

---

# TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

## EN SOLUTION AQUEUSE

---

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020



# Table des matières

CHAPITRE XIII	DIAGRAMMES POTENTIEL - pH	2
<b>I</b>	<b>Présentation des diagrammes E(pH)</b>	<b>3</b>
I.1	Quoi ? Pourquoi ?	3
I.2	Cas de l'eau	5
I.2.a	L'eau oxydante	6
I.2.b	L'eau réductrice	7
<b>II</b>	<b>Diagramme potentiel-pH de l'élément fer</b>	<b>7</b>
II.1	Diagramme de principe	7
II.2	Absence de précipitation (frontières horizontales)	9
II.3	Prise en compte des précipitations (frontières obliques)	10
<b>III</b>	<b>Application des diagrammes potentiel-pH</b>	<b>13</b>
III.1	Mise en présence de différentes espèces d'un même élément en solution aqueuse	13
III.2	Superposition de deux diagrammes potentiel-pH de deux éléments (cas le plus courant)	13
III.3	Dismutation ou mediamutation d'une espèce	14
III.4	Domaine de stabilité réel de l'eau	16

## CHAPITRE XIII

## DIAGRAMMES POTENTIEL - pH

## Sommaire

<b>I Présentation des diagrammes E(pH)</b>	<b>3</b>
I.1 Quoi ? Pourquoi ?	3
I.2 Cas de l'eau	5
I.2.a L'eau oxydante	6
I.2.b L'eau réductrice	7
<b>II Diagramme potentiel-pH de l'élément fer</b>	<b>7</b>
II.1 Diagramme de principe	7
II.2 Absence de précipitation (frontières horizontales)	9
II.3 Prise en compte des précipitations (frontières obliques)	10
<b>III Application des diagrammes potentiel-pH</b>	<b>13</b>
III.1 Mise en présence de différentes espèces d'un même élément en solution aqueuse	13
III.2 Superposition de deux diagrammes potentiel-pH de deux éléments (cas le plus courant)	13
III.3 Dismutation ou mediamutation d'une espèce	14
III.4 Domaine de stabilité réel de l'eau	16

# I Présentation des diagrammes E(pH)

## I.1 Quoi ? Pourquoi ?

La première partie du chapitre sur les équilibres d'oxydoréduction a permis d'établir les diagrammes de prédominance entre les deux espèces d'un même couple d'oxydoréduction. Dans le cas du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

Dans les deux chapitres précédents, concernant les équilibres acido-basiques et les équilibres de précipitation, ce même type de diagramme avait aussi été mis en avant. On peut citer notamment les exemples :

★ du dioxyde de carbone :

★ du chlorure de sodium :

★ ou encore celui de l'hydroxyde amphotère  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  :

Dans les cas cités ci-dessous, l'eau n'intervient pas explicitement dans l'équilibre réactionnel. Mais, comme nous l'avons noté observé à maintes reprises en utilisant la formule de Nernst, l'eau peut souvent jouer un rôle et déplacer l'équilibre réactionnel au travers du pH et de l'activité des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Dans de tels cas, les *frontières verticales* représentées dans les exemples précédents deviennent des *frontières obliques* et c'est notamment le cas de l'évolution du potentiel d'oxydoréduction à la frontière qui dépend souvent du pH de la solution.

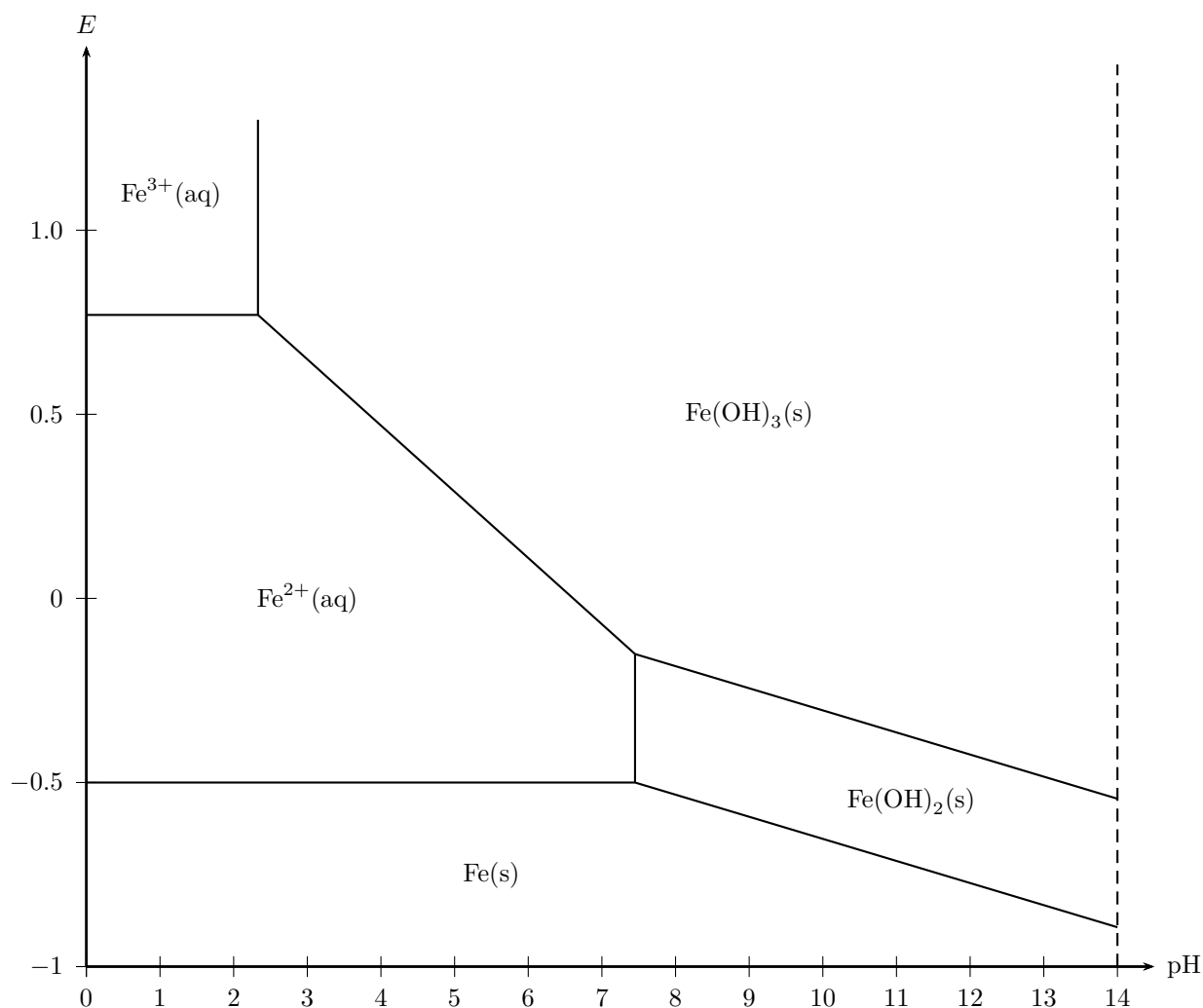
### Propriété XIII.1 – Diagramme potentiel-pH

Pour étudier un système en solution aqueuse, il faut notamment tenir compte des potentiels d'oxydoréduction et du pH qui sont souvent deux variables dépendant l'une de l'autre :

$$E = f(\text{pH})$$

## Exemple XIII.1 – Cas du fer

On présente ci-dessous le diagramme E-pH du fer pour  $C_{\text{tracé}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cinq espèces interviennent dans ce diagramme :  $\text{Fe(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$  et  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ .



L'échelle des potentiels d'oxydoréduction est la même que celle du diagramme de prédominance donné plus haut. Les frontières verticales sont donc à présent horizontales.

On doit cependant tenir compte aussi des possibilités de précipitation des espèces du fer au contact de l'eau, c'est-à-dire représenter aussi le diagramme de prédominance des espèces.

En mêlant les deux diagrammes, on obtient un diagramme à deux dimensions dans lequel apparaissent des *frontières obliques*.

## Définition XIII.1 – Diagrammes potentiel-pH

Un diagramme potentiel-pH est un diagramme de prédominance et/ou d'existence à 2D dans lequel interviennent différentes espèces chimiques relatives à un même élément, présentes en solution aqueuses et possédant des nombres d'oxydation différents.

## Exercice XIII.1 – Nombre d'oxydation des espèces contenant l'élément fer

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément fer pour chacune des espèces chimiques présentes dans le diagramme potentiel-pH précédent.

## Exercice XIII.1 – Nombre d'oxydation des espèces contenant l'élément fer (suite)

## Objectif 1 – Diagramme potentiel-pH

L'intérêt de tels diagramme est de prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées qui peuvent se produire en présence de telles ou telles espèces chimiques en solutions aqueuses.

## I.2 Cas de l'eau

L'eau est elle-même une espèce chimique possédant deux éléments aux nombres d'oxydation différents :

## Propriété XIII.2 – Caractère oxydant ou réducteur de l'eau

Du point de vue de l'oxydoréduction, l'eau peut donc jouer deux rôles :

① *soit être l'oxydant dans une réaction de réduction* et alors :

$$\Delta n_{\text{O}} < 0$$

Or  $\Delta n_{\text{O}}$  ne peut être négatif puisque dans l'eau  $n_{\text{O}} = -II$  et il ne peut pas diminuer. C'est donc l'hydrogène qui dans ce cas doit voir son nombre d'oxydation diminuer. En général, dans les conditions normales de température et de pression, l'hydrogène apparaît sous la forme de  $\text{H}_2$  de nombre d'oxydation  $n_{\text{H}} = 0$ .

Ainsi, lorsque l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  est l'espèce oxydante, elle intervient au travers du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ .

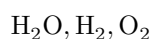
② *soit être le réducteur dans une réaction d'oxydation* et alors :

$$\Delta n_{\text{O}} > 0$$

Or  $n_{\text{H}} = +I$  et il ne peut pas augmenter. C'est donc l'oxygène qui dans ce cas doit voir son nombre d'oxydation augmenter. En général, dans les conditions normales de température et de pression, l'oxygène apparaît sous la forme de  $\text{O}_2$  de nombre d'oxydation  $n_{\text{O}} = 0$ .

Ainsi, lorsque l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  est l'espèce réductrice, elle intervient au travers du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

Au final, ce sont trois espèces relatives à l'eau qui vont intervenir du point de vue de l'oxydoréduction :



La première espèce étant le solvant, son activité chimique sera égale à 1 :  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ .

Les deux autres espèces se trouvent à l'état gazeux dans les conditions standard et  $a = \frac{p}{P^0}$ . Cela signifie qu'il faudra fixer, pour chaque tracé, et par convention, une valeur de  $p(\text{H}_2)$  et/ou  $p(\text{O}_2)$ .

### I.2.a L'eau oxydante

Nous avons donc établi que dans cette configuration  $\text{no}_i(\text{H}) = +I$  et que  $\Delta\text{no}(\text{H}) < 0$ . Quelles sont les espèces chimiques relatives à l'eau dans lesquelles  $\text{no}(\text{H}) = +I$  :

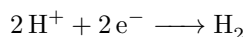
★ Il y a l'eau évidemment  $\text{H}_2\text{O}$ .

★ Il y a aussi l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $\begin{cases} E = f(\text{pH}) \text{ avec } \text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ E^0 \text{ obtenu pour } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}, \text{ c'est-à-dire à } \text{pH} = 0 \\ \text{(on équilibrera donc toujours les demi-équations électroniques en milieu acide)} \end{cases}$

★ Il y a enfin l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ .

Dans la suite du cours sur les diagrammes potentiel-pH, afin de mettre en avant directement le lien avec le  $\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+))$ , on privilégiera l'ion hydronium. Le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  est alors remplacé par le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  souvent noté plus simplement  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .

La demi-équation électronique de réduction s'écrit alors :



La formule de Nernst à 25° associée est alors :

$$E = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{p(\text{H}_2)}{P^0} \times \frac{C^{02}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2} \right)$$

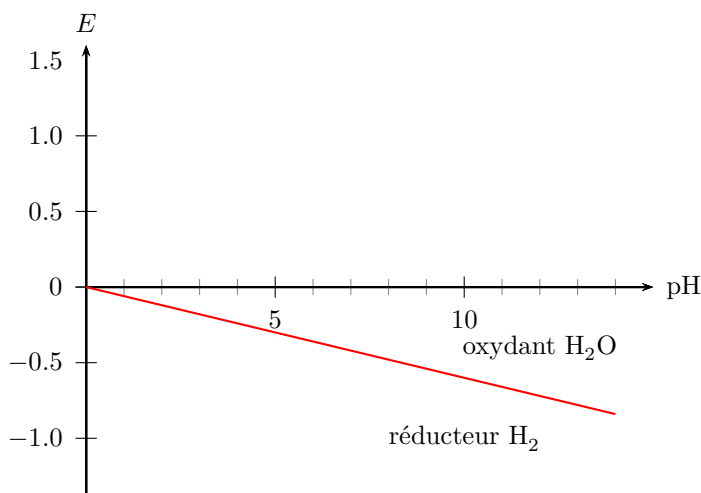
#### Définition XIII.2 – Convention de tracé

Afin de tracer un diagramme potentiel-pH, il sera nécessaire de spécifier les conditions expérimentales dans lesquelles l'étude est menée. On fera pour cela appel à des conventions de tracé :

- ★ Concernant les espèces gazeuses, elles seront toutes supposées être à la même pression partielle, notée  $p_{\text{tracé}}$ , et fixée dans la plupart des cas à  $p_{\text{tracé}} = 1 \text{ bar}$ .
- ★ A propos des espèces dissoutes, on adopte souvent la convention selon laquelle la somme des concentrations des espèces dissoutes contenant l'élément étudié est fixé à la valeur  $C_{\text{tracé}}$ .
- ★ Il arrive aussi, toujours à propos des espèces dissoutes, que l'on choisisse plutôt pour convention de fixer la concentration de chacune des espèces à une valeur fixée  $C_{\text{tracé}}$ .

La convention est toujours précisée dans l'énoncé. Si celui-ci l'omet, il faudra préciser dans les hypothèses de départ la convention adoptée.

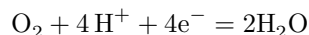
Revenons sur l'expression du potentiel d'oxydoréduction :  $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -\frac{0,06}{2} \log \left( \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2} \right) = -0,06 \text{ pH}$ .





### I.2.b L'eau réductrice

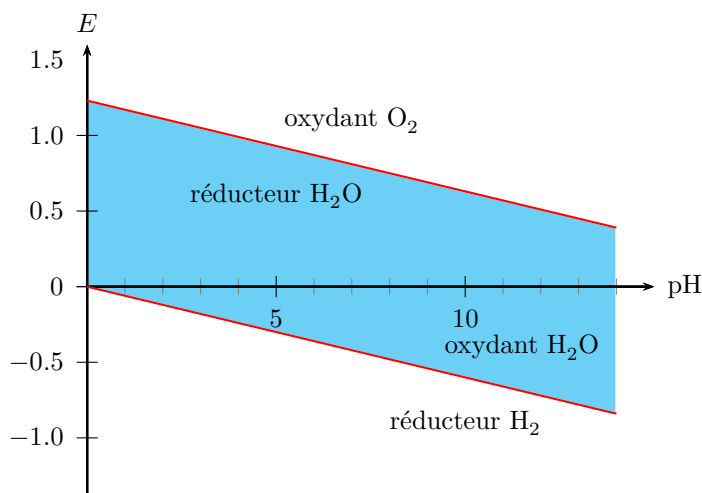
Le couple à prendre en compte est cette fois le couple  $O_2/H_2O$  auquel correspond la demi-équation électronique de réduction :



La formule de Nernst fournit :

$$\begin{aligned} E(O_2/H_2O) &= E^0(O_2/H_2O) - \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P^0 C^{0^4}}{p(O_2) [H_3O^+]_{\text{éq}}^4} \right) \\ &= \underbrace{E^0(O_2/H_2O)}_{1,23 \text{ V}} - 0,06 \text{pH} \end{aligned}$$

avec les conventions choisies.



#### Propriété XIII.3 – Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau

L'eau est stable en solution aqueuse du point de vue de l'oxydoréduction lorsque, à un pH donné, le potentiel d'oxydoréduction du milieu est compris entre les deux frontières obliques et parallèles correspondant aux couples de l'eau.

## II Diagramme potentiel-pH de l'élément fer

### II.1 Diagramme de principe

On considère les espèces suivantes  $Fe(s)$ ,  $Fe^{2+}(aq)$ ,  $Fe^{3+}(aq)$ ,  $Fe(OH)_2(s)$  et  $Fe(OH)_3(s)$ .

#### Méthode XIII.1 – Diagramme de principe

Avant de se lancer dans l'étude d'un diagramme potentiel-pH réel, on a souvent tout intérêt à commencer par tracer un **diagramme de principe** dans lequel :

- ① On classe les espèces par ordre croissant de nombre d'oxydation.
- ② On classe les espèces de même nombre d'oxydation par ordre croissant de stabilité vis-à-vis du pH.

Remarque : on fournira en général toutes les grandeurs tabulées utiles

**Exercice XIII.2 – Diagramme de principe du fer**

Etablir le diagramme de principe du fer à partir des données suivantes :

★  $\text{pK}_{\text{s}1}(\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}) = 15,1$

★  $\text{pK}_{\text{s}2}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{3+}) = 37$

★  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

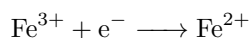
★  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

★ Conventions :  $p_{\text{tracé}} = 1 \text{ bar}$  et  $C_{\text{tracé}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} + [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

## II.2 Absence de précipitation (frontières horizontales)

### □ Couple (+III / +II)

La demi-équation électronique de la réduction s'écrit :



On peut appliquer à ce couple la formule de Nernst :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}} \right)$$

Plaçons nous à la frontière du domaine de prédominance entre ces deux espèces. On a alors :

$$\frac{C_{\text{tracé}}}{2} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}$$

On aura donc une frontière vérifiant :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

### Question XIII.1 – Que se passe-t-il en dehors de la frontière ?

On montre aisément après quelques lignes de calcul que :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = \left( \frac{10^{-\frac{E - E^0}{0,06}}}{1 + 10^{-\frac{E - E^0}{0,06}}} \right) \times C_{\text{tracé}}$$

et que :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = \left( \frac{1}{1 + 10^{-\frac{E - E^0}{0,06}}} \right) \times C_{\text{tracé}}$$

### Question XIII.2 – Dans quelles conditions l’une des deux espèces est-elle ultraprédominante sur l’autre ?

On cherche par exemple  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} > 10 [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}$ . Ceci amène :

$$10^{-\frac{E - E^0}{0,06}} < 10^{-1} \quad \text{soit} \quad E - E^0 > 0,06 \text{ V}$$

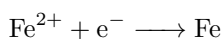
Dans le cas inverse, on obtient de façon similaire :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} > 10 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \quad \Leftrightarrow \quad E - E^0 < -0,06 \text{ V}$$

Conclusion : on représentera toujours un diagramme asymptotique, valable lorsqu’on reste un peu éloigné des frontières (0,06 V)

#### □ Couple (+II / 0)

La demi-équation électronique de la réduction s’écrit :



On peut appliquer à ce couple la formule de Nernst :

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}} \right)$$

Ici, pas de doute,  $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \gg [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}$  puisqu’on se trouve très loin de la frontière  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . On a alors :

$$C_{\text{tracé}} \simeq [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \simeq 0$$

On aura donc une frontière vérifiant :

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,50 \text{ V}$$

### II.3 Prise en compte des précipitations (frontières obliques)

#### □ Couple (+II / 0)

Deux couples différents correspondent à cette situation :  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ . Cependant, même lorsque le précipité existe, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  restent présents en solution et à l’équilibre, le potentiel pris par le système physico-chimique correspondra donc aussi à celui du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .

#### Méthode XIII.2 – Calcul des frontières obliques en cas de précipitation

Lorsqu’on cherche à établir une frontière oblique mettant en jeu un précipité

- ① soit on peut continuer à étudier l’équilibre grâce au couple mettant en jeu les espèces ioniques en s’appuyant sur la condition de précipitation (vérification du  $K_s$  à l’équilibre) dans le domaine d’existence du précipité (**permet de vérifier son résultat**).
- ② soit on utilise le couple faisant référence au précipité et on utilise la continuité des asymptotes pour établir l’équation de la frontière (**plus rapide**).

#### Exercice XIII.3 – Frontières obliques du couple (+II / 0)

Etablir de deux manières différentes l’équation de la frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  et  $\text{Fe}(\text{s})$ .

**Exercice XIII.3 – Frontières obliques du couple (+II / 0) (suite)**

**□ Couple (+III / +II)**

On doit établir ici les équations des trois frontières correspondant aux trois couples :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

**Exercice XIII.4 – Frontières obliques du couple (+III / +II)**

Etablir les équations des frontières associés aux nombres d'oxydation +III/+II.

Il faut garder à l'esprit que l'on ne présente qu'un diagramme asymptotique mais que celui-ci devient tout à fait valable pour peu que l'on s'éloigne un peu des frontières. On fera donc comme s'il s'agissait du diagramme réel. Aucune question ne sera posée sur ce qui se passe au voisinage de la frontière.

L'ensemble des résultats obtenus précédemment nous ont permis de retrouver l'ensemble des frontières présentées au début du chapitre.

### III Application des diagrammes potentiel-pH

#### III.1 Mise en présence de différentes espèces d'un même élément en solution aqueuse

##### Question XIII.3 – Le système est-il stable ou entre-t-il en réaction ?

- ★ Soit les domaines de prédominance ou d'existence des espèces introduites présentent une intersection et le système est alors stable.
- ★ Soit ces domaines sont disjoints et le système n'est pas stable : il entre en réaction et on utilise les méthodes usuelles pour trouver la composition du système réactionnel à l'équilibre.

Exemple : on peut par exemple s'interroger sur la stabilité d'un système physico-chimique dans lequel on introduit du fer solide Fe que l'on met en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Quelque soit le pH de solution, il n'existe pas de domaines communs d'existence et de prédominance. Par conséquent, par exemple pour  $\text{pH} = 2$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  réagiront avec le  $\text{Fe(s)}$  pour former des ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### III.2 Superposition de deux diagrammes potentiel-pH de deux éléments (cas le plus courant)

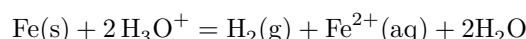
##### Question XIII.4 – Compte tenu des espèces présentes, le système entre-t-il en réaction spontanément ?

- ★ Soit les domaines de prédominance ou d'existence des espèces introduites présentent une intersection et le système est alors stable.
- ★ Soit ces domaines sont disjoints et le système n'est pas stable : il entre en réaction et on utilise les méthodes usuelles pour trouver la composition du système réactionnel à l'équilibre.

Intéressons nous au cas du fer dans l'eau.

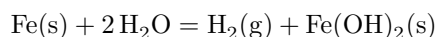
- ★ Le fer solide est-il stable dans l'eau ? On remarque sur le diagramme potentiel-pH du fer qu'il n'existe pas de domaine commun à ces deux espèces.

Pour  $\text{pH} < 7,45$ , la réaction suivante se produit :



La quantité de fer diminue et on observe un dégagement gazeux de dihydrogène  $\text{H}_2$ .

Pour  $\text{pH} > 7,45$ , la réaction suivante se produit :



La quantité de fer diminue et on observe un dégagement gazeux de dihydrogène  $\text{H}_2$  associé à la formation d'oxyde de fer (II).

- ★ Les espèces  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$  et  $\text{Fe(OH)}_3$  sont stables dans l'eau.
- ★ Que se passe-t-il si on dissout en permanence du dioxygène dans une solution d'ions fer (II) ? Les domaines sont disjoints, il y aura donc une réaction spontanée conduisant soit à la formation de  $\text{Fe}^{3+}$  pour  $\text{pH} < 2,33$ , soit à la formation de  $\text{Fe(OH)}_3$  pour  $\text{pH} > 2,33$ .

### III.3 Dismutation ou mediamutation d'une espèce

#### Définition XIII.3 – Dismutation d'une espèce

La dismutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une seule espèce intervient comme réactif et joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur <sup>a</sup>.

<sup>a</sup>. On peut ici faire un parallèle avec les caractères amphotères d'une espèce acido-basique.

Exemple :  $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$

#### Définition XIII.4 – Mediamutation

La mediamutation est la réaction opposée de la dismutation. L'unique espèce formée est à la fois le réducteur et l'oxydant.

#### Exercice XIII.5 – Diagramme potentiel-pH du chlore en milieu acide

On s'intéresse à l'élément chlore et particulièrement aux espèces suivantes : le dichlore  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , l'ion chlorure  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ , l'acide hypochloreux  $\text{HClO}(\text{aq})$  et l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-(\text{aq})$ .

On fournit les données suivantes :

- ★  $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3$
- ★  $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$
- ★  $E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$
- ★ Conventions :  $p_{\text{tracé}} = 1 \text{ bar}$  et  $C_{\text{tracé}} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$



**Exercice XIII.5 – Diagramme potentiel-pH du chlore en milieu acide (suite)**

**Exercice XIII.5 – Diagramme potentiel-pH du chlore en milieu acide (suite)****III.4 Domaine de stabilité réel de l'eau**

Beaucoup de réaction d'oxydoréduction dans l'eau sont certes spontanées mais souvent lentes. Il y a une inertie chimique qui tend à élargir le domaine de stabilité réel des espèces chimique dans l'eau. On parle parfois de zones métastables.