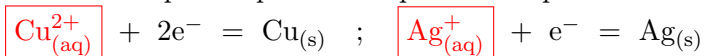


## Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL

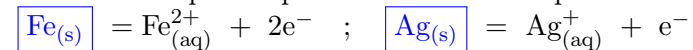
### 1 Prérequis

#### 1.1 Couples rédox

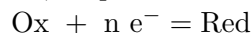
★ Un **oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons.



★ Un **réducteur** est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons.



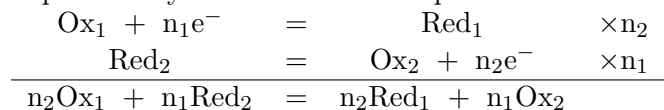
★ Un oxydant, noté *Ox*, et son réducteur conjugué, noté *Red*, forment un couple oxydant/réducteur, noté *Ox/Red*, auquel est associée la demi-équation :



L'oxydant capte des électrons, il est réduit ; le réducteur cède des électrons, il est oxydé.

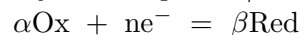
#### 1.2 La réaction d'oxydo-réduction

La réaction d'oxydo-réduction correspond à un transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.



#### 1.3 Formule de Nernst

Soit une électrode mettant en jeu le couple *Ox/Red* tel que :



Son potentiel d'électrode *E* est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

★  $E^\circ(T)$  : potentiel standard du couple ;

★ *R* constante des gaz parfaits ; *T* température en kelvin ; *n* nombre d'électrons échangés ;  $\mathcal{F}$  constante de Faraday (valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons).

Remarques :

— pour  $T = 298 \text{ K}$  ;  $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$  ;

— électrode standard à hydrogène : en pratique on ne mesure que des différences de potentiel, on choisit comme référence  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ .

### 2 Diagramme potentiel-pH, principe

#### 2.1 Définition

Un diagramme potentiel-pH permet de préciser, dans le plan (pH,E), les domaines de prédominance de différentes espèces chimiques contenant un élément chimique donné.

Les diagrammes E – pH sont particulièrement utiles pour prévoir, d'un **point de vue thermodynamique**, le comportement des métaux vis à vis de la corrosion par le dioxygène dissous dans l'eau ou vis à vis des ions  $\text{H}^+$  en solution.

#### 2.2 Diagramme E-pH de l'eau

##### 2.2.1 Données et convention

L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur :

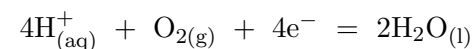
- $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  avec  $E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$  à 298 K ;
- $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_2(\text{g})$  avec  $E_2^\circ = 0 \text{ V}$  à 298 K par convention.

Pour les espèces gazeuses, on choisit, pour simplifier, une pression de travail telle que  $P_{\text{tra}} = 1 \text{ bar}$ .

##### 2.2.2 Tracé du diagramme

→ **Couple**  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  :

La demi-équation relative à ce couple s'écrit :



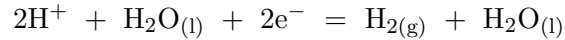
Le potentiel de Nernst de ce couple à la frontière s'écrit :

$$E_f = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{P^\circ} \right)$$

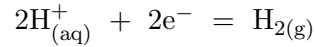
$$E_f = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}$$

→ **Couple**  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$  :

La demi-équation relative à ce couple s'écrit :



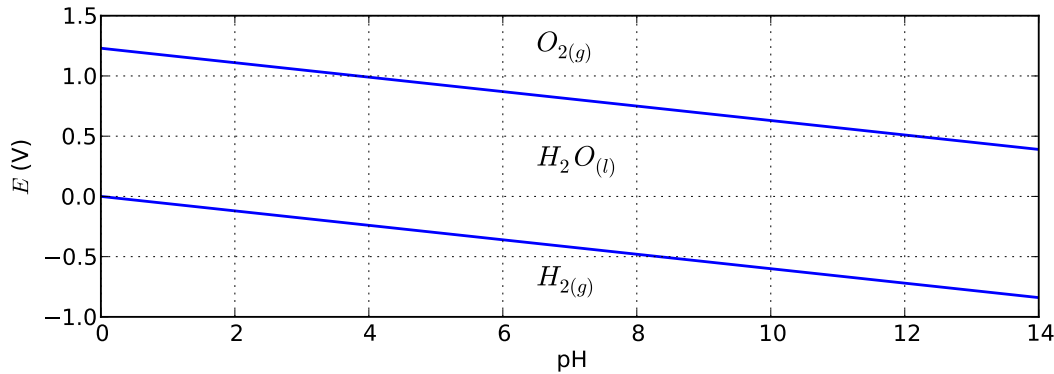
Cette équation se simplifie selon :



On peut donc remplacer le couple  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$  par  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(g)}$ .

Le potentiel de Nernst de ce couple à la frontière s'écrit :

$$E_f = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P^\circ[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) \Rightarrow \boxed{E_f = -0,06 \times \text{pH}}$$



### 2.2.3 Interprétation du diagramme

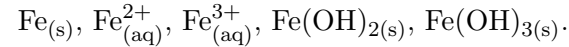
Sur le diagramme, on identifie trois domaines :

- *domaine central* : le domaine entre les deux droites représente le **domaine de stabilité** de l'eau ;
- *domaine supérieur* : une solution aqueuse dont le point représentatif est situé au-dessus de la droite supérieure est instable, **l'eau s'oxyde avec formation de dioxygène gazeux** dont la pression tend à dépasser la pression de travail ;
- *domaine inférieur* : une solution aqueuse dont le point représentatif est situé en-dessous de la droite inférieure est instable, **l'eau se réduit avec formation de dihydrogène gazeux** dont la pression tend à dépasser la pression de travail.

## 3 Diagramme E-pH du fer

### 3.1 Données et convention

→ Espèces prises en compte pour ce diagramme :



→ Concentration maximale en élément fer en solution :  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

→ Données :  $\text{pK}_{s1}(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 15,0$  ;  $\text{pK}_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 38,0$ .

$E_1^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

### 3.2 Diagramme de situation

#### 3.2.1 Principe

Le diagramme de situation est un diagramme simplifié qui permet de préciser le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces :

- pour un élément donné, les formes les plus oxydées sont situées dans les domaines de potentiels les plus élevés ;
- à degré d'oxydation fixé, plus les espèces contiennent d'entités hydroxyde, plus leur domaine d'existence nécessite un pH élevé.

#### 3.2.2 Degré d'oxydation de l'élément fer selon les espèces

n.o.	pH	
	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>
+III	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
+II	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
0	$\text{Fe}_{(s)}$	

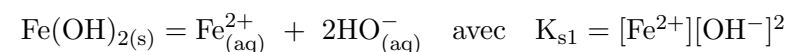
### 3.3 Allure du diagramme E-pH du fer (Cf. annexe)

Il s'agit de savoir retrouver les éléments essentiels du diagramme.

→ **Frontières verticales** :

— frontière  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  :

L'équilibre est associé à la réaction :



La frontière est définie par l'apparition du solide, à la limite :

$$[\text{Fe}^{2+}]_f = c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

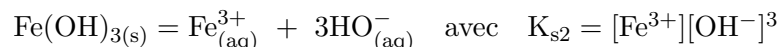
Des deux égalités, on déduit :

$$K_{s1} = c \times [\text{HO}^-]_f^2 \quad \text{donc} \quad [\text{HO}^-]_f = \sqrt{K_{s1}/c} = \sqrt{10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer (II) correspond à  $\text{pH} \geq 7,0$ .

— frontière  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  :

L'équilibre est associé à la réaction :



La frontière est définie par l'apparition du solide, à la limite :

$$[\text{Fe}^{3+}]_f = c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Des deux égalités, on déduit :

$$K_{s2} = c \times [\text{HO}^-]_f^3 \quad \text{donc} \quad [\text{HO}^-]_f = \left(\frac{K_{s2}}{c}\right)^{1/3} = 10^{-37/3} = 10^{-12,3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer (III) correspond à  $\text{pH} \geq 1,7$ .

→ **Pente des frontières oxydant/réducteur :**

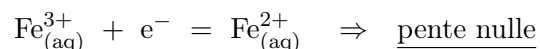
Très généralement pour une réaction du type :



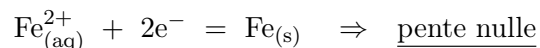
La pente de la droite frontière vaut :

$$\frac{-0,06 \times q}{n} \text{ V/pH}$$

— Frontière  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :



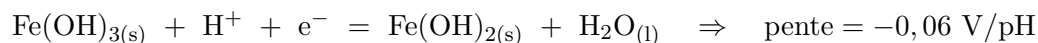
— Frontière  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$  :



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

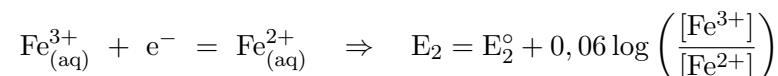


— Frontière  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  :



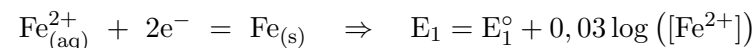
→ **Ordonnée à l'origine :**

— Frontière  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :



À la frontière  $[\text{Fe}^{2+}]_f = [\text{Fe}^{3+}]_f = c/2$ , donc  $E_{f2} = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$  ;

— Frontière  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$  :



À la frontière (caractérisée par l'apparition du solide)  $[\text{Fe}^{2+}]_f = c$ , c'est à dire  $E_{f1} = E_1^\circ - 0,03 = -0,47 \text{ V}$ .

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

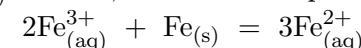
La droite frontière est de la forme  $y = -0,18\text{pH} + b$ , on obtient le coefficient  $b$  par continuité du potentiel à la frontière pour  $\text{pH} = 1,7$  :

$$E(1,7) = -0,18 \times 1,7 + b = 0,77 \Rightarrow \underline{b = 1,08 \text{ V}}$$

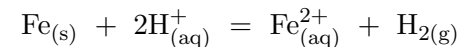
### 3.4 Interprétation

→ Chacune des espèces considérées possède un domaine d'existence (ou de prédominance), aucune d'elles ne tend à se dismuter.

→ Les degrés (0) et (III) n'ont pas de frontière commune ; ainsi pour  $\text{pH} < 1,7$ , si on met en contact  $\text{Fe}_{(s)}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , on observe l'équation de médiamutation :

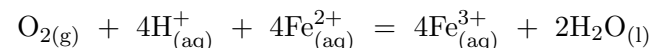


→ Quel que soit le pH, le domaine d'existence du fer solide et de stabilité de l'eau sont disjoints. Une solution aqueuse oxyde le fer solide à son degré d'oxydation (II) avec dégagement de dihydrogène ; ainsi en milieu acide :



→ Les solutions aqueuses de fer (II) et de fer (III) sont stables dans l'eau (domaines communs avec l'eau).

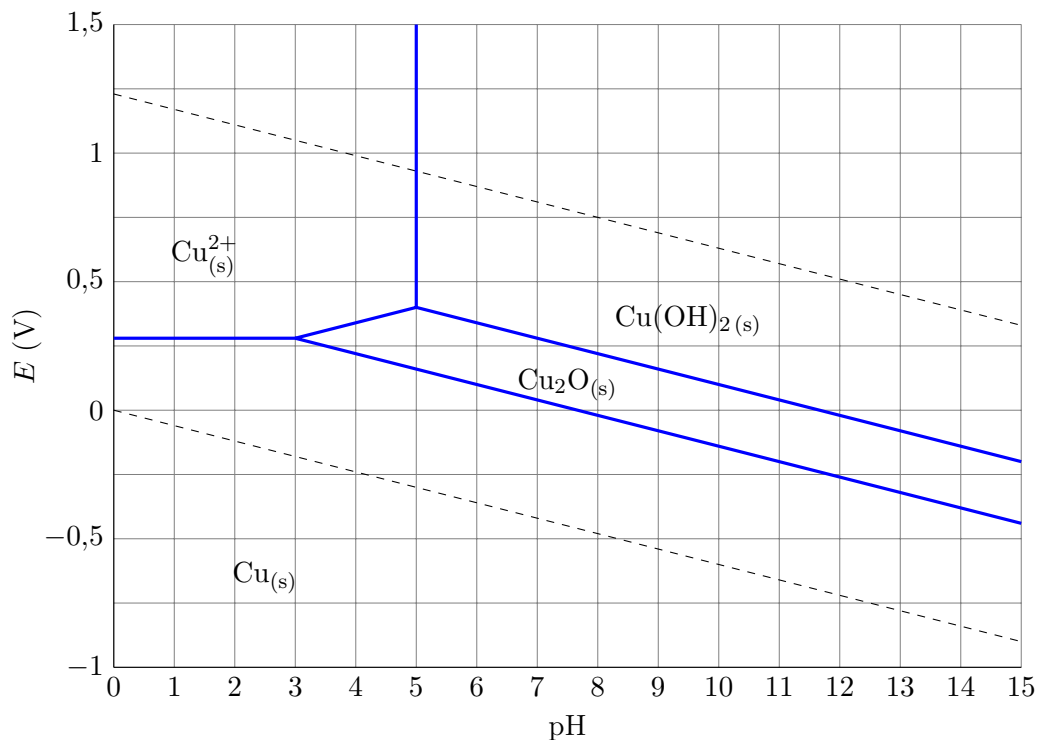
→ Les solutions aqueuses de fer (II) sont oxydées en fer (III) en présence de dioxygène dissous dans l'eau :



## 4 Applications

### 4.1 Diagramme potentiel-pH du cuivre

Les diagrammes potentiel-pH superposés du cuivre et de l'eau sont représentés sur la figure ci-dessous pour une concentration de travail en espèces dissoutes égale à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

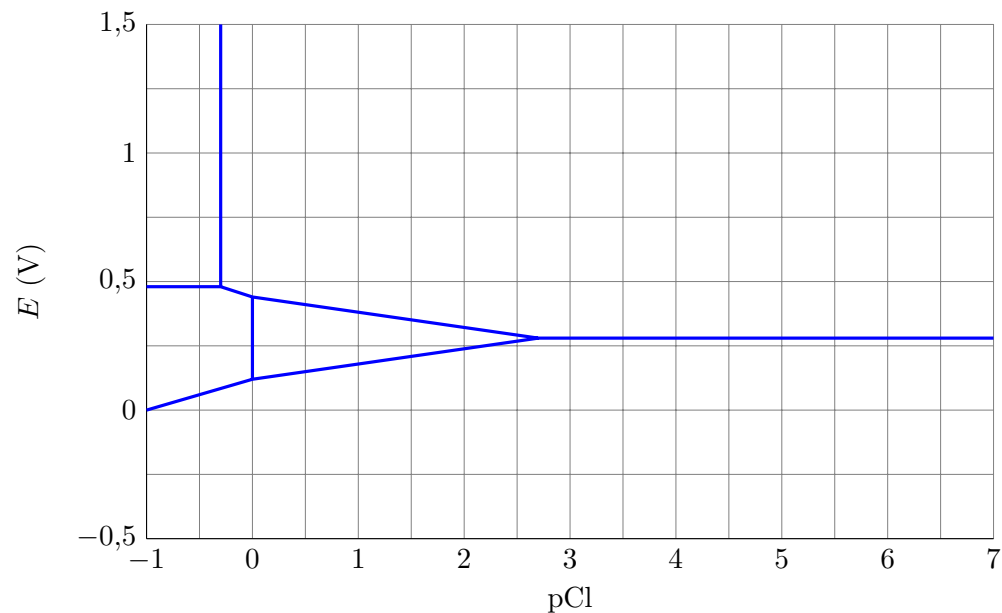


**Analyse du diagramme :**

1. Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ .
2. Déterminer le produit de solubilité associé à l'hydroxyde de cuivre (II).
3. Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ .
4. Qu'observe-t-on pour l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$  pour  $\text{pH} < 3$  ?
5. Une plaque de cuivre est-elle attaquée dans l'eau ?

### 4.2 Diagramme potentiel-pCl du cuivre

Les frontières du diagramme potentiel-pCl ( $\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-]$ ) du cuivre sous ses divers degrés d'oxydation (0, I et II) sont représentées ci-dessous. Ce diagramme prend en compte le cuivre métallique, les ions libres  $\text{Cu}_{(aq)}^+$  et  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ , le précipité  $\text{CuCl}_{(s)}$  et les complexes solubles  $\text{CuCl}_{2(aq)}^-$  et  $\text{CuCl}_{2(aq)}$ . Il a été tracé pour une concentration totale en élément cuivre égale à  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Données :**  $E_1^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$ ,  $E_2^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$

constantes de formation :  $\text{CuCl}_2 : \log \beta_{\text{II}} = -0,6$ ;  $\text{CuCl}_2^- : \log \beta_{\text{I}} = 4,7$ ;

produit de solubilité :  $\text{CuCl}_{(s)} : \text{pK}_s = 6,7$ .

Pour la suite, on considère un milieu suffisamment acide pour ne pas avoir à prendre en compte les oxydes de cuivre.

1. Question préliminaire : justifier, par le calcul d'une constante d'équilibre adaptée et en fonction des données fournies, que le cuivre au degré d'oxydation (I) est instable en solution aqueuse non chlorée.
2. Identifier les degrés d'oxydation du cuivre au sein des entités considérées. Dresser un diagramme de situation ( $E - \text{pCl}$ ) et associer alors à chacun des domaines du diagramme une espèce.
3. Montrer que le cuivre (I) est stabilisé en milieu chloré.

4. Déterminer par le calcul les frontières verticales et vérifier la cohérence des résultats avec le diagramme.
5. Déterminer les différentes pentes.
6. On introduit dans un litre d'eau les espèces chimiques suivantes :  $1,0 \times 10^{-2}$  mol d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $1,0 \times 10^{-1}$  mol d'ions chlorure et un excès de cuivre métallique.  
Donner la composition du mélange obtenu à l'équilibre.

### Capacités exigibles

→ Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH

Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.

→ Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL ; limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH ou potentiel-pL.

Justifier la position d'une frontière verticale.

Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.

Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pL ou du pH du milieu.

Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation.

Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.