaqué (oxydé) ni par l'eau (non aérée) ni par les acides à anion non oxydant.
(métal noble)

Cu est lentement attaqué par l'eau aérée (présence d'eau et de dioxygène) selon la réaction
$$2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 = 2\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} \text{ pour } \text{pH} > 5$$

<u>I. Définition et conventions</u>	<u>1</u>
I.1. Définition.....	1
I.2. Frontières d'un diagramme E-pH	1
I.3. Conventions.....	1
I.4. Méthode générale conseillée	2
<u>II. Diagramme E-pH de l'eau</u>	<u>2</u>
<u>III. Diagramme E-pH du fer</u>	<u>3</u>
III.1. Les données.....	3
III.2. Frontières verticales : pH d'apparition des précipités	4
III.3. Frontières horizontales	4
III.4. Tracer du diagramme	6
III.5. Utilisation du diagramme	6
III.5.1. Stabilité des diverses espèces	6
III.5.2. Stabilité des solutions aqueuses	6
<u>IV. Diagramme E-pH du cuivre</u>	<u>7</u>
IV.1. Remarques.....	7
IV.2. Lecture du diagramme potentiel-pH du cuivre	7