

## I. Définition et conventions

### I.1. Définition

Un diagramme  $E = f(\text{pH})$  donne dans le plan d'abscisse :  $E$  et d'ordonnée :  $\text{pH}$ , 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  $K_\text{s}$  : 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  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ .

Réaction :  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

Le potentiel :  $E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

A la frontière :  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow E_\text{F} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

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

La réaction :  $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$

$$E = E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

Soit  $C_0$  la concentration totale en élément brome :  $[\text{Br}^0] + [\text{Br}^{-1}] = C_0 = 2[\text{Br}_2] + [\text{Br}^-]$ .

La frontière entre les deux formes correspond à  $[\text{Br}^0] = [\text{Br}^{-1}] \Rightarrow 2[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = C_0 / 2$ .

$$\Rightarrow E_\text{F} = E^\circ_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} + \frac{0.06}{2} \log(1 / C_0)$$

**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  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}$

La réaction :  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}_{(s)}$

Le potentiel :  $E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$

Soit  $C_0$  la concentration totale en élément fer, à la première trace de  $\text{Fe}_{(s)}$  on a  $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$

$\Rightarrow E_F = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}} + \frac{0,06}{2} \log C_0$

• 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  $\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$

La réaction :  $\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- = 2\text{Cl}^-$

Le potentiel :  $E = E^\circ_{\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-} + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_2}/P_0}{[\text{Cl}^-]^2}$

Déterminons la frontière de séparation.

Elle est déterminée par des valeurs fixées de  $P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{Cl}_{20}}$  et de  $[\text{Cl}^-] = C_0$

$\Rightarrow E_F = E^\circ_{\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-} + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_{20}}}{C_0^2}$

### 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

Il n'y en a pas dans ce cas

### - Diagramme primitif

Espèce	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_{2(g)}$
n.o. de l'élément H	0	+I	
n.o. de l'élément O		-II	0

### - 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 :  $\text{H}_3\text{O}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + 0.06 \log \frac{h}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - 0.06 \text{ pH} - \frac{0,06}{2} \log P_{\text{H}_2}$

La frontière entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_{2(\text{G})}$  : On a  $P_{\text{H}_{2(\text{G})}} = P_{\text{H}_{2(\text{G})0}} = P_{\text{ref}} = 1 \text{ bar}$

D'où  $E_{F1} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - 0.06 \text{ pH} = -0.06 \text{ pH}$

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

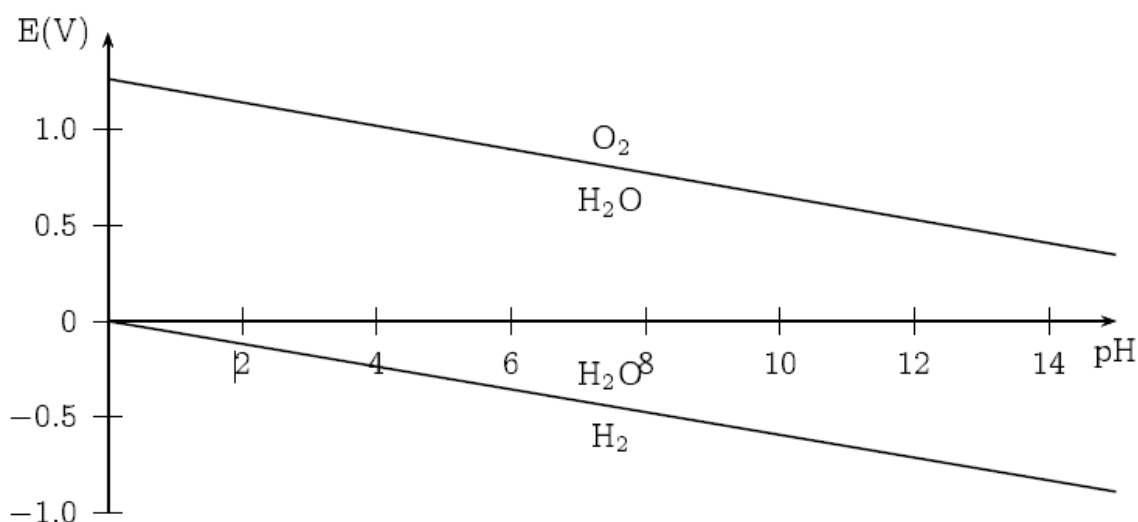
Demi-équation électronique :  $\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{G})} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{O}_{2(\text{G})}/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0.06}{2} \text{Log}(h^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}) = E^\circ_{\text{O}_{2(\text{G})}/\text{H}_2\text{O}} - 0.06 \text{ pH} + \frac{0.06}{4} \text{Log} P_{\text{O}_2}$

La frontière entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_{2(\text{G})}$  : On a  $P_{\text{O}_{2(\text{G})}} = P_{\text{O}_{2(\text{G})0}} = P_{\text{ref}} = 1 \text{ bar}$

D'où  $E_{F2} = E^\circ_{\text{O}_{2(\text{G})}/\text{H}_2\text{O}} - 0.06 \text{ pH} = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$

- Tracé du diagramme



- Interprétation

- L'eau est thermodynamiquement stable dans le domaine situé entre les deux droites (a) et (b) : toute solution dont le point représentatif (pH, E) se situe dans ce domaine ne peut être le siège d'une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir l'un des couples de l'eau.

- Dans le domaine défini par  $E < -0.06 \text{ pH}$ , l'eau est oxydante, c'est-à-dire qu'elle peut être réduite en dihydrogène gazeux qui se dégage.

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 réductrice, c'est-à-dire qu'elle peut être oxydée en dioxygène gazeux qui se dégage.

Des oxydants tels que le dichlore  $\text{Cl}_2$ , l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , l'ion permanganate ( $\text{MnO}_4^-$ ), 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 :  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

• Données thermodynamiques à  $25^\circ \text{C}$

→ 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  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Rightarrow \begin{cases} [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c_0 & \text{en l'absence de solide} \\ [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] < c_0 & \text{en présence de solide} \end{cases}$$

Ainsi on a le premier schéma :

N.O.	éléments
+III	$\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$
+II	$\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$
0	Fe

### 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 :  $\text{Fe(OH)}_{2(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HO}^-$   $K_{S2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$

Frontière : au premier grain de précipité  $[\text{Fe}^{2+}] \approx c_0$  et le  $K_{S2}$  est vérifié

$$\text{d'où } K_{S2} = c_0[\text{HO}^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_{S2}}$$

$$\text{ainsi } \text{pH}_1 = \text{p}K_e + \frac{1}{2}(\text{pc}_0 - \text{p}K_{S2}) \Rightarrow \text{pH}_1 = 7.45$$

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

Réaction :  $\text{Fe(OH)}_{3(s)} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^-$   $K_{S1} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3$

Frontière : au premier grain de précipité  $[\text{Fe}^{3+}] \approx c_0$  et le  $K_{S1}$  est vérifié

$$\text{d'où } K_{S1} = c_0[\text{HO}^-]^3 = c_0 \frac{K_e^3}{h^3} \Rightarrow h^3 = c_0 \frac{K_e^3}{K_{S1}}$$

$$\text{ainsi } \text{pH}_2 = \text{p}K_e + \frac{1}{3}(\text{pc}_0 - \text{p}K_{S1}) \Rightarrow \text{pH}_2 = 2.1$$

- Diagramme primitif

n.o/pH	0	2.1	7.5	14
III	$\text{Fe}^{3+}$		$\text{Fe(OH)}_{3(s)}$	
II		$\text{Fe}^{2+}$		$\text{Fe(OH)}_{2(s)}$
0			Fe	

### III.3. Frontières horizontales

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

Demi-équation électronique :  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

Frontière entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  : convention  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$

d'où  $E_{F1} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V}$

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

Demi-équation électronique :  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{e}^- + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \frac{h^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}} - 3 \times 0.06 \text{pH} - 0.06 \log[\text{Fe}^{2+}]$

Frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  : convention on a le premier grain de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  et  $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$   
d'où  $E_{F2} = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}} - 0.18 \text{pH} + 0.12$

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

En  $\text{pH} = 2.1$  on a  $E_{F1} = E_{F2}$  soit  $0.77 = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}} - 0.18 \times 2.1 + 0.12$

D'où  $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}} = 1.03\text{V}$

Ainsi  $E_{F2} = 1.15 - 0.18 \text{pH}$

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

Demi-équation électronique :  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{e}^- + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}} + 0.06 \log h = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}} - 0.06 \text{pH}$

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

d'où  $E_{F3} = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}} - 0.06 \text{pH}$

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

En  $\text{pH} = 7.5$  on a  $E_{F2} = E_{F3}$  soit  $1.15 - 0.18 \times 7.5 = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}} - 0.06 \times 7.5$

D'où  $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}} = 0.25\text{V}$

Ainsi  $E_{F3} = 0.25 - 0.06 \text{pH}$

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

Demi-équation électronique :  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}} + \frac{0.06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$

Frontière entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ : convention on a le premier grain de  $\text{Fe}_{(\text{s})}$  et  $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$

d'où  $E_{F4} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}} + \frac{0.06}{2} \log c_0 = -0.50\text{V}$

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

Demi-équation électronique :  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} + 0.06 \log h = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} - 0.06 \text{pH}$

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

d'où  $E_{F5} = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} - 0.06 \text{pH}$

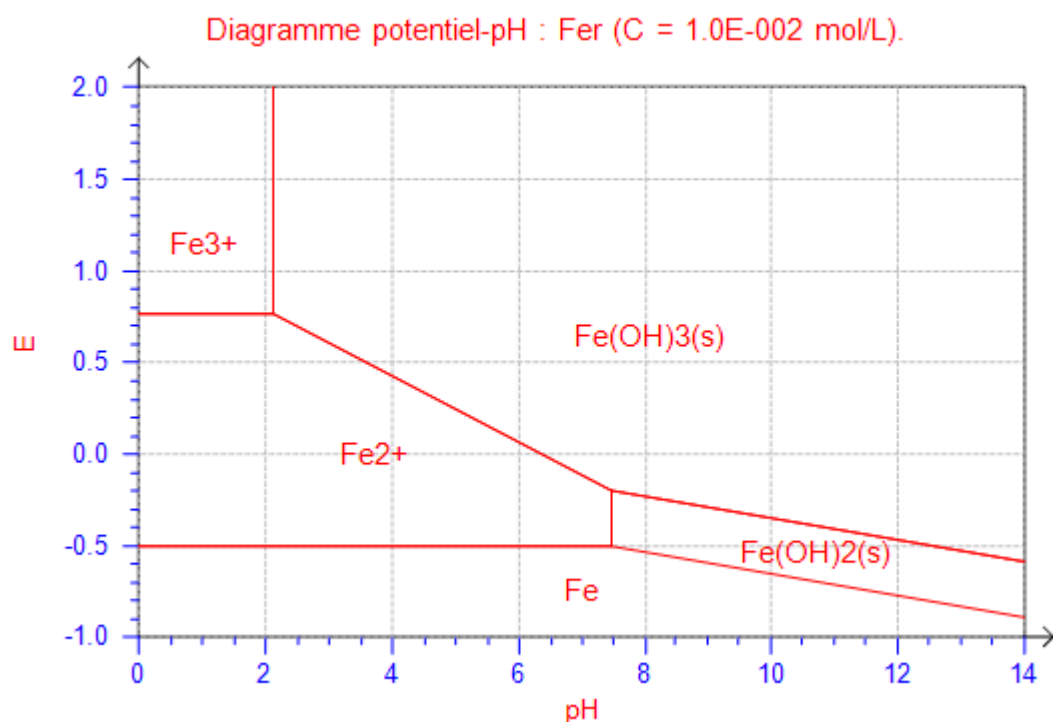
Valeur de  $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}}$  : on la trouve par continuité du diagramme

En  $\text{pH} = 7.5$  on a  $E_{F4} = E_{F5}$  soit  $-0.50 = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} - 0.06 \times 7.5$

D'où  $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} = -0.05\text{V}$

Ainsi  $E_{F5} = -0.05 - 0.06 \text{pH}$

### III.4. Tracer du diagramme



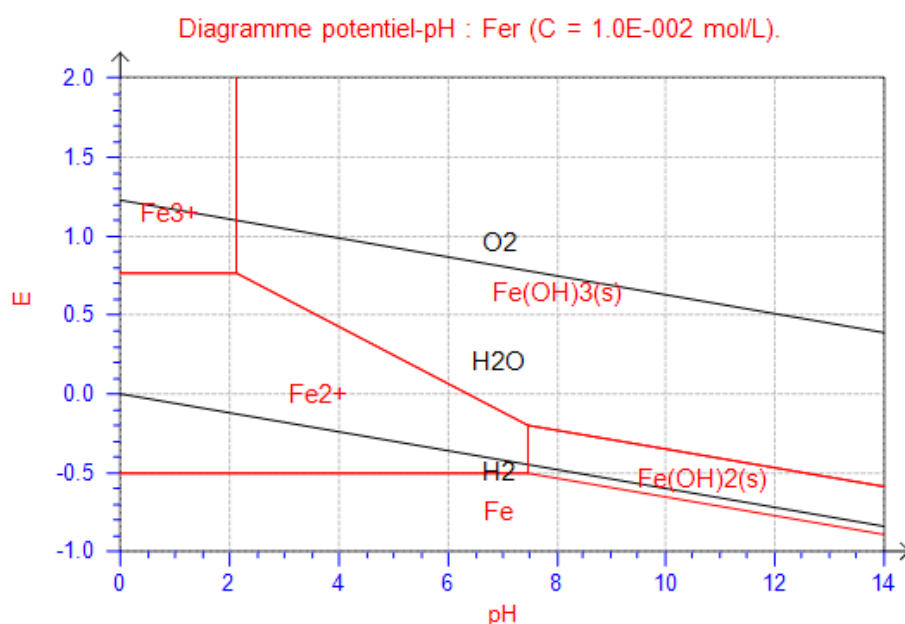
### III.5. Utilisation du diagramme

#### III.5.1. Stabilité des diverses espèces

Les 5 espèces considérées présentent un domaine de prédominance ou d'existence propre. Donc, chacune des espèces considérées séparément, peut être stable. Par conséquent, le degré d'oxydation (II) ( $Fe^{2+}$  et  $Fe(OH)_2(s)$ ) ne se dismute pas.

#### 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 :

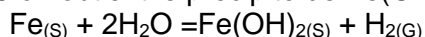
→ fer solide n'a aucun domaine d'existence commun avec l'eau. Une lame de fer plongée dans l'eau s'oxyde.

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

pH < 7.5 on obtient des ions  $\text{Fe}^{2+}$  selon la réaction :



pH > 7.5 on obtient le précipité de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  selon la réaction :



→ les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{O}_2$  dissous,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  sont oxydés en  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  suivant la valeur du pH de la solution.

#### IV. Diagramme E-pH du cuivre

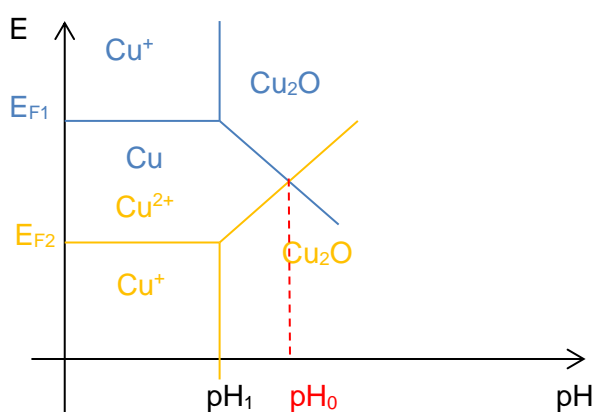
##### IV.1. Remarques

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

n.o/pH	0	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	14
II	Cu <sup>2+</sup>		Cu(OH) <sub>3(s)</sub>	
I	Cu <sup>+</sup>	Cu <sub>2</sub> O		
0	Cu <sub>(s)</sub>			

- Dismutation du cuivre I

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



On se rend compte que  $\text{Cu}^+$  n'a pas de domaine de stabilité propre.

Les courbes se coupent en  $\text{pH}_0$ .

Il faut donc calculer la frontière entre  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ .

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

- Nous nous limiterons ici aux espèces suivantes :  $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$
- 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  $E^\circ$ ,  $pK_A$ ,  $pK_s$ .

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.

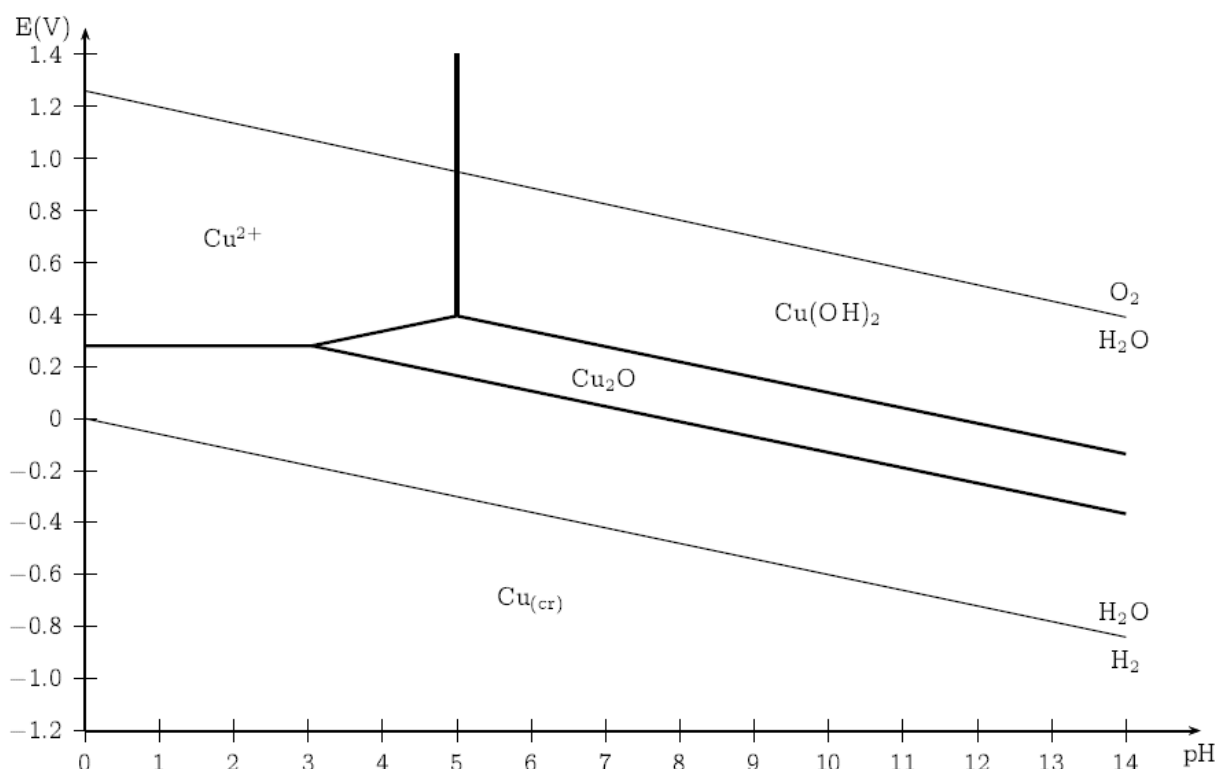
La lecture des  $E^\circ$  se fait pour  $pH = 0$ . Ne pas oublier de tenir compte de la concentration  $c_0$  choisie pour le tracé.

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 :  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(S)}$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu(S)} + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$

Frontière entre  $Cu^{2+}$  et  $Cu_{(S)}$ : convention on a le premier grain de  $Cu_{(S)}$  et  $[Cu^{2+}] = c_0$

d'où  $E_F = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu(S)} + \frac{0,06}{2} \log c_0 = 0.28V$

D'où  $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu(S)} = 0.34V$

→ 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 :  $2Cu(OH)_{2(S)} + 2e^- + 2H^+ = Cu_2O_{(S)} + 3H_2O$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{Cu(OH)_2/Cu_2O(S)} + \frac{0,06}{2} \log h^2 = E^\circ_{Cu(OH)_2/Cu_2O(S)} - 0.06pH$



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

d'où  $E_F = E^\circ_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} - 0.06\text{pH}$

On prolonge le segment de la frontière jusqu'à  $\text{pH} = 0$  on trouve  $E^\circ_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} = 0.75\text{V}$

→ 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 :  $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+$

Formule de Nernst :  $E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{h^2} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} + 0.06 \log[\text{Cu}^{2+}] + 0.06\text{pH}$

Frontière entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$ : convention on a le premier grain de  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$  et  $[\text{Cu}^{2+}] = c_0$

d'où  $E_F = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} + 0.06 \log c_0 + 0.06\text{pH}$

On prolonge le segment de la frontière jusqu'à  $\text{pH} = 0$  on trouve  $E_F = 0.1\text{V}$

D'où  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} = 0.22\text{V}$

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

Réaction :  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{HO}^- \quad K_S = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2$

Frontière : au premier grain de précipité  $[\text{Cu}^{2+}] \approx c_0$  et le  $K_S$  est vérifié

d'où  $K_S = c_0[\text{HO}^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2}$

ainsi on lit sur le diagramme  $\text{pH}_2 = 5$

d'où  $\text{p}K_S = -\log c_0 + 2\text{p}K_e - 2\text{pH}$

#### • Propriétés chimiques

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

\*  $\text{Cu} (0)$  et  $\text{Cu} (+\text{II})$  peuvent exister pour tout  $\text{pH}$ .

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

La précipitation sous forme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  stabilise  $\text{Cu} (+\text{I})$ .

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

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

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