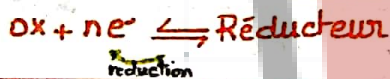


Construction et utilisation des diagrammes

PH

I. Généralités:

- $H_2, Cl_2, F_2, \dots$ en général les corps purs ont un $(n.o) = 0$
- HCl, H_2O, H_3PO_4 en général les molécules ont $\Sigma(n.o) = 0$
- $Cl^-, Fe^{3+}, O_2, \dots$ en général les ions simples ont un $(n.o) = \text{charge}$
- $Cr_2O_7^{2-}, H_2PO_4^-$ en général les ions composés $\Sigma(n.o) = \text{charge}$
- $n.o(H) = +I$ sauf les hydrures métalliques: MH ,
 $LiH, KH, \dots$ $n.o(H) = -I$
- $n.o(O) = -II$ sauf l'eau oxygénée: H_2O_2



→ Soit le couple redox (ox/red) mettant en jeu $n.e^-$ au cours de la demi réaction électrochimique de réduction ($ox + n.e^- + m.H^+ \rightleftharpoons red + a.H_2O$)
 Le potentiel d'oxydo réduction de ce couple est donnée par la formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n} \ln \frac{[ox] \cdot [H^+]^m}{[red] \cdot a.H_2O}$$

à $T = 25^\circ C$: $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox][H^+]^m}{[red]}$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$$

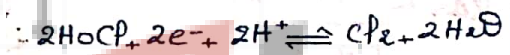
→ L'enthalpie libre standard de la demi réaction de réduction ΔG° est reliée par son potentiel standard par la Relation: $\Delta_r G^\circ = -nFE$

II. Construction des diagrammes E - PH:

1. Domaine de prédominance ou existence.

a. Couple Redox

• Prenons l'exemple ($HOCP/Cl_2$)
 $^{+I} \Rightarrow ^{0}x$



$$\sqrt{E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HOCP]^2 [H^+]^2}{[Cl_2]}}$$

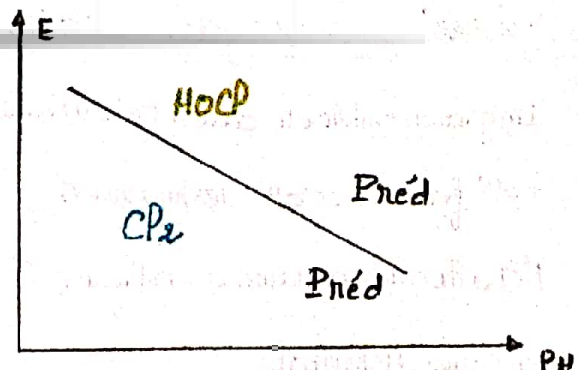
$$= E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HOCP]^2}{[Cl_2]} + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$$

$$\text{donc } PH = -\log [H_3O^+]$$

$$\sqrt{E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HOCP]^2}{[Cl_2]} - 0,06 PH}$$

on fixe le rapport $\frac{[HOCP]^2}{[Cl_2]}$

$$\rightarrow E = cte - 0,06 PH.$$



+216 24331941



myprepa27



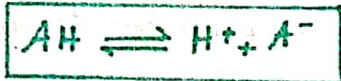
my_prepa



+216 24331941

→ Le domaine située au dessus de la droite indique une **prédominance de $\text{HO}^\ominus$** et le domaine inférieur est une prédominance de $\text{Cl}^\ominus$.

6. Couple Acido-basique:

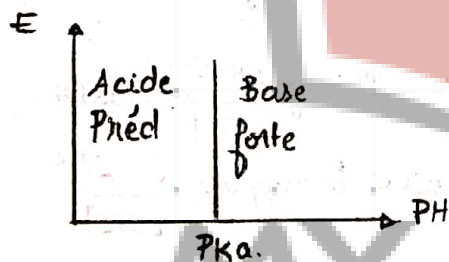


La limite de prédominance se définit par l'équation:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

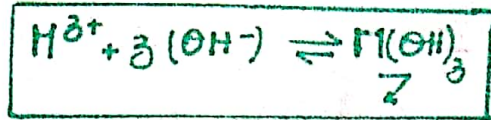
→ Dans le plan (E, pH) la limite de prédominance de ces 2 formes est une droite d'abscisse pK_a :



c. Préparation des Hydrures Métalliques

Un grand nombre de cation métallique $\text{no}^{(+)}$ forme avec OH^- des hydrures métalliques pour une concentration C_i en cation-métallique.

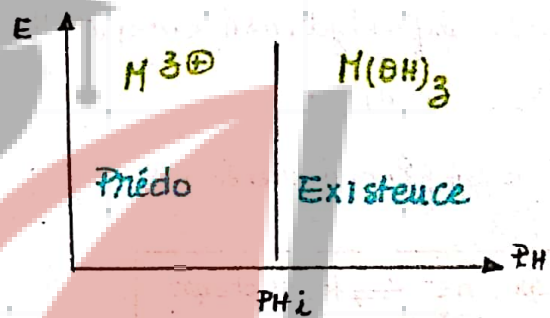
Si l'hydroxyde se formera pour un pH, il y aura donc l'existence de la forme solide de cu de cette valeur de pH



• K_s : produit de solubilité:

$$[\text{H}^{\oplus 3}] \cdot [\text{OH}]^3$$

→ Le domaine de solide est un domaine d'existence et non de prédominance puisque le solide n'existe qu'au delà de la limite de précipitation ($\text{H}(\text{OH})$ existe à partir d'une valeur pH)

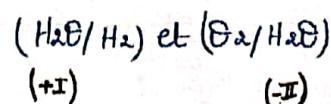


- * Solide $\approx$ existence
- * En solution $\approx$ Prédominance.

II. Exemples:

1. Diagramme E-pH de l'eau:

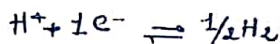
→ Dans la molécule d'eau les nombres d'oxydations respectives des éléments Hydrogènes et oxygène (+I; II), l'eau peut donc jouer le rôle d'oxydant et subir une réduction soit le rôle du réducteur qui subit une oxydation, les 2 couples en présence sont:



Exemple 1: $H_2O + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + OH^-$

pour le couple $(H_2O/H_2) = (H^+/H_2)$

→ ce qui permet de décrire

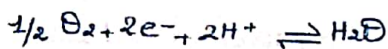


$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[H^+]}{PH^{1/2}}$$

PH est la conc: $\lim E^0(H^+/H_2) = 0$

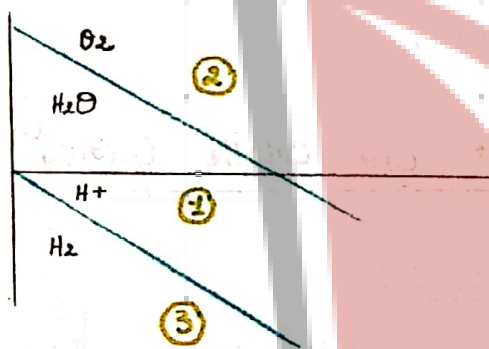
$$\rightarrow E(H^+/H_2) = -0,06 \text{ PH}$$

Exemple 2: (O_2/H_2O)



$$\rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2 \cdot PO_2^{1/2}$$

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



①: Domaine de solubilité thermodynamique de l'eau.

②: Oxydation de H_2O avec dégagement O_2

③: Réduction de H_2O avec dégagement de H_2 .

⇒ Il est fréquent de superposer au diagramme établi celui de l'eau.

2. Diagramme E-PH du zinc

• Composés présents $Zn, Zn^{2+}, Zn(OH)_2$

$$\text{à } 298K \left\{ \begin{array}{l} \bullet Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \\ \bullet PK_b = 14 \\ \bullet E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V \\ \bullet C = 10^{-2} \text{ mol} \end{array} \right.$$

Rq: $n.o(Zn) = 0$

$n.o(Zn^{2+}) = II$

$n.o(Zn(OH)_2) = +II$

✓ Limite de précipitation

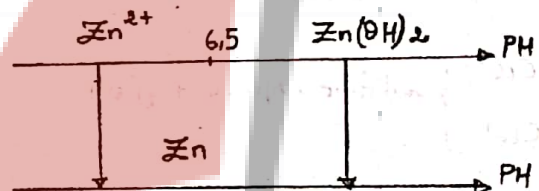
$$K_b = [Zn^{2+}][OH^-]^2$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{[Zn^{2+}][K_e]^2}{[H^+]^2}$$

$$[H^+]^2 = [Zn^{2+}] \frac{K_e^2}{K_b}$$

$$\text{AN: } [H^+]^2 = \frac{10^{-2} \times 10^{-28}}{10^{-17}} = 10^{-6,5} \approx \text{PH} = 6,5$$

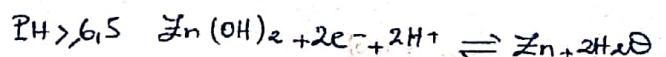


$$\text{PH} < 6,5 : (Zn^{2+}/Zn) : Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}]$$

$$E_1 = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log (10^{-2}) = -0,76 - 0,06$$

$$= -0,82V = E_1$$



$$E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2 = E_2^0 - 0,06 \text{ PH}$$

$$\text{PH} = 6,5, E_1 = E_2 = 0,82 = E_2^0 - 0,06 (6,5)$$

$$E_2^0 = -0,43V$$

$$E_2 = -0,43 - 0,06 \text{ PH}$$



+216 24331941



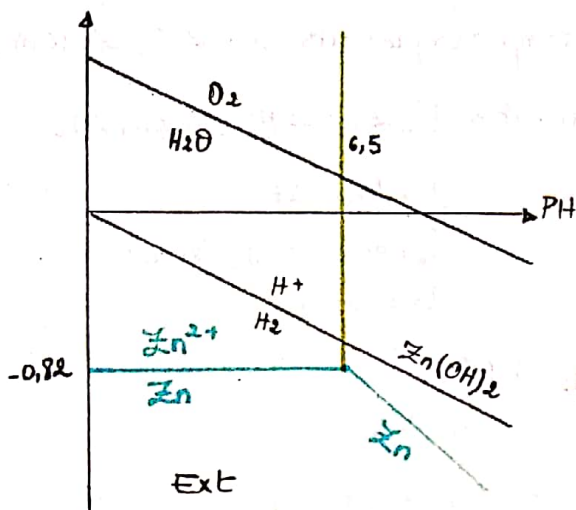
myprepa27



my_prepa



+216 24331941



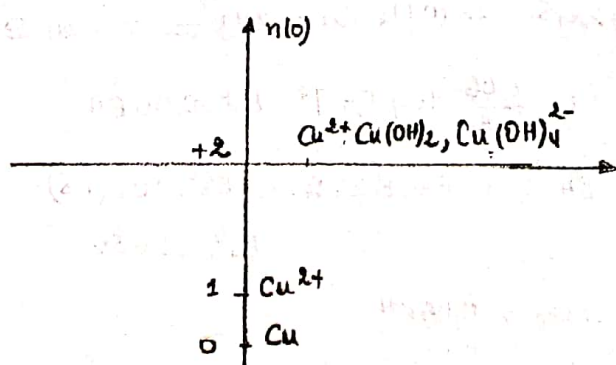
→ Quel que soit pH le Domaine de l'existence Zinc Métal et le domaine de solubilité de l'eau se disjoint. Le zinc ne peut exister donc de manière stable au contact d'une solution aqueuse, le zinc est attaqué par les Acides avec formation de Zn^{2+}



• Cu^{2+}
• Cu^+ } $\Rightarrow$ Même espèce $\neq (n.o)$

• Cu^{2+}
• Zn^{2+} } $\Rightarrow$ Même (n.o) et $\neq$ éléments $\neq E^\circ$

$\Rightarrow Cu, Cu^{2+}, Cu(OH)_2, Cu_2O, Cu^+, Cu(OH)^{-2}$
0 ; +2 ; +2 ; +2 ; +1 ; +2



Remarque 1.

Selon le pH, le classement des espèces d'une même élément et comme suit:

l'espèce chargée $\oplus$ positivement à gauche, la neutre au milieu et $\ominus$ à droite
s'il y a égalité des charges, il faut calculer le rapport R tel que:

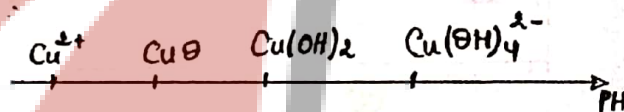
$$R = \frac{\text{Nb de atomes d'oxygène}}{\text{Nb de atome de l'élément}}$$

Ce qui a le rapport le plus élevée se trouve à droite.

Exemple:

$$R(Cu(OH)_2) = \frac{2}{1} = 2$$

$$R(Cu_2O) = \frac{1}{2} = 0.5$$



Remarque n°2

$$R1: H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- ; \Delta G_1^\circ = -RT \ln(K_w)$$

$$R2: H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- ; \Delta G_2^\circ = -RT \ln(K_e)$$

$$R3: AH \rightleftharpoons H^+ + A^- ; \Delta G_3^\circ = -RT \ln(K_a)$$

$$R4: A + B \rightleftharpoons D + C ; \Delta G_4^\circ = -RT \ln(K)$$

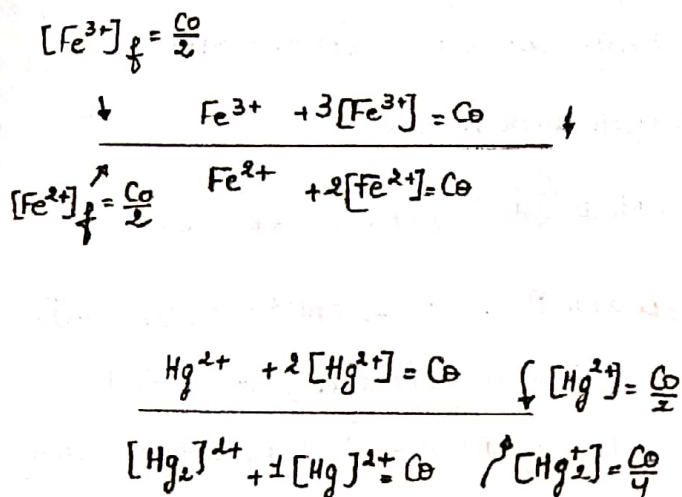
$$R5: Ox + ne^- \rightleftharpoons Red ; \Delta G_5^\circ = -nF E^\circ$$

$$\text{Général: } Ox + ne^- \rightleftharpoons Red ; \Delta G = -nFE^\circ$$

$$R = \sum (R_i) i = 1 \rightarrow 5 \Rightarrow \Delta G^\circ = \sum (\Delta G_i) (i: 1 \rightarrow 5)$$



Remarque 3:



→ Il est utile de préciser "la concentration atomique" et non moléculaire lorsque on étudie une frontière entre

$I_2(aq) + I^-(aq)$ par exemple, l'équation de l'élément Iode de part et d'autre de la frontière s'écrit

$$2[I_2(aq)] = [I^-]_6 \text{ et}$$

$$Co = 2[I_2(aq)]_f + [I^-]_6 \Leftrightarrow \begin{cases} [I^-]_f = \frac{Co}{4} \\ [I_2(aq)]_f = \frac{Co}{4} \end{cases}$$

Remarque 4:

✓ Dans un diagramme (E, pH) les zones délimitées (Bornées) par des traits indiquent les couples des valeurs (E, pH) pour lequel une espèce est stable

→ Si on est dans une zone de stabilité d'espèce soluble d'un métal (Domaine où le métal est sous forme ionique), on parle du métal (oxydation du métal)

→ Si on est dans une zone de solubilité d'un oxyde H_xO_y ou hydroxyde $H_x(OH)_y$, on parle de passivation d'un métal (protection entre les OH et O; Métal entouré par OH, O)

→ Si on est dans une zone de stabilité du métal, on parle d'immunité (Reste intacte)

Remarque 5:

Série de couple 1 ($Ni_2O_3(s) / Ni^{2+}$); $E^0 = 1,74V$

Série de couple 2 ($NiO_2(s) / Ni_2O_3(s)$); $E^0 = 1,43V$

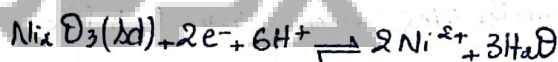
C = 1H: Usage du Diagramme $E = f(pH)$

1. Identification des espèces.

2. Nombre d'oxydation

- no(Ni_2O_3) = +III
- no(NiO_2) = +IV
- no(Ni^{2+}) = +II

3. Couple 1.



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^6}{[Ni^{2+}]^2} - \frac{a_{Ni_2O_3}}{a_{H_2O}}$$

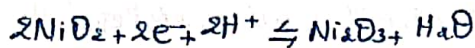
$$\Rightarrow E_1 = E_1^0 - 0,18 pH$$

$$\Rightarrow E_2 = 1,74 - 0,18 pH$$

$$(Ni^{2+}) = 1H$$

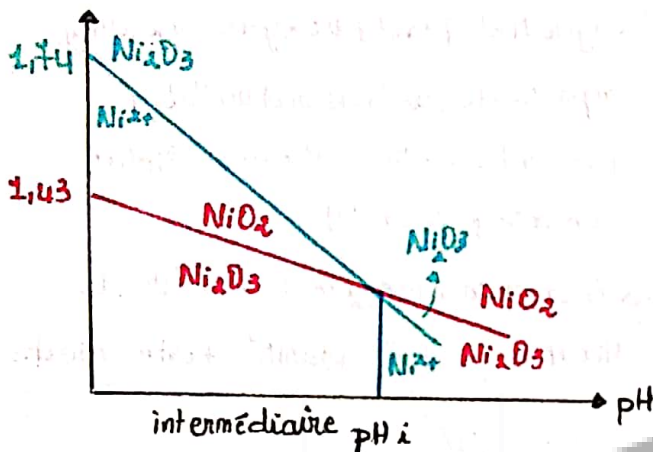


Couple 2:



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

$$\Rightarrow E_2 = 1,43 - 0,06\text{pH}$$



✓ Si $\text{pH} = \text{pH}_i \Rightarrow E_1 = E_2$

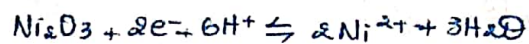
$$1,74 - 0,18\text{pH}_i = 1,43 - 0,06\text{pH}_i$$

$$\text{pH}_i = \frac{31}{12} = 2,58$$

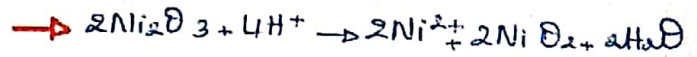
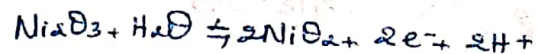
- Pour $\text{pH} > \text{pH}_i$: Ni_2O_3 joue le rôle d'un oxydant avec le Ni^{2+} et le rôle d'un réducteur NiO_2 avec un domaine de stabilité unique.
- $\text{pH} < \text{pH}_i$: Ni_2O_3 joue le rôle d'un oxydant avec le Ni^{2+} et le rôle d'un réducteur NiO_2 avec 2 domaines de stabilité disjoints: Ni_2O_3 n'est pas stable pour $\text{pH} < \text{pH}_i$: il se décompose suivant une réaction totale appelée réaction de dismutation.

⑥

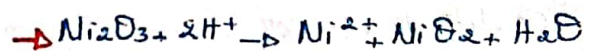
Réduction de Ni_2O_3



Oxydation de Ni_2O_3 :

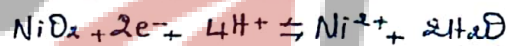


(Disimulation: l'espèce joue le rôle d'un oxydant et Réducteur en même temps) (n'est pas stable)



donc pour $\text{pH} < \text{pH}_i$: $\text{Ni}^{2+} + \text{NiO}_2$ seulement les 2 espèces.

Couple 3:



$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$\rightarrow E_3 = E_3^\circ - 0,12\text{pH}$$

$$\text{pour } \text{pH} = \text{pH}_i \Rightarrow E_1 = E_2 = E_3 = ?$$

(Il s'agit de l'élimination de la zone où $\text{pH} < \text{pH}_i$)

