



3^è partie: Electrochimie

Chapitre 8 : Diagrammes de Pourbaix (E-pH)

Chapitre 9 : Courbes intensité-potentiel



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

A.U. 2022- 2023



Chapitre 8

Diagrammes de Pourbaix (E-pH)

(4 H de cours + 2 H de TD)



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

A.U. 2022- 2023



Chapitre 8 : Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Rappel de la thermodynamique des équilibres d'oxydo-réduction		❖ Relation de Nernst, Potentiel standard d'un couple redox ; Prévision du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction
2. Convention de frontière utilisée pour l'oxydoréduction		On se limite à la convention atomique : ❖ À la frontière entre deux solutés (aq), les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales entre elles ; ❖ La somme des concentrations en atomes des espèces dissoutes est égale à $C_{\text{tracé}}$.
3. Construction du diagramme E-pH		❖ La construction d'un diagramme avec dismutation n'est pas exigible.
a) Diagramme E-pH du Zinc	➤ Construire, indexer un diagramme E-pH.	❖ Se limiter aux espèces suivantes : $\text{Zn}_{(s)}$, Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
b) Diagramme E-pH de l'eau.		
4. Domaine de stabilité et vocabulaire Domaine d'existence, domaine de prédominance, corrosion, passivation, immunité d'un métal.		.
5. Utilisation du diagramme		
5.1. Prévision de réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse		
5.2. Stabilité d'une espèce en solution aqueuse	➤ Prévoir la réactivité d'un métal en milieu aqueux	❖ Superposition des deux diagrammes du zinc et de l'eau. ❖ La lecture d'un diagramme indexé présentant le cas d'une dismutation et son exploitation est exigible (À traiter en TD le diagramme E-pH du cuivre ou autre).
6. Limites des diagrammes E-pH		❖ Les prévisions faites à partir des diagrammes E-pH sont purement d'ordre thermodynamique . Elles ne tiennent pas compte de l' aspect cinétique des réactions.

TP 5 : Diagramme de Pourbaix (construction –indexation-et exploitation)



Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
5.4. Les équilibres d'oxydoréduction		❖ Rappeler les définitions liées à cette réaction : oxydation, réduction, oxydant, réducteur, couples d'oxydoréduction, degré d'oxydation et équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction.
5.4.1. Les piles		❖ Représenter, décrire et symboliser une pile.
a) Le potentiel d'électrode		❖ Le potentiel d'électrode E d'un couple redox Ox/red est par définition la différence du potentiel algébrique en circuit ouvert aux bornes de la pile constitué de l'électrode X étudiée et de l'électrode standard à hydrogène.
b) Prévion du sens d'une réaction redox à partir de l'échelle de E°		❖ Rappeler la condition sur les E° pour qu'une réaction d'oxydo-réduction soit favorisée : la règle du gamma
c) Expression de la force électromotrice d'une pile		❖ $f.e.m. = \Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$
d) Relation entre l'enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction et la f.e.m. de la pile correspondante.		❖ Donner la relation entre $\Delta_r G$ et ΔE : $\Delta_r G = -n \times F \times \Delta E$
e) Formule de Nernst		❖ Établir la relation : $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$ ❖ Dédire la relation du potentiel d'un couple : $E_{Ox/red} = E_{Ox/red}^\circ + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{red}} \right)$
f) Calcul d'un potentiel standard inconnu		Introduire la relation entre $\Delta_r G^\circ$ et E° pour un couple redox : Dans le sens de la réduction : $\Delta_r G^\circ = -n \times F \times E^\circ$



1-Nombre d'oxydation (n. o.) ou degré d'oxydation

Définition: Le nombre d'oxydation (n.o.), ou degré d'oxydation (d.o.), est le nombre de charges électriques élémentaires réelles ou fictives que porte un atome au sein d'une espèce chimique (molécule, radical ou ion). Ce nombre, qui décrit l'état d'oxydation de l'atome, caractérise l'état électronique de l'élément chimique correspondant en considérant la charge réelle (dans le cas d'un ion monoatomique) ou fictive (si cet élément est combiné).

Règles pour déterminer un nombre d'oxydation

Pour indiquer le nombre d'oxydation d'un atome on écrit d'abord son signe (+ plus ou -) puis sa valeur en chiffre romain (**le nombre d'oxydation est un entier relatif**), alors qu'on fait l'inverse pour écrire la charge d'un ion. On utilise les règles suivantes pour déterminer un nombre d'oxydation d'un atome:

Règle 1: Le nombre d'oxydation d'un atome dans un corps simple élémentaire ou moléculaire est nul.

Un corps pur simple, ou corps simple, est un corps pur constitué d'un seul type d'atomes. Il peut être :

- * élémentaire, c'est-à-dire que ses atomes ne forment pas des molécules ; exemple : le fer (Fe) ; le zinc (Zn); l'hydrogène (H), l'oxygène (O);...
- * moléculaire, c'est-à-dire que ses atomes sont liés par des liaisons covalentes et forment donc des molécules ; exemple : le dihydrogène H_2 ; le dioxygène O_2 ; l'ozone O_3



Règle 2: Dans le cas d'ions monoatomiques, le nombre d'oxydation de l'atome est égal à la charge de l'ion.

Règle 3: Dans les espèces polyatomiques: l'oxygène a généralement un nombre d'oxydation égal à -II (sauf dans les peroxydes où il est égal à -I et dans le difluorure d'oxygène (OF_2) il est égal à +II) et l'hydrogène a habituellement un nombre d'oxydation de +I (sauf dans les hydrures où il est égal à -I)

Règle 4: Dans les espèces polyatomiques, on attribue à tous les atomes un nombre d'oxydation de sorte que la somme algébrique des nombres d'oxydation soit égale à la charge portée par l'espèce polyatomique.



n.o. de l'oxygène dans les peroxydes : H_2O_2 , Na_2O_2 ...

Un peroxyde est un composé chimique, organique ou inorganique, qui comporte deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-).

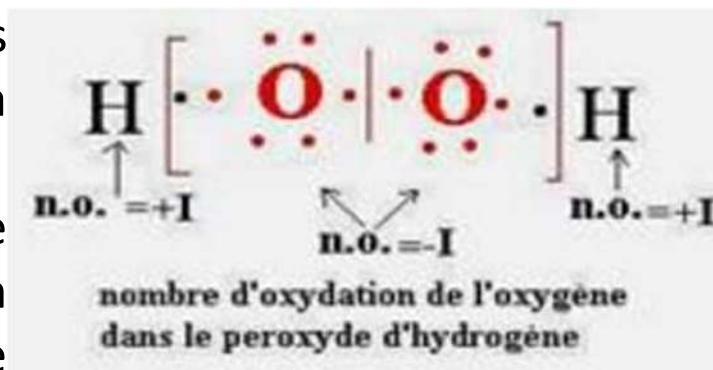
Pour déterminer le nombre d'oxydation (n.o.) de chaque atome dans une espèce polyatomique (molécule ou ion):

☑ il faut tout d'abord faire le schéma de Lewis de l'espèce considérée

☑ puis pour chaque liaison covalente entre deux atomes de deux éléments chimiques différents on attribue à l'élément le plus électronégatif l'ensemble des électrons de la liaison.

☑ ensuite pour chaque liaison covalente entre deux atomes du même élément chimique on partage équitablement les deux électrons entre les deux atomes

☑ enfin, le nombre d'oxydation de l'élément est la différence entre sa valence à l'état fondamental (ou neutre) et le nombre totale d'électrons qui lui sont attribués



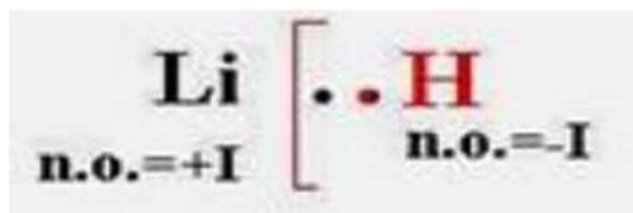
Dans les peroxydes (H_2O_2 , Na_2O_2 ...), le n.o. de l'oxygène est égal à -I



n.o. de l'hydrogène dans les hydrures

Un hydrure est un composé chimique constitué d'hydrogène et d'autres éléments moins électronégatif

Dans les hydrures (LiH, NaH, KH, LiAlH₄, CaH₂...), l'hydrogène est lié à des éléments moins électronégatif que lui, alors ***n.o.(H) = -1***





Application n°1 : Compléter le tableau suivant:

n.o. de l'hydrogène et de l'oxygène (A retenir)

Elément chimique	Espèce	Nombre d'oxydation
Hydrogène	Corps simples : H, H ₂	0
	Les hydrures : LiH, LiAlH ₄ , CaH ₂ ,...	-I
	Les espèces chimiques autres que les corps simples et les hydrures	+I
oxygène	Corps simples : O, O ₂ et O ₃	0
	Les peroxydes : H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂ ,...	-I
	Le difluorure d'oxygène: OF ₂	+II
	Les espèces chimiques autres que les corps simples, les peroxydes et le difluorure d'oxygène	-II

Application n°2 : Déterminer le nombre d'oxydation du chrome, du fer et d'iode dans les espèces suivantes :

C'est un oxyde mixte

espèce	Cr	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	CrO ₃	Cr ₂ O ₃	I ⁻	I ₃ ⁻	I ₂	HIO ₃	IO ₃ ⁻	Fe ₃ O ₄
n.o.	0	+VI	+VI	+VI	+III	-I	2 I(0) et I(-I)	0	+V	+V	2 Fe(+III) et 1 Fe(+II)



2- Oxydation-réduction - oxydant - réducteur- couple redox

Oxydation : demi-réaction au cours de laquelle un élément perd un ou plusieurs électrons ; $\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$ (transformation du fer métallique en ions Fe^{2+})

Réduction : demi-réaction au cours de laquelle un élément gagne un ou plusieurs électrons; $\text{Ag}^+_{(aq)} + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$ (transformation des ions argent en argent métallique)

Oxydant: espèce chimique capable d'accepter (ou de gagner) un ou plusieurs e^-

Réducteur: espèce chimique capable de donner (ou de perdre) un ou plusieurs e^-

Convention d'écriture d'un couple redox: Ox/Red

L'oxydant d'un couple redox s'écrit à gauche et son réducteur conjugué à droite

Application n°3 : Compléter le tableau suivant:

Demi-réaction électronique	Nature	Oxydant	Réducteur	Ox/Red
$\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	oxydation			
$\text{Ag}^+_{(aq)} + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$				



3- Equilibrage d'une demi-réaction redox en solution aqueuse

a-Méthode d'équilibrage d'une demi -équation en utilisant les nombres d'oxydation:

Les étapes de cette méthode sont:

1. Ecrire le couple ox/red sous la forme: $\text{ox} = \text{red}$
et équilibrer les éléments autres que l'hydrogène H et l'oxygène O (Attention dans le cas du couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(lq)}$ il faut commencer par équilibrer l'oxygène)
- 2.a. Calculer le n.o. variant (changeant) de l'atome X commun à l'oxydant et au réducteur.
- 2.b. En déduire le nombre d'électrons n échangé entre l'oxydant et le réducteur par la relation $n = [(\text{n.o. de X dans l'Ox}) - (\text{n.o. de X dans le Red})] \times \text{nombre de X d'un coté de l'équation}$:
$$\text{ox} + n e^- = \text{red}$$
3. Équilibrer les charges par H^+ (normalement H_3O^+) en milieu acide et par HO^- en milieu basique
4. Équilibrer l'élément oxygène par H_2O .

Exemple: la demi-équation du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide

1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+}$ car il y a 2 Cr à gauche

2.a. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+}$
Cr(+VI) Cr(+III)

2.b. nombre d'électrons échangé entre l'oxydant et le réducteur: $n = [6-3] \times 2 = 6$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+}$

3. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+}$

4. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(lq)}$ car il y a 7 « O » à gauche



b-Méthode d'équilibrage d'une demi -équation dite « directe »:

Les étapes de cette méthode sont:

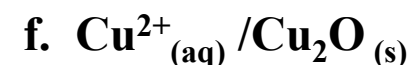
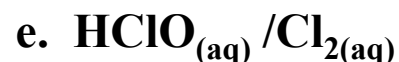
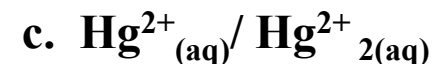
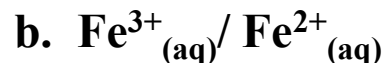
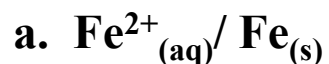
1. Ecrire le couple ox/red sous la forme: ox = red
et équilibrer les éléments autres que l'hydrogène H et l'oxygène O
2. Équilibrer l'élément O par des molécules d'eau
3. Équilibrer l'élément H par H^+ (ou des H_3O^+) en milieu acide et par HO^- en milieu basique
4. Équilibrer la charge (électroneutralité de demi-réaction) avec des électrons e^- .

Exemple: la demi-équation du couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ en milieu acide

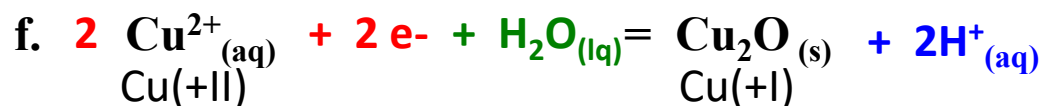
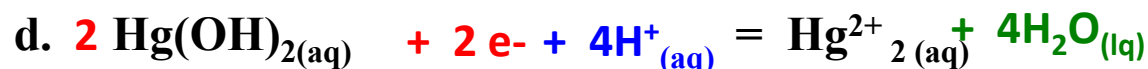
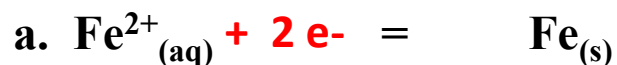
1. $Cr_2O_7^{2-} = 2 Cr^{3+}$ car il y a 2 Cr à gauche
2. $Cr_2O_7^{2-} = 2 Cr^{3+} + 7 H_2O_{(lq)}$
3. $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ = 2 Cr^{3+} + 7 H_2O_{(lq)}$ car il y a 14 « H » à droite
4. $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- = 2 Cr^{3+} + 7 H_2O_{(lq)}$



Application n°4 : Ecrire les demi-équations, en milieu acide, des couples redox suivants:



Solution





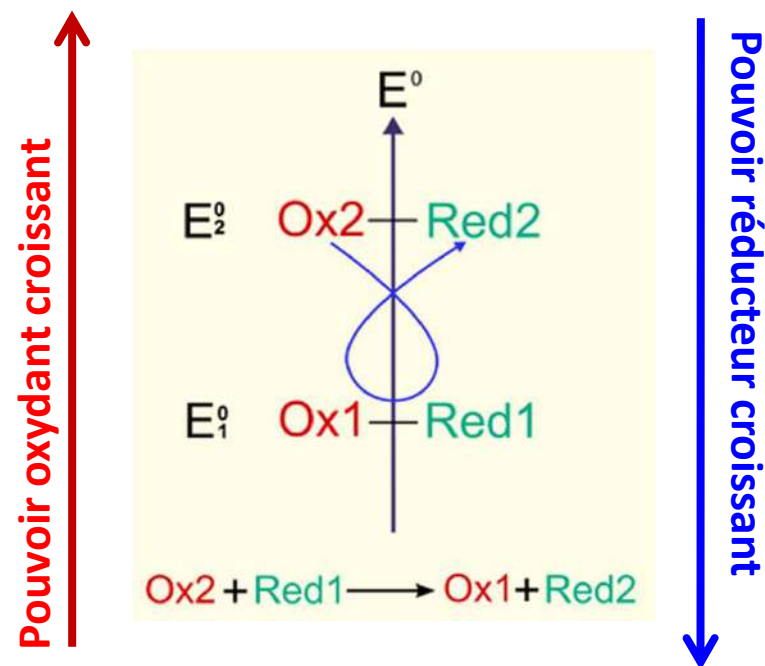
4- Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction ou réaction redox (rouille, pile électrochimique, etc.) est une réaction chimique qui implique un échange d'électrons entre des réactifs.

Prévision du sens d'une réaction redox

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples rédox Ox_1 / red_1 et Ox_2 / red_2

La classification des couples rédox par leur potentiel standard, sur une même échelle, permet de prévoir quelle réaction est possible. Elle ne peut se produire uniquement entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple. C'est la règle dite du « gamma » illustré par le schéma ci-contre



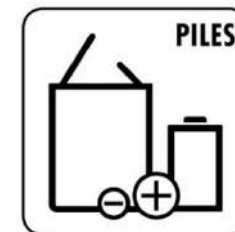
La règle du gamma

Tout couple redox oxyde un couple redox de potentiel inférieur.

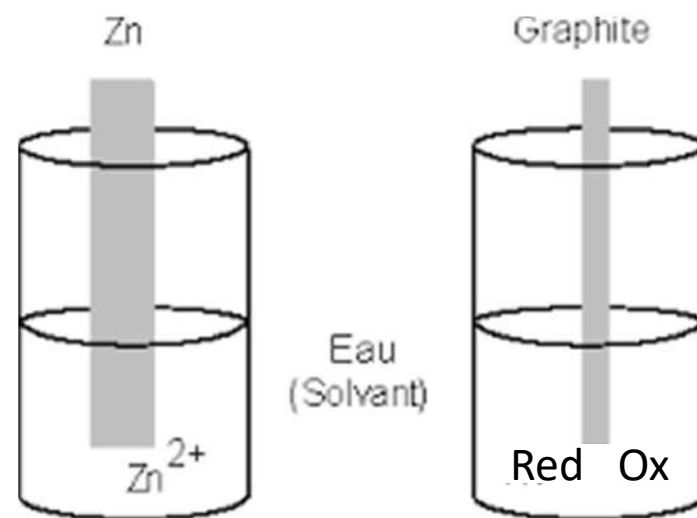


5- Les piles électrochimiques

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique. Elle est constituée de deux demi-piles contenant chacune les deux membres d'un couple oxydant / réducteur.

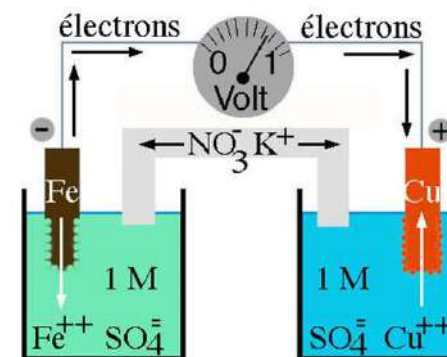
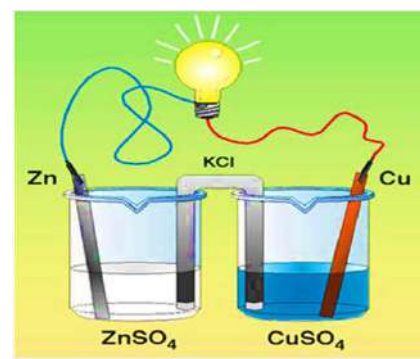


Une demi-pile est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox en contact avec un conducteur (le conducteur peut éventuellement être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré).



Dans de nombreuses situations, il est nécessaire de séparer physiquement les espèces chimiques des deux demi-piles.

Chaque demi-pile constitue alors une cellule distincte dont la communication est assurée par une circulation d'ions à travers un pont ionique (ou **pont salin entre les deux demi-piles**).



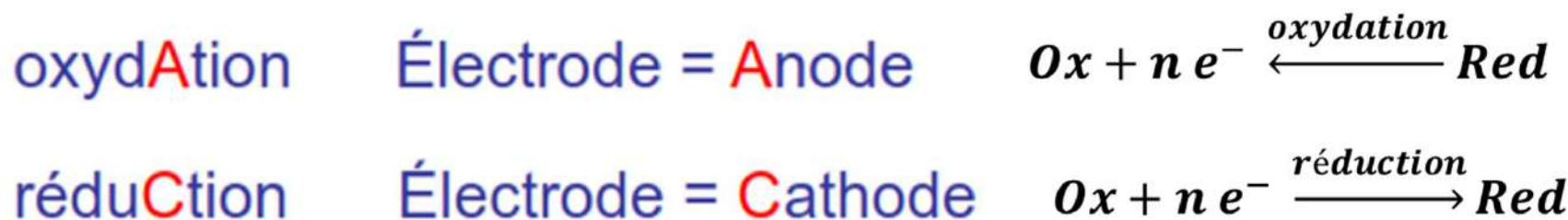


Les électrodes d'une pile: anode & cathode

Le terme électrode désignait initialement la surface de contact entre la solution électrolytique et le conducteur solide présent dans la demi-pile.

Par extension il désigne également le conducteur solide lui-même (exemple: plaque de fer)

Une électrode siège d'une oxydation est appelée anode, une électrode siège d'une réduction est appelée cathode.





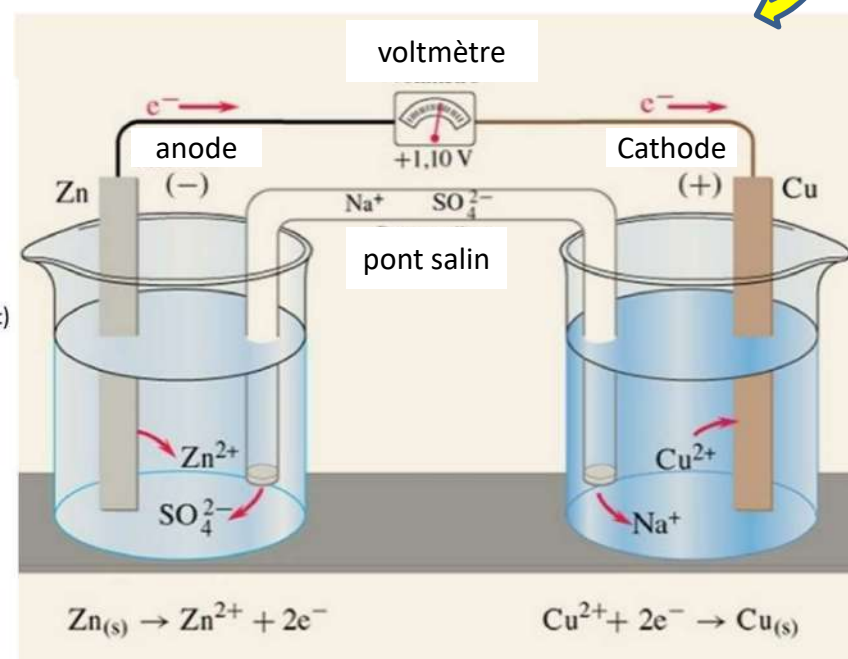
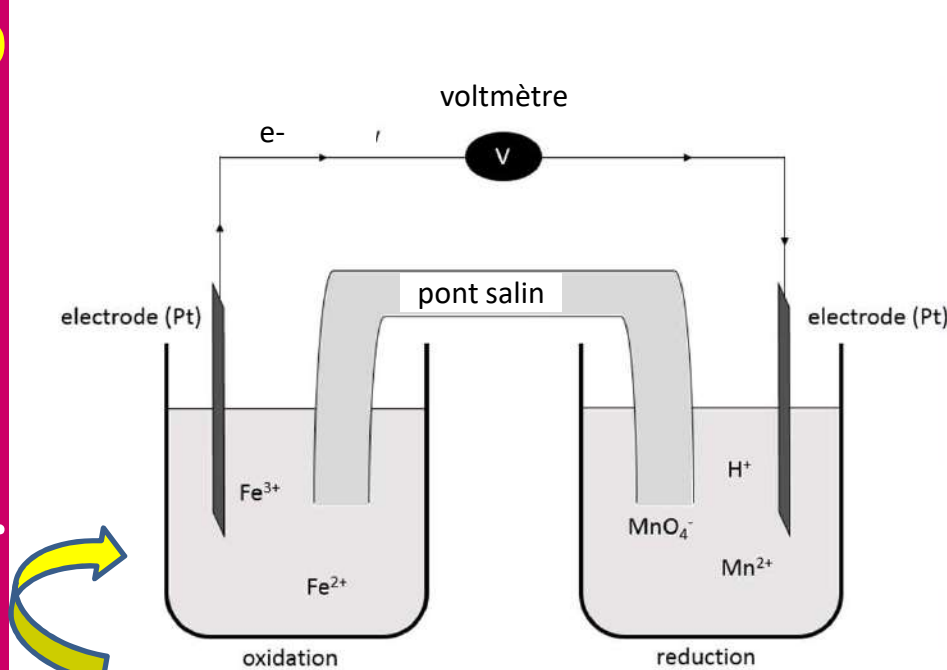
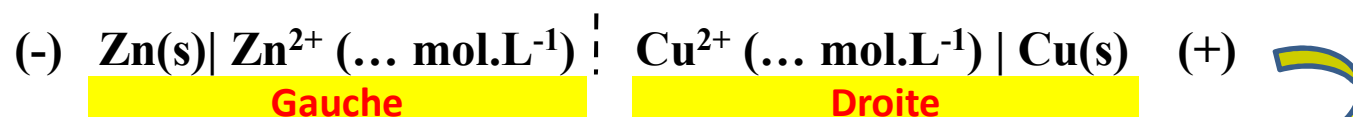
Le symbole d'une pile électrochimique :

Par convention, on note la constitution d'une pile sous la forme suivante :

(Anode) - Métal de l'anode | Solution de l'anode || Solution de la cathode | Métal cathode + (Cathode)

NB: Dans la notation des piles électrochimiques, la demi-pile qui subit une oxydation est écrite en premier (à gauche), suivie de la demi-cellule qui subit une réduction (à droite).

exemples:





6-Détermination expérimentale du potentiel d'électrode $E_{\text{Ox/red}}$ d'un couple redox

Le potentiel d'électrode $E_{\text{Ox/red}}$ d'un couple Ox/red est par définition la différence du potentiel algébrique en circuit ouvert aux bornes de la pile constitué de l'électrode étudiée et de l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Le potentiel d'électrode ($E_{\text{Ox/red}}$) associé à un couple Ox/Red correspond donc à la force électromotrice ΔE d'une pile constituée :

- * d'une part de ce couple et d'un fil de platine pour assurer la liaison électrique
- * d'autre part de l'électrode standard à hydrogène.

Par convention, l'ESH est prise comme anode, c'est à dire qu'elle est le siège de la demi-réaction d'oxydation : $\text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$; {Convention : $E_{\text{ESH}} = 0\text{V}$ à toutes température}

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Ox/red}} - E_{\text{ESH}} = E_{\text{Ox/red}}$$

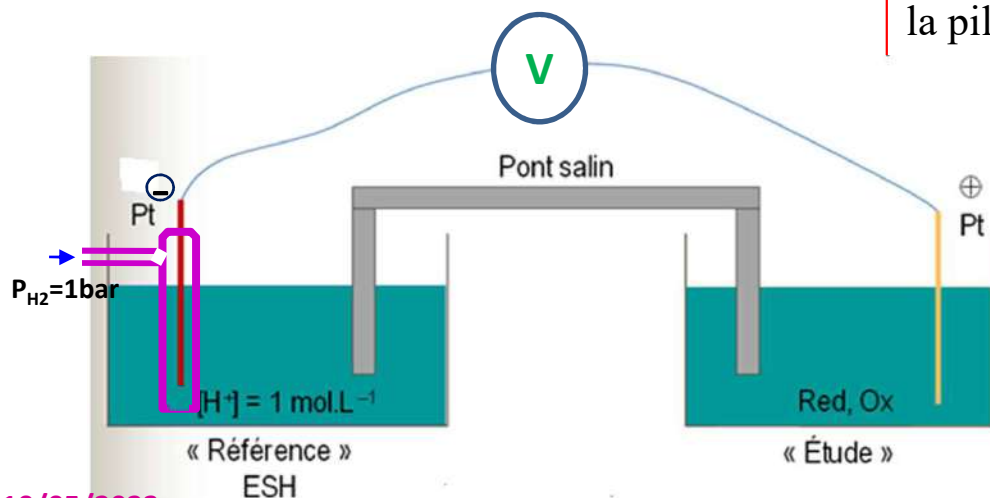
La fem ΔE de la pile est liée à la variation de l'enthalpie libre $\Delta_r G$ accompagnant la réaction globale **$a \text{Ox} + n/2 \text{H}_{2(\text{g})} = b \text{Red} + n\text{H}^+_{(\text{aq})}$** de la pile par la relation :

$$\Delta E = E_{\text{Ox/Red}} = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

Avec: n : le nombre d'électrons mis en jeu
 F : la constante de Faraday $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Cette relation reste valable lorsque tous les constituants physicochimiques de la pile sont dans leur état standard :

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ox/Red}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF}$$





7. Equation de Nernst – Potentiel d'un couple redox

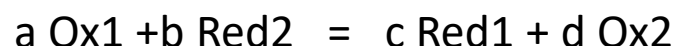
L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ est reliée à la constante d'équilibre K de la réaction par : $\Delta_r G^0 = - RT \ln K$

l'enthalpie libre standard de réaction est reliée d'autre part à la f.e.m. standard d'une pile par : $\Delta_r G^0 = - n F \Delta E^0$

En combinant les deux expressions, il vient :

$$- n F \Delta E^0 = - RT \ln K$$

Cette expression permet de calculer la constante d'équilibre d'une réaction



avec n électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur,

à partir de la f.é.m. standard de la pile correspondante:

$$\ln K = \frac{n F \Delta E^0}{R T} = \frac{n F (E_{(\text{Ox1}/\text{Red1})}^0 - E_{(\text{Ox2}/\text{Red2})}^0)}{R T}$$



Walther H. Nernst
(1864-1941)
Prix Nobel 1920



$\Delta_r G$ varie avec la composition : $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \pi$ où $\pi = \prod_i a_i^{v_i}$ est le produit réactionnel

Puisque : $\Delta_r G^0 = -n F \Delta E^0$, il vient : $-n F \Delta E = -n F \Delta E^0 + RT \ln \pi$

ou encore

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{n F} \ln \pi \quad \Rightarrow \text{Equation de Nernst}$$

$$E_{(\text{Ox1}/\text{Red1})} - E_{(\text{Ox2}/\text{Red2})} = E_{(\text{Ox1}/\text{Red1})}^0 - E_{(\text{Ox2}/\text{Red2})}^0 - \frac{RT}{n F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox2}}^d a_{\text{Red1}}^c}{a_{\text{Red2}}^b a_{\text{Ox1}}^a} \right)$$

$$E_{(\text{Ox1}/\text{Red1})} - E_{(\text{Ox2}/\text{Red2})} = E_{(\text{Ox1}/\text{Red1})}^0 + \frac{RT}{n F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox1}}^a}{a_{\text{Red1}}^c} \right) - \left[E_{(\text{Ox2}/\text{Red2})}^0 + \frac{RT}{n F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox2}}^d}{a_{\text{Red2}}^b} \right) \right]$$

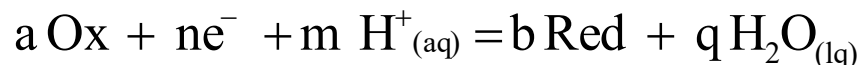
donc **le potentiel d'électrode d'un couple Ox/Red** s'écrit:

$$E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 + \frac{RT}{n F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^c} \right)$$



8. Formule de Nernst liée à une demi-équation d'un couple Ox/Red

La demi-équation générale d'un couple **Ox/Red** en milieu acide s'écrit sous la forme:



Le potentiel redox (ou d'électrode) d'un couple Ox/Red s'écrit :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}^b a_{\text{H}_2\text{O}}^q} \right)$$

Avec:

$E^0_{\text{Ox/Red}}$: potentiel Redox standard

Le potentiel redox standard (ou bien **normal**) est le potentiel lorsque toutes les espèces sont à l'état standard. Si H^+ est utilisé pour équilibrer la réaction, la valeur de E^0 correspond à un état pour lequel l'activité de H^+ est égale à 1 soit un **pH=0** (cas le plus fréquent dans les tables qui donnent des valeurs de potentiels standard). De même si la réaction est équilibrée avec HO^- , on obtient une valeur de E^0 à **pH=14**.



$F = N_A e = 96485 \text{ C mol}^{-1}$: constante de Fraday

$E_{\text{Ox/Red}}$ s'exprime en volt

$$\text{A } 25^\circ\text{C: } \frac{RT}{F} \ln x = 2,3 \frac{RT}{F} \log_{10} x = 0,059 \log_{10} x$$

donc:
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}^b a_{\text{H}_2\text{O}}^q} \right) \quad \text{A } 25^\circ\text{C}$$

Remarque: Souvent, on propose l'approximation $0,059 \simeq 0,06$ afin de faciliter la division par l'entier n représentant le nombre d'électrons transférés entre l'oxydant et le réducteur.



$E_{\text{ox/red}}$ peut s'exprimer en fonction du pH :

$$a_{\text{H}_2\text{O}}=1 \quad \text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b} \right) - \frac{0,059}{n} \text{pH}$$

Dans le cas où l'oxydant et le réducteur sont deux espèces solubles en milieu aqueux

$$a_{\text{Red}} = \frac{[\text{Red}]}{C_0} \quad a_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Ox}]}{C_0}$$

$$\text{donc: } E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \left(\frac{\frac{[\text{Ox}]^a}{C_0^a}}{\frac{[\text{Red}]^b}{C_0^b}} \right) - \frac{0,059}{n} \text{pH}$$

comme $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Il vient que:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right) - \frac{0,059}{n} \text{pH} \quad \text{A } 25^\circ\text{C}$$



Application n°5 : Potentiel redox standard (ou normal)

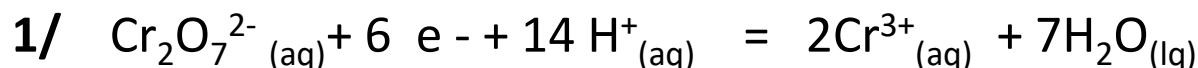
On donne :

Espèce	$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-215	-1301	-237	0	0

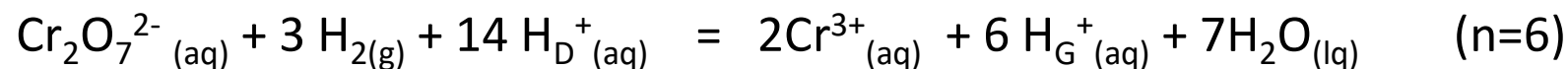
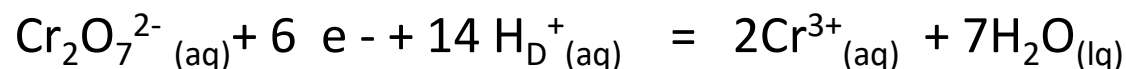
1/ Ecrire la demi-équation du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, en milieu acide.

2/ Calculer $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ en (V/ESH). On donne: $E^\circ_{\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}} = 0 \text{ V/ESH}$

Solution



2/ Par convention, $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ est la f.é.m. de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (**cathode**) et une demi -pile constituée par **l'électrode standard à hydrogène (ESH) (anode)**.



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}} - E^\circ_{\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{6F}$$

$$\text{avec: } \Delta_r G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ(\text{Cr}^{3+}) + 7 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 8 \Delta_f G^\circ(\text{H}^+) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2)$$

$$\text{AN: } \Delta_r G^\circ = -788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,36 \text{ V/ESH}$$

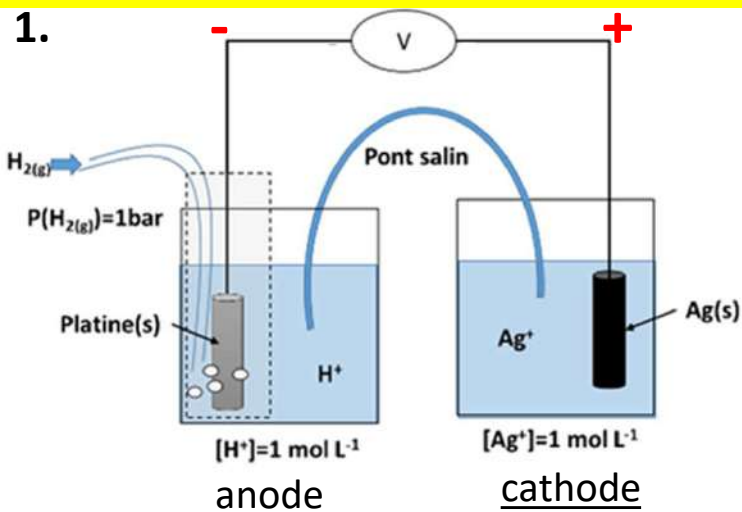


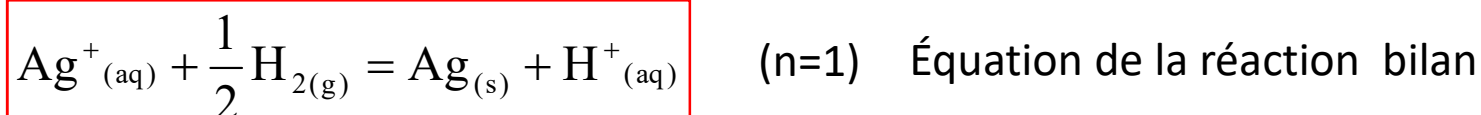
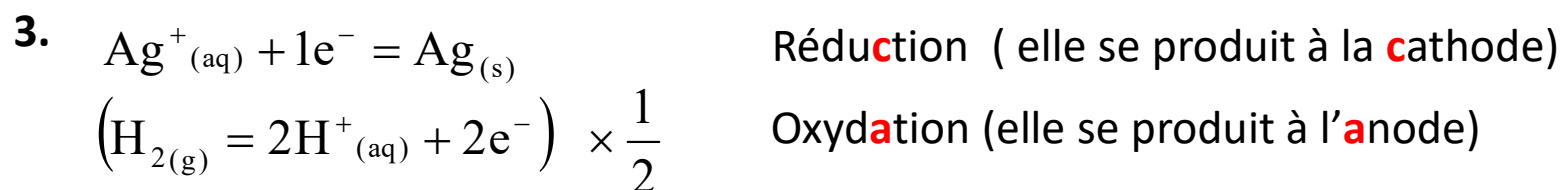
Application n° 6:

1. Schématiser la cellule électrochimique qui permet de déterminer le potentiel standard d'électrode du couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$, en précisant les concentrations et en indiquant la polarité des électrodes.
2. Donner le symbole de cette cellule.
3. Écrire l'équation de la réaction bilan associée à cette cellule ?
4. Quelle est la réaction possible spontanément dans cette cellule ?
5. Quelle sera la valeur du potentiel d'électrode E du couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ quand la concentration $[\text{Ag}^+]=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$?

Données: $E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,799 \text{ V/ESH}$; $E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V/ESH}$; Constante de Faraday $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Solution:

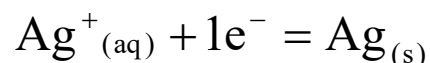




4. $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}\Delta E^\circ = -n\mathcal{F}(E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})} - E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})})$
 $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}\Delta E^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})} < 0$

La réaction est spontanée dans le sens direct.

5.



$$E_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}} = E^0_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}} + \frac{0,06}{1} \log_{10} [\text{Ag}^+]$$

$$\text{AN: } E_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}} = 0,559 \text{ V / ESH}$$



Application n°7: Potentiel redox normal (Extrait du concours PC, 2002, modifié):

Déterminer E°_2 le potentiel normal redox du couple $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Cd}_{(s)}$

a/ à pH = 0

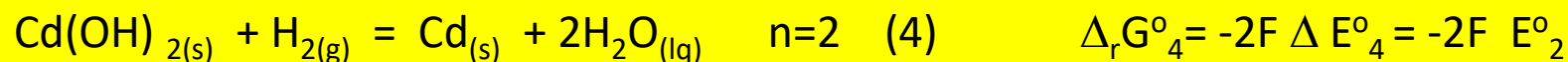
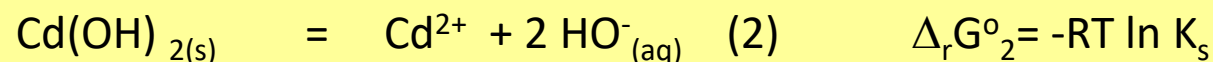
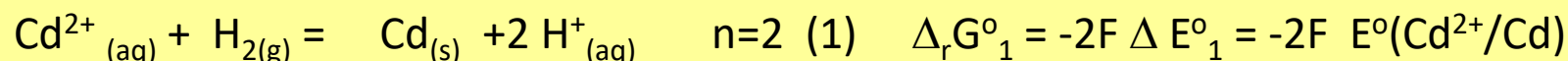
b/ à pH = 14

On donne à 25°C: $E^\circ(\text{Cd}^{2+}_{(aq)}/\text{Cd}_{(s)}) = -0,4\text{V/ESH}$ $E^\circ(\text{H}^{+}_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}) = 0\text{V/ESH}$

Produit ionique de l'eau: $K_e = 10^{-14}$ Produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$: $K_s = 10^{-14}$

Solution: Méthode "Thermodynamique"

a/ à pH=0 (c'est-à-dire en milieu acide)



Nous remarquons que: $(4) = (1) + (2) - 2 \times (3)$



$$\Delta_r G^\circ_4 = \Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_2 - 2 \Delta_r G^\circ_3$$

$$-2F E^\circ_2 = -2F E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - RT \ln K_s + 2 RT \ln K_e$$

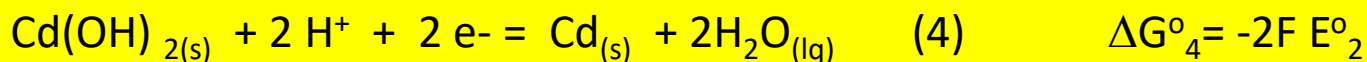
$$\text{Il vient alors: } E^\circ_2 = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)}) + 0,03 \log_{10} (K_s / K_e^2) \quad \text{AN: } E^\circ_2 = 0,02\text{V/ESH}$$

Remarque:

“Un abus d'écriture pratique” (voir par exemple certaines corrigées des concours nationaux d'entrée aux cycles de formation d'ingénieurs) consiste à attribuer à la demi-équation rédox écrite dans le sens de la réduction l'expression d'enthalpie libre standard suivant:



La réponse à la question a/ peut être rédigée comme suit: à pH=0



nous remarquons que: (4) = (1) + (2) – 2 x (3)

$$\Delta G^\circ_4 = \Delta G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_2 - 2 \Delta_r G^\circ_3$$

$$-2F E^\circ_2 = -2F E^\circ_1 + -RT \ln K_s + 2 RT \ln K_e$$

$$\text{Il vient alors: } E^\circ_2 = E^\circ_1 + 0,03 \log_{10} (K_s / K_e^2) \quad \text{AN: } E^\circ_2 = 0,02\text{V/ESH}$$

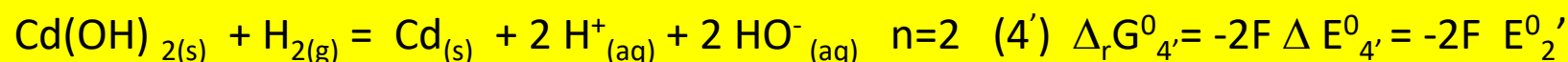
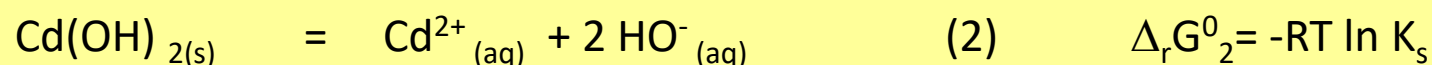
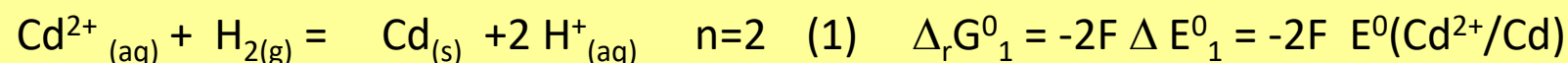


$$\Delta_r G^0_4 = \Delta_r G^0_1 + \Delta_r G^0_2 - 2 \Delta_r G^0_3$$

$$-2F E^0_2 = -2F E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - RT \ln K_s + 2 RT \ln K_e$$

Il vient alors: $E^0_2 = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + 0,03 \log_{10} (K_s / K_e^2)$ AN: $E^0_2 = 0,02\text{V/ESH}$

b/ à pH=14 (*c'est-à-dire en milieu basique*)



nous remarquons que: $(4') = (1) + (2)$

$$\Delta_r G^0_{4'} = \Delta_r G^0_1 + \Delta_r G^0_2$$

$$-2F E^0_{2'} = -2F E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - RT \ln K_s$$

Il vient alors: $E^0_{2'} = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + 0,03 \log_{10} (K_s)$ AN: $E^0_{2'} = -0,82\text{V/ESH}$



La réponse à la question b/ peut être rédigée, conformément à la remarque précédente, comme suit:

à pH=14



nous remarquons que: $(4') = (1) + (2)$

$$\Delta G^0_{4'} = \Delta G^0_1 + \Delta_r G^0_2$$

$$-2F E^0_{2'} = -2F E^0_1 + -RT \ln K_s$$

$$\text{Il vient alors: } E^0_{2'} = E^0_1 + 0,03 \log_{10} (K_s)$$

$$\text{AN: } E^0_{2'} = -0,82\text{V/ESH}$$



Application n° 8:

On considère, à 298 K, une pile électrochimique constituée :

- d'une électrode (1) de fer plongeant dans 100 mL d'une solution de FeSO_4 à 1 mol.L^{-1} ;
- d'une électrode (2) de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à 1 mol.L^{-1} .

1. Ecrire les demi-équations associées aux couples redox mis en jeu dans cette pile.
2. Calculer le potentiel de chaque électrode (E_1 et E_2)
3. En justifiant votre réponse, indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes.
4. Donner le schéma de la pile en question, en précisant la polarité de chaque électrode et le sens du courant si cette pile débite.
5. Donner le symbole de cette pile.
6. Déterminer la valeur de la fem de cette pile.
7. Ecrire la réaction globale de la pile et dresser le tableau d'avancement de cette réaction.
8. Calculer la constante d'équilibre K_{298} de la réaction associée à cette pile.

Commenter

Données à T=298K et à pH=0:

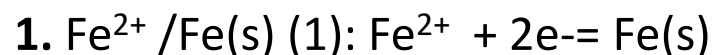
Couple	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}$
$E^\circ(\text{en V/ESH})$	0,34	-0,44



Application n° 8:

On considère, à 298 K, une pile électrochimique constituée :

- d'une électrode (1) de fer plongeant dans 100 mL d'une solution de FeSO_4 à 1 mol.L^{-1} ;
- d'une électrode (2) de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à 1 mol.L^{-1} .



2. Calculer le potentiel de chaque électrode (E_1 et E_2)

3. En justifiant votre réponse, indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes.

4. Donner le schéma de la pile en question, en précisant la polarité de chaque électrode et le sens du courant si cette pile débite.

5. Donner le symbole de cette pile.

6. Déterminer la valeur de la fem de cette pile.

7. Ecrire la réaction globale de la pile et dresser le tableau d'avancement de cette réaction.

8. Calculer la constante d'équilibre K_{298} de la réaction associée à cette pile.

Commenter

Données à T=298K et à pH=0:

Couple	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}$
$E^\circ(\text{en V/ESH})$	0,34	-0,44



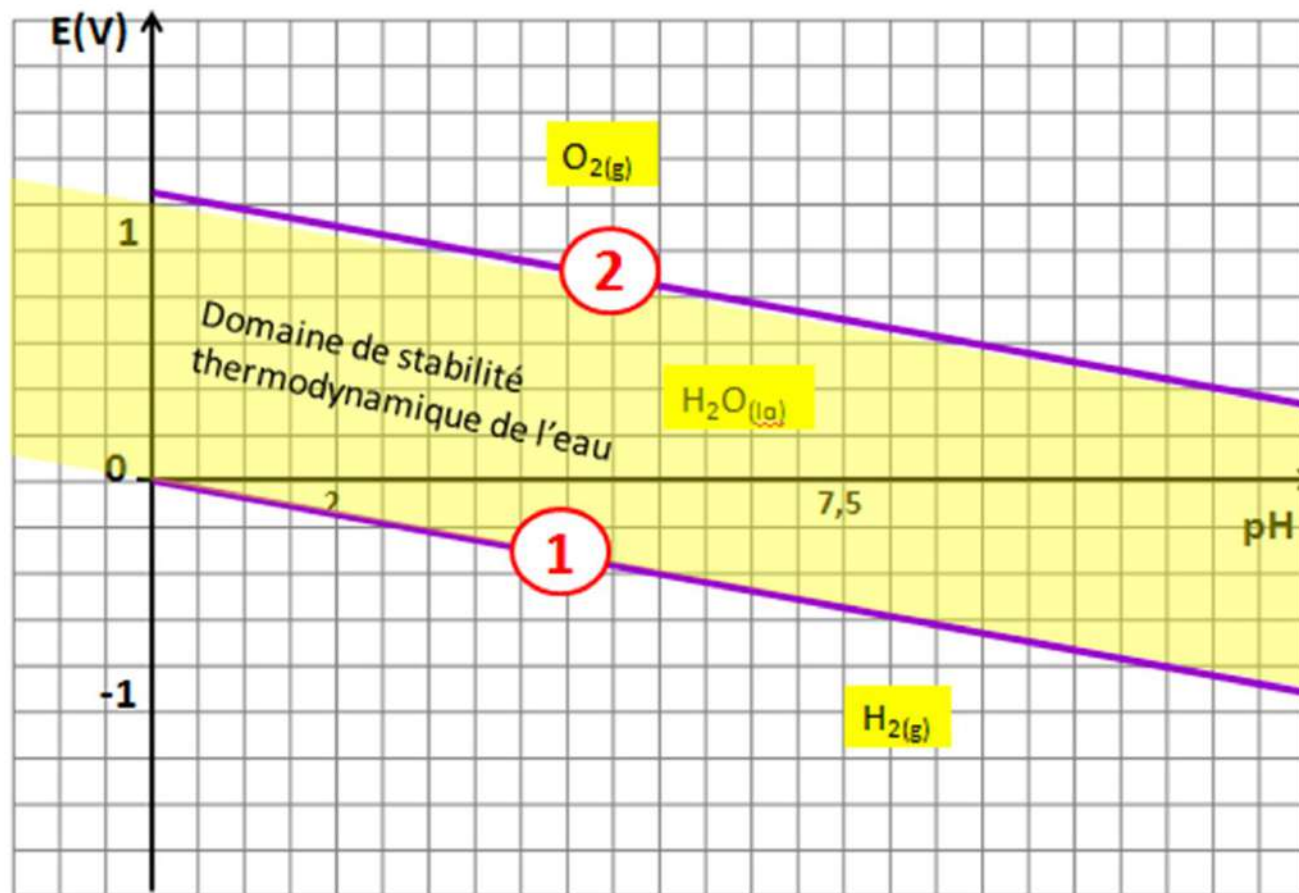
1. Description d'un diagramme E-pH

- Un diagramme de Pourbaix, ou diagramme potentiel-pH (ou E-pH) est relatif à **un élément chimique donné X**, présent en solution aqueuse à **divers nombres d'oxydation** dans différentes espèces chimiques. Ces diagrammes ont été proposés et établis par le chimiste belge POURBAIX. On représente, pour les différents couples rédox mis en jeu, les variations du potentiel rédox E en fonction du pH.
- Un diagramme E-pH fait apparaître les différents **domaines de prédominance et d'existence** des différentes espèces chimiques de l'élément X. Il permet, **par une méthode graphique simple de prévoir les réactions** mises en jeu et leur **sens d'évolution** pour des concentrations initiales fixées des différents réactifs.



Quelques exemples des diagrammes E-pH:

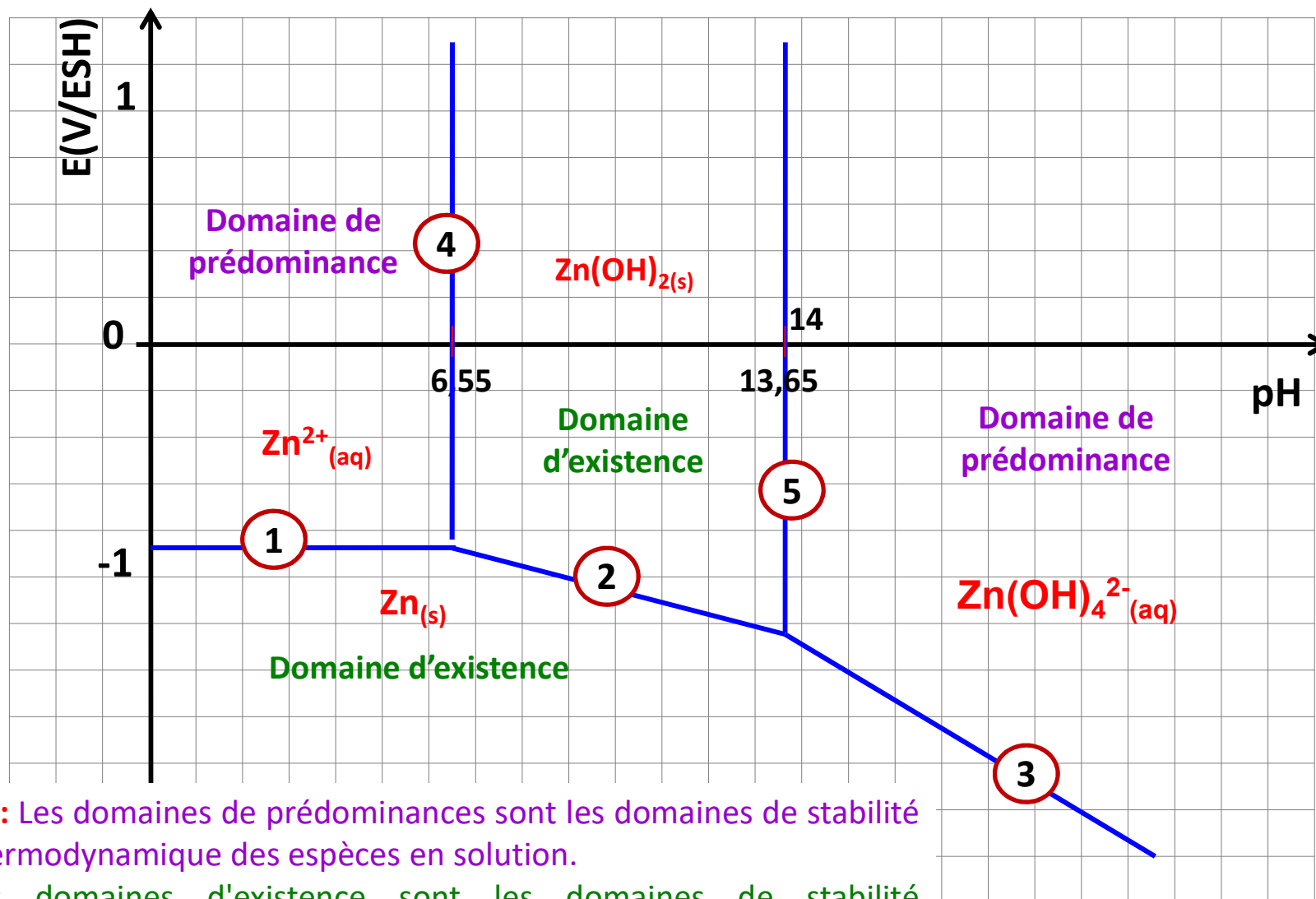
Diagramme E-pH de l'eau





II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Diagramme E-pH du zinc



NB: Les domaines de prédominances sont les domaines de stabilité thermodynamique des espèces en solution.

Les domaines d'existence sont les domaines de stabilité thermodynamiques des phases condensées pures (liquide ou solide). (voir le paragraphe suivant)



Diagramme E-pH du fer

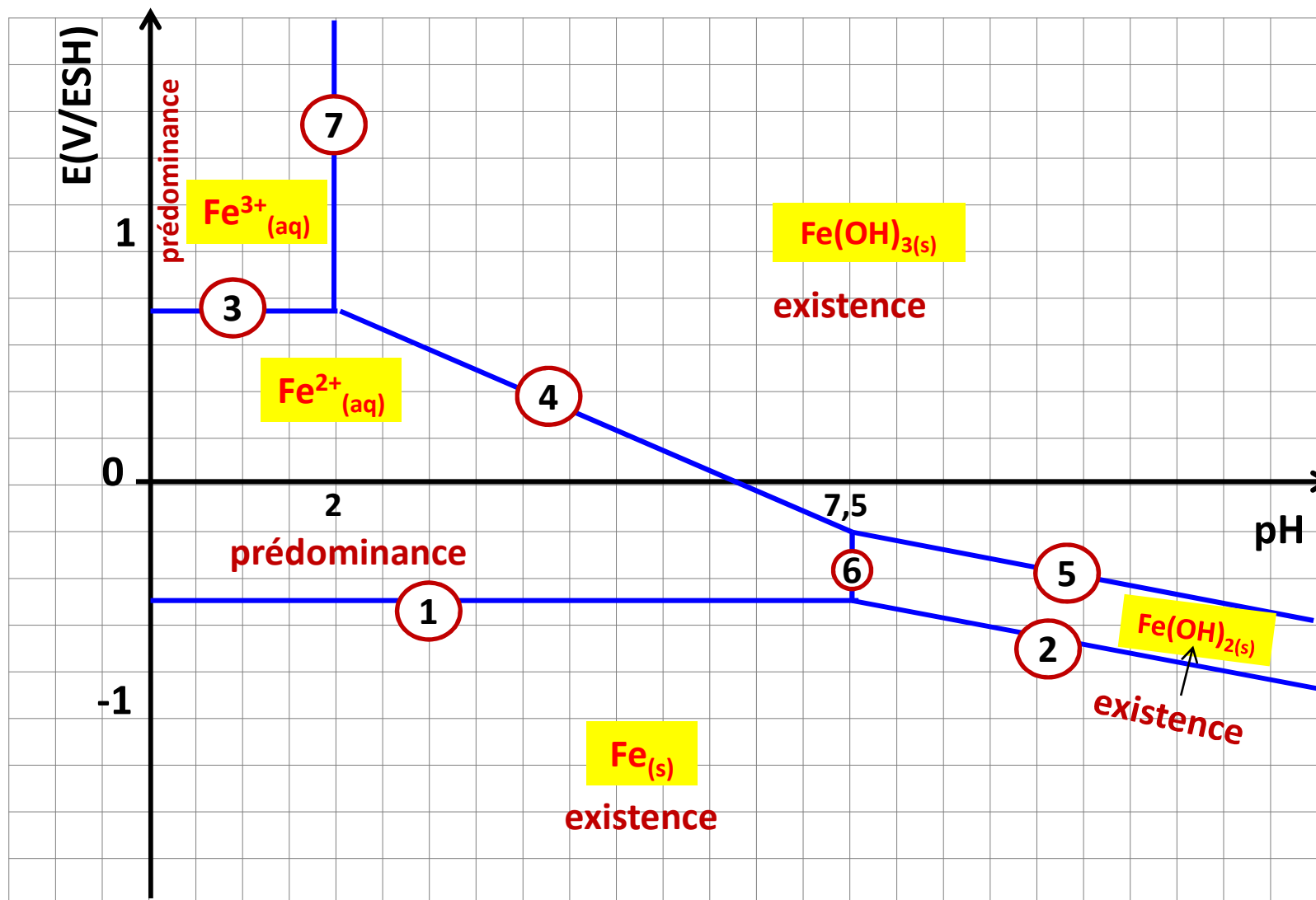
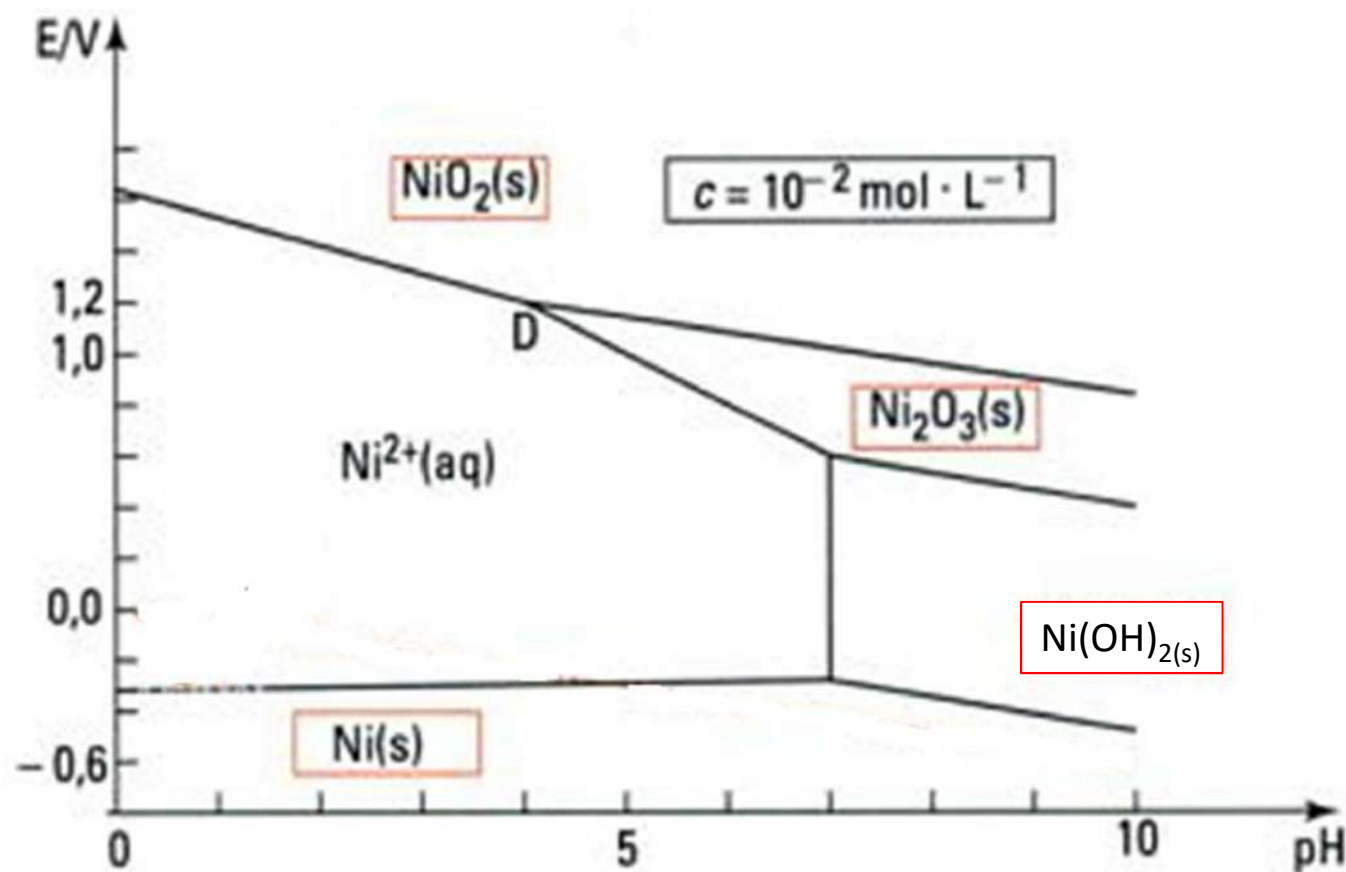




Diagramme E-pH du nickel





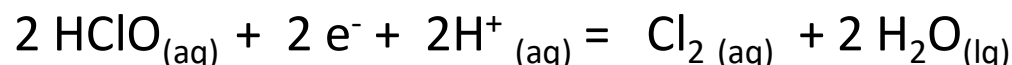
2. Domaine de prédominance – Domaine d'existence

a. couple Ox/Red

Les propriétés redox sont influencées par le pH lorsque la demi-équation fait intervenir des ions $H^+_{(aq)}$.

Exemple :

La demi-équation du couple $HClO_{(aq)}/Cl_{2(aq)}$ en milieu acide est :



Le potentiel redox du couple $HClO/Cl_2$ s'écrit :

$$E_{HClO/Cl_2} = E^0_{HClO/Cl_2} + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[HClO]^2 [H^+]^2}{[Cl_2]} \right)$$

$$E_{HClO/Cl_2} = E^0_{HClO/Cl_2} + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[HClO]^2}{[Cl_2]} \right) - 0,059 \text{ pH}$$

Lorsque $\frac{[HClO]^2}{[Cl_2]} = \alpha = \text{cste}$, $E = E^0 + 0,03 \log \alpha - 0,059 \text{ pH} \Rightarrow$ Le potentiel E

est une fonction affine du pH, dont sa courbe représentative partage le plan E-pH en deux domaines (I) et (II). On note E_f l'équation cette droite frontière.



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

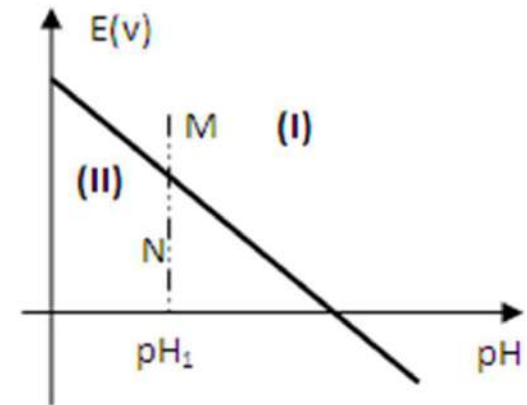
Pour un pH donné (pH₁ par exemple sur le diagramme)

► Dans le domaine (I) (point M), $E > E_f$

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2]} \right) - 0,059 \text{ pH}_1 > E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \alpha - 0,059 \text{ pH}_1$$

$$\log_{10} \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2]} \right) > \log_{10} \alpha \Rightarrow \frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2]} > \alpha$$

⇒ donc [HClO] a augmentée et [Cl₂] a diminuée par rapport à la frontière ⇒ (I) est le domaine de **prédominance de HClO_(aq)**

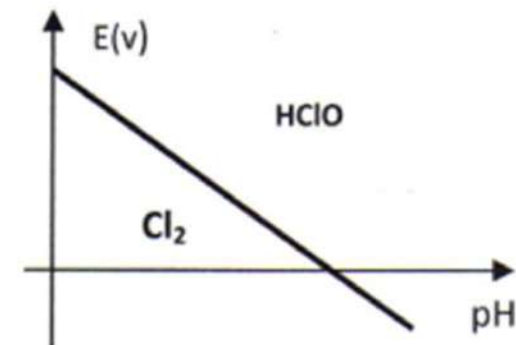


► Dans le domaine (II) (point N), $E < E_f$

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2]} \right) - 0,059 \text{ pH}_1 < E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \alpha - 0,059 \text{ pH}_1$$

$$\log_{10} \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2]} \right) < \log_{10} \alpha \Rightarrow \frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2]} < \alpha$$

⇒ donc [HClO] a diminuée et [Cl₂] a augmentée par rapport à la frontière ⇒ (II) est le domaine de **prédominance de Cl_{2(aq)}**

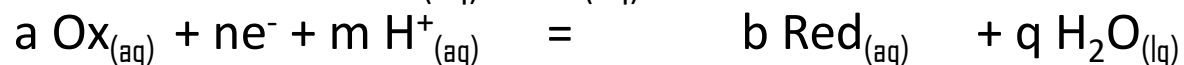




II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Conclusion :

Pour un couple $\text{Ox}_{(\text{aq})}/\text{Red}_{(\text{aq})}$, la demi-équation rédox s'écrit:



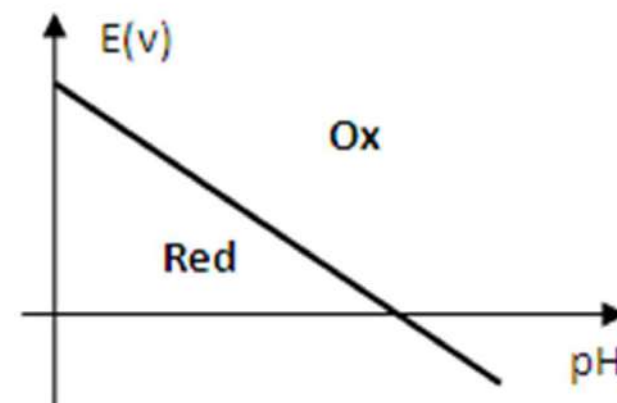
et son potentiel rédox à 25 °C est:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right) - \frac{0,059}{n} m \text{pH}$$

Lorsque les $[\text{Ox}]$ et $[\text{red}]$ sont fixées (arbitrairement), le potentiel E est une fonction affine du pH , qui sépare le plan $E\text{-pH}$ en deux domaines. On note E_f l'équation de cette droite frontière:

Si $E > E_f$: domaine de prédominance de Ox.

Si $E < E_f$: domaine de prédominance de Red.





II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Pourquoi spécifier prédominance ou existence ?

► Entre deux solutés (ions ou complexes), Ox et Red (ou Acide et Base) coexistent toujours, en proportions variables selon la valeur du potentiel à l'équilibre (ou du pH) : on parle de **domaine de prédominance**.

► Entre un soluté et une phase condensée pure (liquide ou solide), la présence de cette phase condensée est conditionnelle: cette phase est présente ou absente, selon que le produit de solubilité est atteint ou pas. La droite frontière délimite donc **un domaine d'existence** de l'espèce condensée: la frontière peut être horizontale (couple rédox) ou verticale (couple acide-base)

Remarque: Quand on parlera à la fois des domaines de prédominances (pour les espèces en solution) et des domaines d'existence (pour les espèces solides ou liquides), on utilisera le terme « domaine de stabilité ».



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

b. couple acide/base

La demi-équation d'un couple acide/base (AH/A⁻) s'écrit : $\text{AH}_{(\text{aq})} = \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$

L'expression de ΔG° en fonction de K_a est $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a$

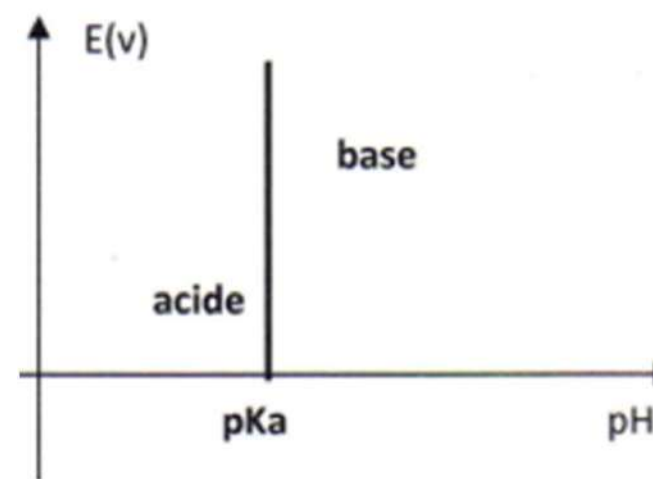
$$K_a = \frac{[\text{A}^{-}][\text{H}^{+}]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{base}][\text{H}^{+}]}{[\text{acide}]} \quad [\text{H}^{+}] = K_a \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log_{10} \left(\frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]} \right)$$

Dans le plan E-pH, la limite **de prédominance** des deux formes (acide et base) est la droite verticale d'équation $\text{pH} = \text{p}K_a$ (sur la frontière $[\text{base}] = [\text{acide}]$)

$\text{pH} < \text{p}K_a$ $[\text{base}] < [\text{acide}] \Rightarrow$ prédominance de l'acide

$\text{pH} > \text{p}K_a$ $[\text{base}] > [\text{acide}] \Rightarrow$ prédominance de la base



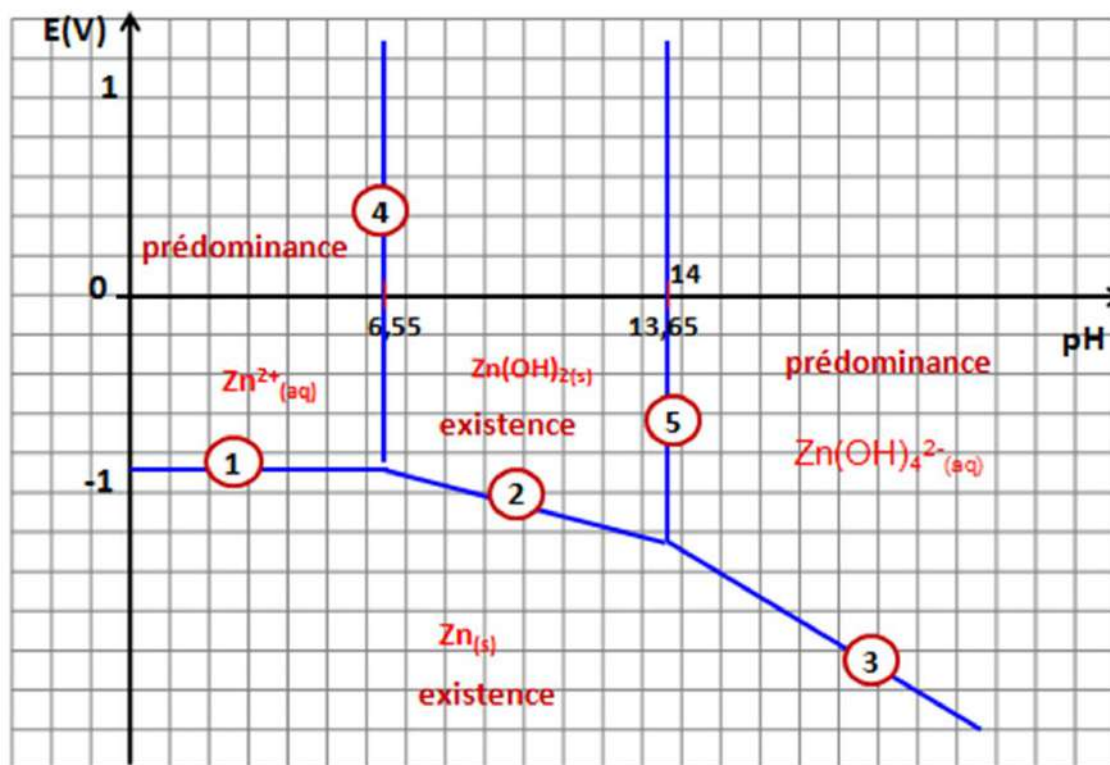


II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Application n°9 :

Identifier les couples Ox/Red et les couples acide/base qui figurent dans le diagramme E-pH du zinc.

Diagramme E-pH du zinc



Solution

Couples Ox/Red:

- ① $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$
- ② $Zn(OH)_{2(s)}/Zn_{(s)}$
- ③ $Zn(OH)_{4}^{2-}_{(aq)}/Zn_{(s)}$

Couples acide/base:

- ④ $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn(OH)_{2(s)}$
- ⑤ $Zn(OH)_{2(s)}/Zn(OH)_{4}^{2-}_{(aq)}$

NB: Une frontière verticale correspond à un couple acide/base.

Une frontière horizontale ou oblique correspond à un couple Ox/Red.

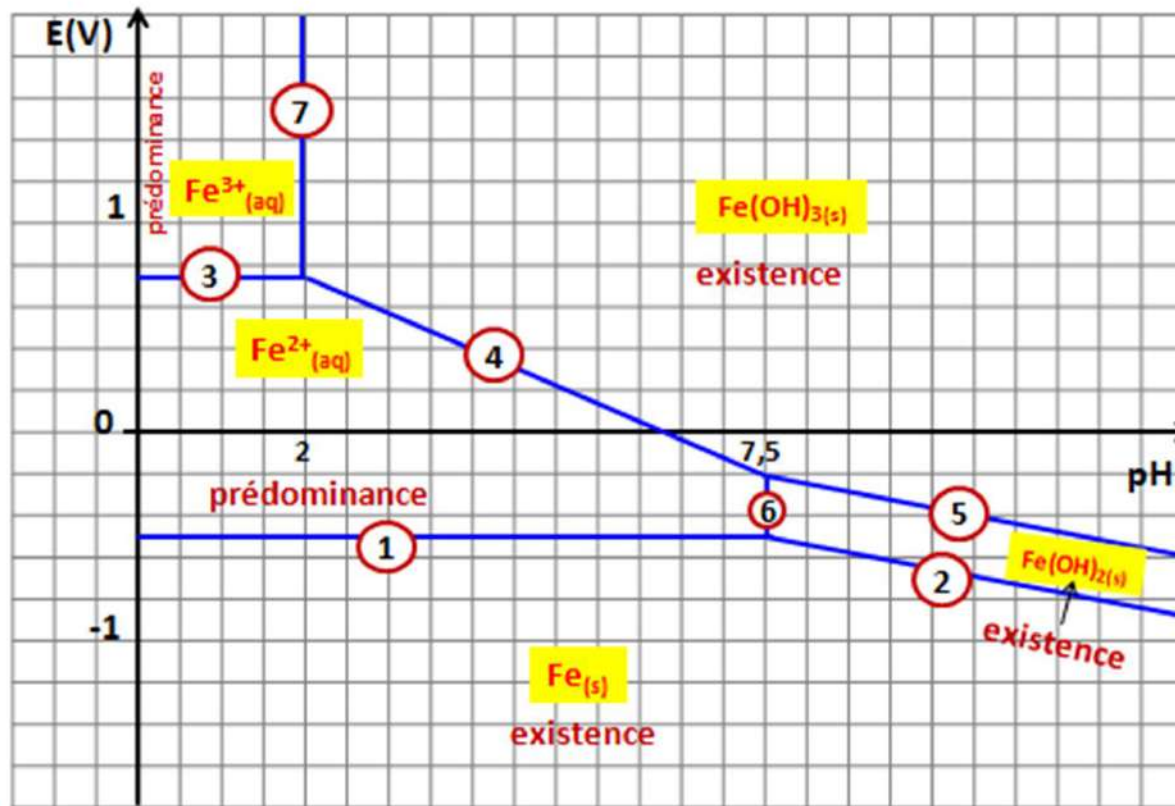


II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Application n°10:

Identifier les couples Ox/Red et les couples acide/base qui figurent dans le diagramme E-pH du fer.

Diagramme E-pH du fer



Solution

Couples Ox/Red:

- ① $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$
- ② $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$
- ③ $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
- ④ $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
- ⑤ $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

Couples acide/base:

- ⑥ $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
- ⑦ $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

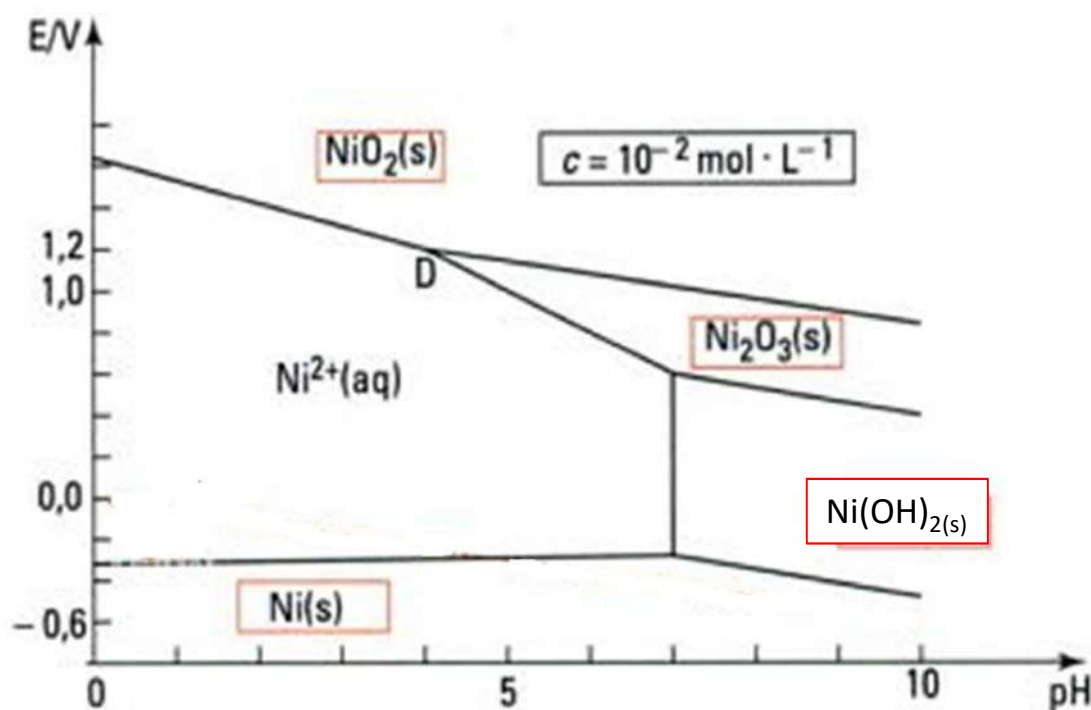
Rappel: Domaines de prédominance (pour les espèces dissoutes) (NB: Les gaz sont des espèces dissoutes, même si on ne le précise pas) -Domaines d'existence (pour les espèces solides ou liquides)



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Application n°11 :

1. Identifier les couples Ox/Red et les couples acide/base qui figurent dans le diagramme E-pH du Nickel.
2. Identifier les domaines de prédominance et les domaines d'existence.



Rappels:

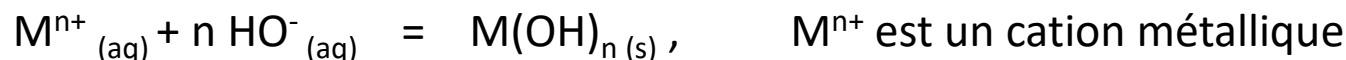
- Domaines de prédominance (pour les espèces dissoutes) (NB: Les gaz sont des espèces dissoutes, même si on ne le précise pas)
- Domaines d'existence (pour les espèces solides ou liquides)



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

c. Précipitation des hydroxydes métalliques

On considère la réaction de précipitation d'un l'hydroxyde métallique $M(OH)_{n(s)}$:



► $M(OH)_{n(s)}$ précipite si $Q \geq K_s$ avec: $Q = [HO^{-}]^n [M^{n+}]$; K_s est le produit de solubilité de $M(OH)_{n(s)}$: c'est la constante associée à l'équilibre de dissolution (ou de solubilisation) du précipité et non de sa formation.

Si la solution est saturée on peut écrire: $M(OH)_{n(s)} = M^{n+}_{(aq)} + n HO^{-}_{(aq)}$

avec $K_s = [HO^{-}]^n_{eq} [M^{n+}]_{eq}$.

Une solution est saturée si le solide est en équilibre avec les ions qui le constituent.

pH de début de précipitation de $M(OH)_{n(s)}$: $pH_0 = ?$

$$K_s = [HO^{-}]^n [M^{n+}] \quad \text{et} \quad K_e = [HO^{-}] [H^{+}] \Rightarrow [HO^{-}] = \frac{K_e}{[H^{+}]}$$

$$\text{Il vient que} \quad K_s = \left(\frac{K_e}{[H^{+}]} \right)^n [M^{n+}]$$

$$\log K_s = n \log K_e - n \log [H^{+}] + \log [M^{n+}]$$

$$pK_s = n pK_e - n pH - \log [M^{n+}]$$

$$n pH = n pK_e - pK_s - \log [M^{n+}] \Rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{n} (pK_s + \log [M^{n+}])$$

$$M(OH)_{n(s)} \text{ précipite si} \quad pH \geq pK_e - \frac{1}{n} (pK_s + \log [M^{n+}])$$



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

$$\text{pH}_0 = \text{pKe} - \frac{1}{n} (\text{pKs} + \log [M^{n+}])$$

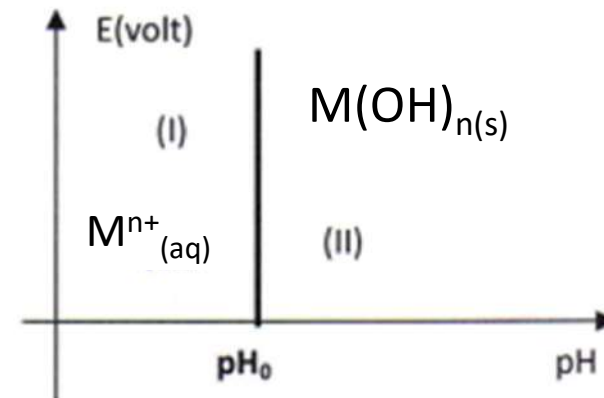
$$[M^{n+}] = C_0 \quad \text{pKe} = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{pH}_0 = 14 - \frac{1}{n} (\text{pKs} + \log C_0) \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

⇒ Cette valeur du pH est le pH de début de précipitation
 A $\text{pH} \geq \text{pH}_0$, on aura l'existence de la forme solide

(I) Domaine de predominance de $M^{n+}_{(aq)}$

(II) Domaine d'existence du précipité
 $M(\text{OH})_{n(s)}$





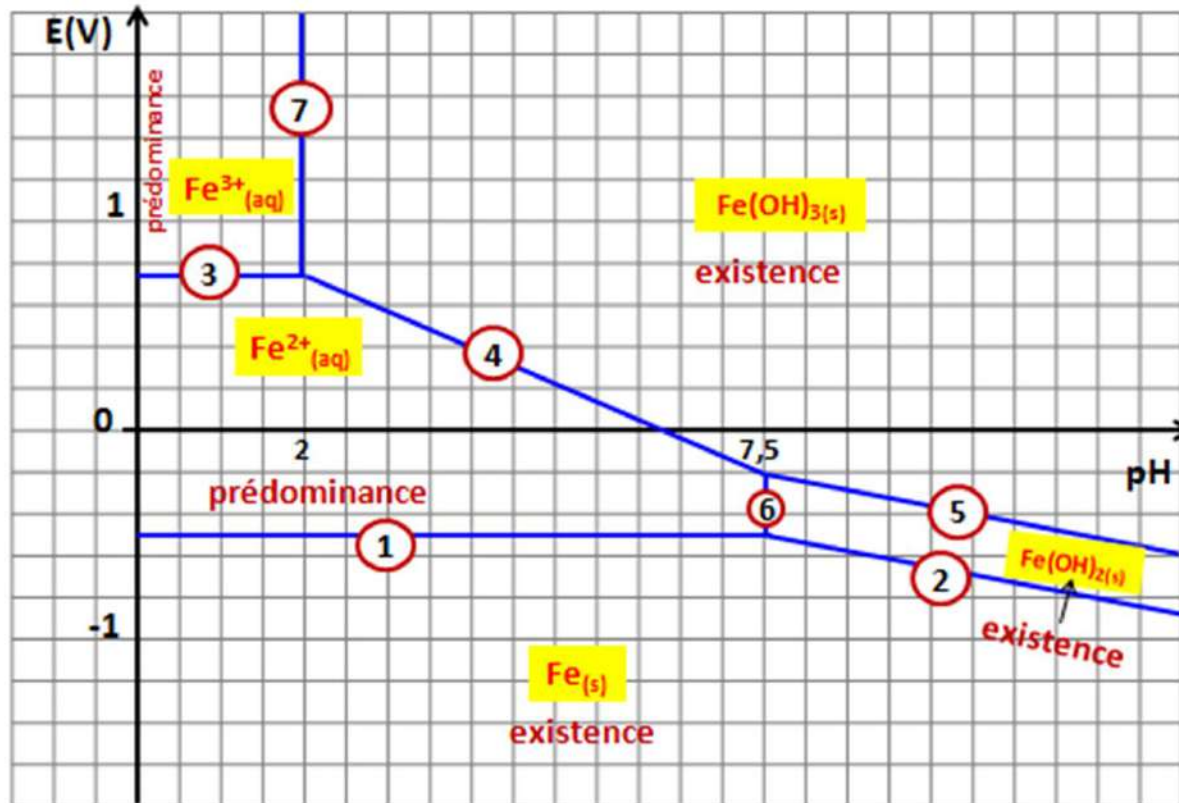
II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Application n°12 :

On présente ci-dessous le diagramme potentiel-pH du fer à 25°C. On a supposé qu'au niveau d'une frontière, toute espèce en solution avait une concentration égale à $C_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Déterminer ,à partir du diagramme, les pH de début de précipitation de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$
2. En déduire les valeurs des produits de solubilités de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$

Diagramme E-pH du fer





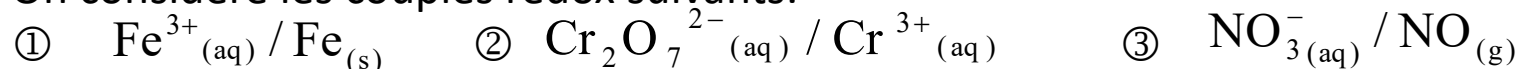
II. Généralités sur les diagrammes E-pH

3. Conventions de la frontière

- À la frontière entre deux solutés (aq), les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales entre elles ;
- La somme des concentrations en atomes des espèces dissoutes (ou solubles) est égale à la concentration de tracée $C_{\text{tracé}}$ (C_{tr}).
- La pression d'une espèce gazeuse est égale à $p^0=1\text{bar}$

Application n°13 :

On considère les couples redox suivants:



-Écrire l'équation bilan de la réaction chimique associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode de chaque couple redox

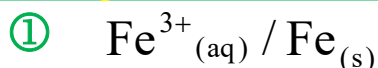
-Les conventions adoptées pour tracer les diagramme E-pH du fer, du chrome et de l'azote sont :

- À la frontière entre deux solutés (aq), les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales entre elles ;
- La somme des concentrations en atomes des espèces dissoutes (ou solubles) est égale à la concentration de tracée $C_{\text{tracé}}$ (C_{tr}).
- La pression d'une espèce gazeuse est égale à $p^0=1\text{bar}$

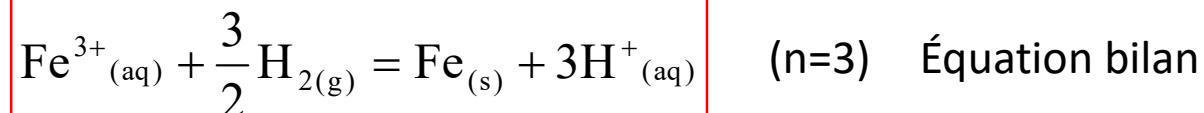
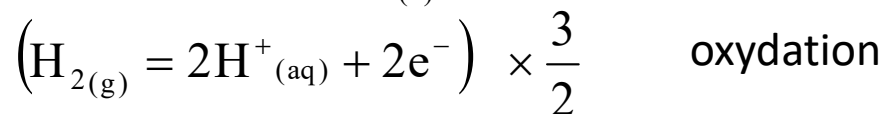
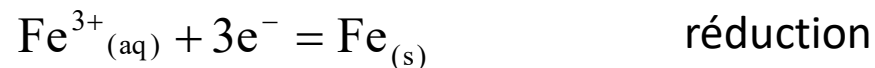
Exprimer le potentiel d'électrode de chaque couple redox en fonction de son potentiel redox standard, de C_{tr} et du pH.



II. Généralités sur les diagrammes E-pH



✦ Equation bilan de la réaction chimique associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode :



✦ Expression du potentiel d'électrode :

$$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} + \frac{0,06}{3} \log_{10} [\text{Fe}^{3+}]$$

A la frontière $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tr}}$

Car $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ est la seule espèce soluble
(Fe se trouve sous forme solide)

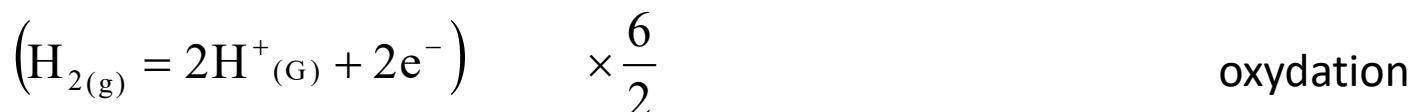
$$\boxed{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} + 0,02 \log_{10} C_{\text{tr}}}$$

NB: Le potentiel d'électrode $E_{\text{Ox/red}}$ d'un couple Ox/red est par définition la différence du potentiel algébrique en circuit ouvert aux bornes de la pile constitué de l'électrode étudiée et de l'électrode standard à hydrogène (ESH) prise, par convention, comme anode.

✦ **Equation bilan de la réaction chimique associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode :**

$$\text{Pt} | \text{H}_{2(\text{g})} (\text{p}=1\text{bar}) | \text{H}^+ (1\text{mol.L}^{-1}) || \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}{}_{(\text{aq})}, \text{Cr}^{3+}{}_{(\text{aq})} | \text{Pt}$$

gauche droite


$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log_{10} \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} - 0,14\text{pH} + 0,01 \log_{10} \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

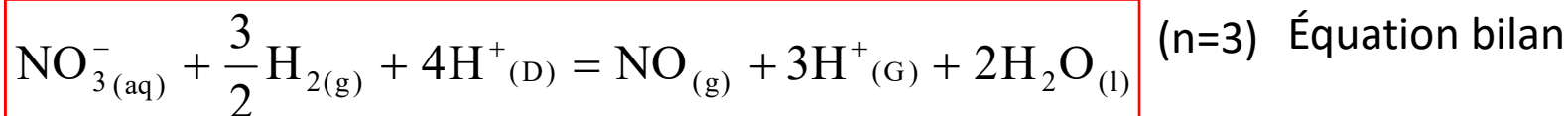
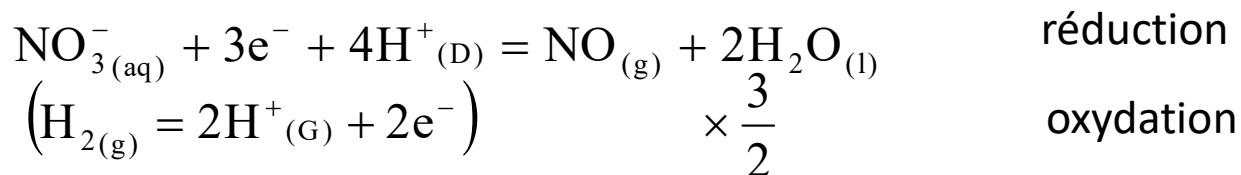
À la frontière entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ les concentrations en atomes « Cr » sous les deux formes Cr(VI) et Cr(III) sont égales entre elles ;

$$\begin{aligned} [\text{Cr(VI)}] &= [\text{Cr(III)}] = \frac{C_{\text{tr}}}{2} \Rightarrow 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_{\text{tr}}}{2} \\ \Rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &= \frac{C_{\text{tr}}}{4} \quad \text{et} \quad [\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_{\text{tr}}}{2} \end{aligned}$$

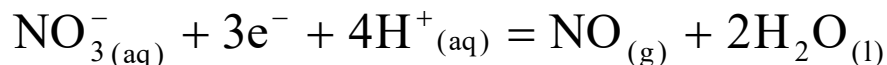
✦ **Equation bilan de la réaction chimique associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode :**

$$\text{Pt} | \text{H}_{2(\text{g})} (\text{p}=1\text{bar}) | \text{H}^+ (1\text{mol.L}^{-1}) || \text{NO}_3^- (\text{aq}), \text{NO}_{2(\text{g})} | \text{Pt}$$

gauche droite



✦ **Expression du potentiel d'électrode :**



$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^{\circ} + 0,02 \log_{10} \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{p_{\text{NO}}}$$

A la frontière $[\text{NO}_3^-]=C_{tr}$ et $p_{\text{NO}}=1\text{bar}$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 - 0,08 \text{ pH} + 0,02 \log_{10} C_{\text{tr}}$$



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

4. Phénomène de dismutation.

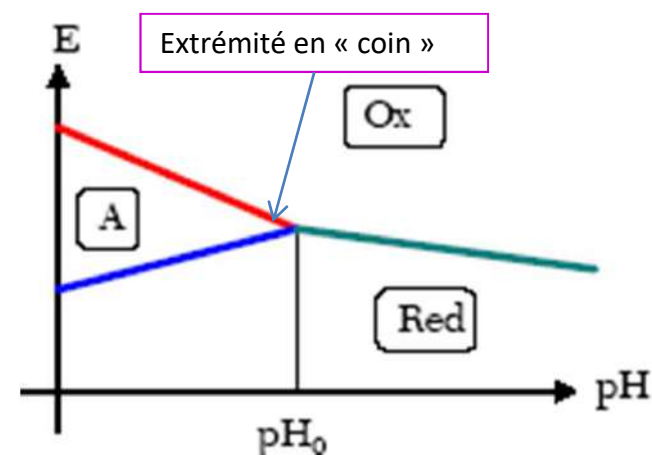
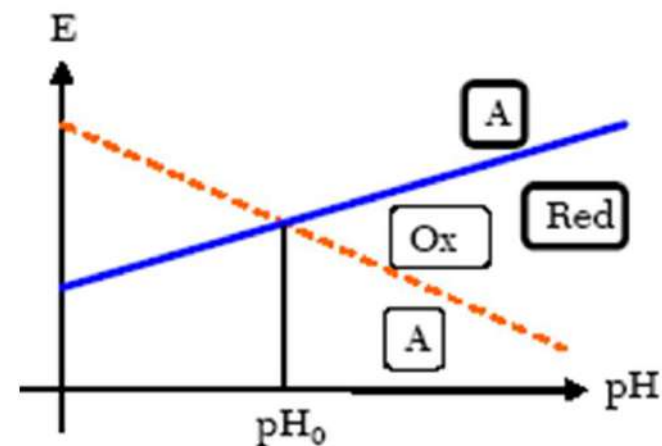
Soit une espèce A jouant le rôle de réducteur dans le couple Ox/A et d'oxydant dans le couple A/Red. Considérons un diagramme potentiel-pH ayant l'allure ci-contre:

Pour $\text{pH} > \text{pH}_0$,

A est incompatible avec elle-même, elle réagit donc selon la réaction: $2 A \rightarrow \text{Ox} + \text{Red}$. On dit que **A se dismute**.

La **dismutation** est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une même espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant le plus fort et de réducteur le plus fort. Elle correspond à la transformation d'une espèce de degré d'oxydation donné en deux espèces de degrés d'oxydation plus et moins grands.

Ainsi dans ce diagramme potentiel-pH, A ne peut plus figurer pour $\text{pH} > \text{pH}_0$: Ox et Red ont alors une frontière commune, qu'il faut déterminer. Le diagramme prend l'allure représentée ci-contre.



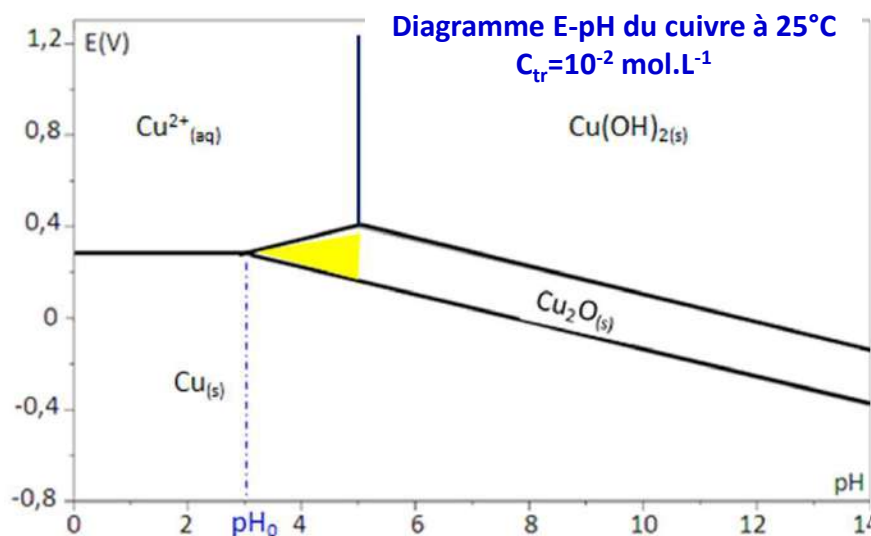


II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Visualisation de la dismutation sur un diagramme E-pH

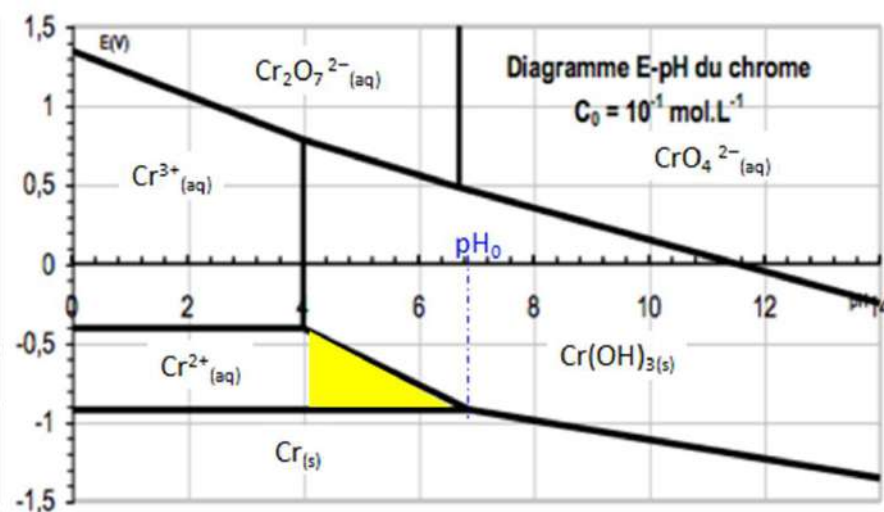
Astuce : Dès qu'un domaine de stabilité présente une extrémité « en coin », cela signifie que l'espèce se dismute au-delà de ce coin (c'est-à-dire l'espèce est instable au-delà du coin).

Exemples:



Le domaine de stabilité de $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ présente une extrémité « en coin », cela signifie que l'espèce se dismute au-delà de ce coin. L'espèce est instable au-delà du coin.

pour $\text{pH} < \text{pH}_0$, Cu_2O se dismute en Cu^{2+} et Cu



Le domaine de stabilité de $\text{Cr}^{2+}_{(aq)}$ présente une extrémité « en coin », cela signifie que l'espèce se dismute au-delà de ce coin. L'espèce est instable au-delà du coin.

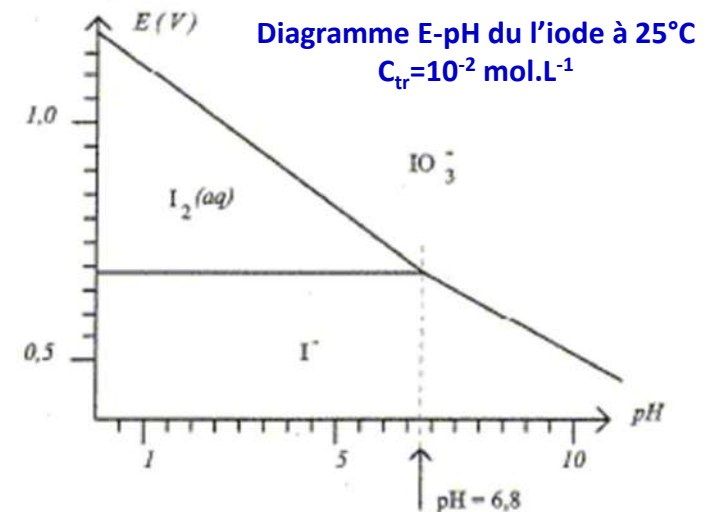
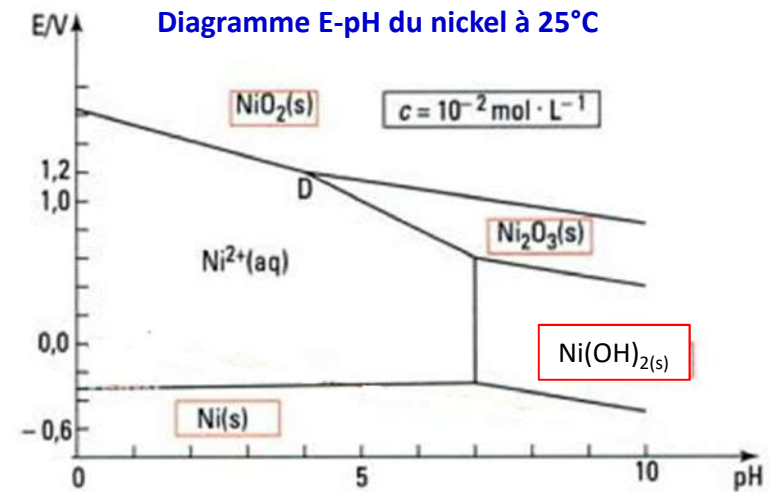
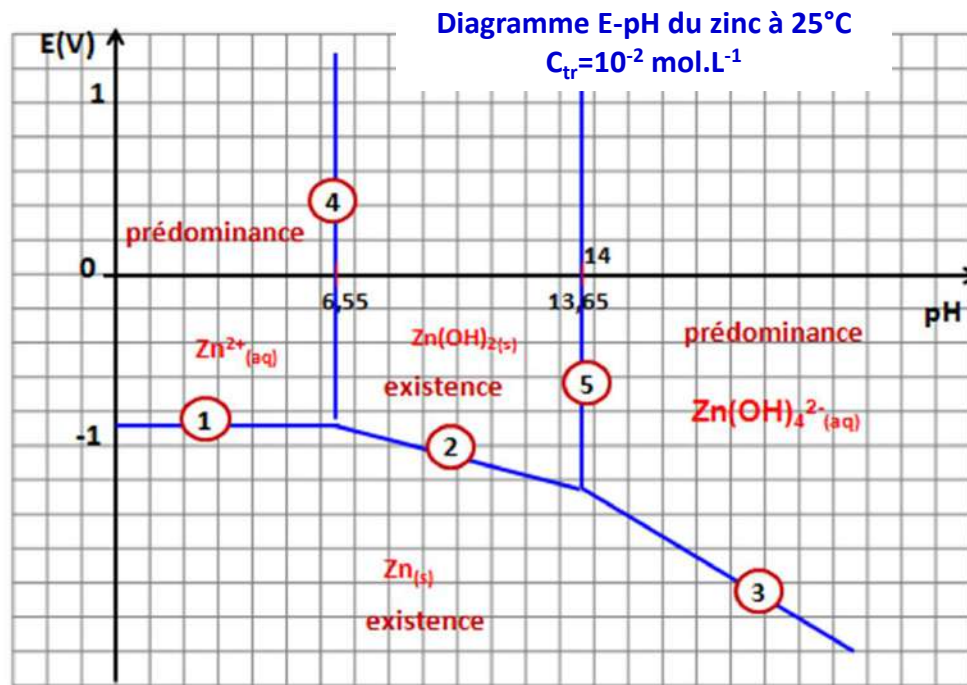
pour $\text{pH} > \text{pH}_0$, Cr^{2+} se dismute en Cr(OH)_3 et Cr



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Application n°14 :

- Définir la réaction de dismutation
- Parmi les diagrammes E-pH suivants, lesquels présentent un phénomène de dismutation?
 - Quelle est l'espèce qui se dismute dans chaque cas?
 - Ecrire les équations des différentes réactions dismutation en précisant les domaines du pH.



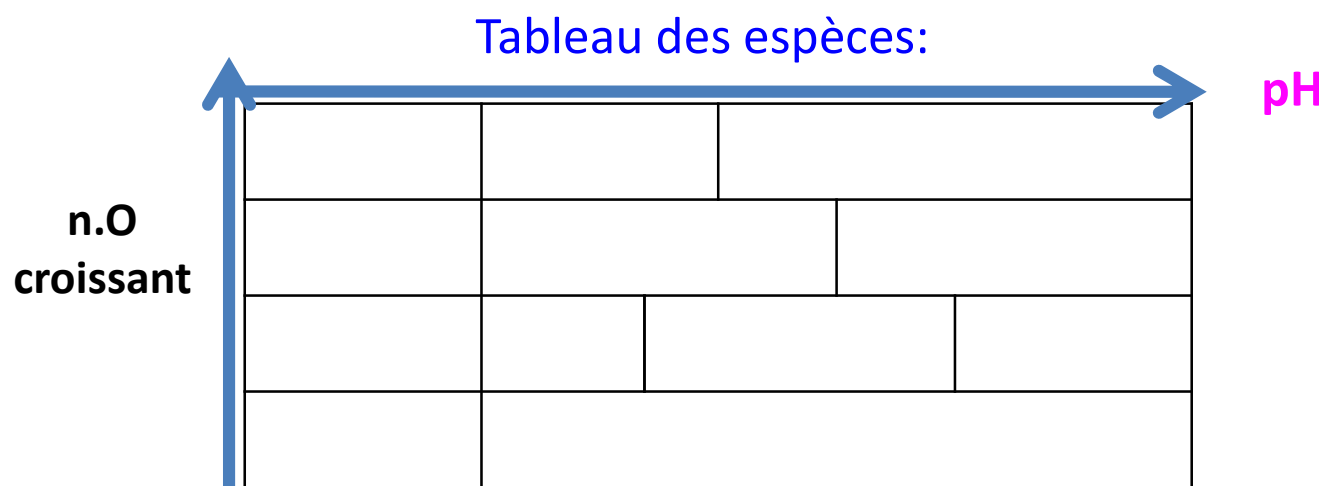


II. Généralités sur les diagrammes E-pH

5. Indexation d'un diagramme E-pH

Pour indexer correctement un diagramme E-pH, on peut suivre les étapes suivantes:

- Identifier les espèces mises en jeu, et déterminer le nombre d'oxydation de l'élément étudié dans chacune d'entre elles.
- Tracer **un diagramme de situation** (ou tableau des espèces), qui est une ébauche du diagramme potentiel-pH. On classe les différentes espèces par nombre d'oxydation croissante du bas en haut. Les espèces au même n.o seront classés par basicité croissante (pH croissant) .



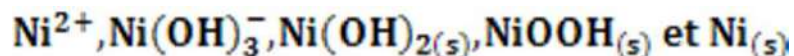
- En se basant sur le diagramme de situation, attribuer les domaines de stabilité des différentes espèces



II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Exemple:

Le diagramme potentiel-pH simplifié du Nickel (à 298 K) est présenté ci-contre. Il a été tracé en ne considérant que les espèces suivantes :



Attribuer à chaque espèce le domaine qui lui convient en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

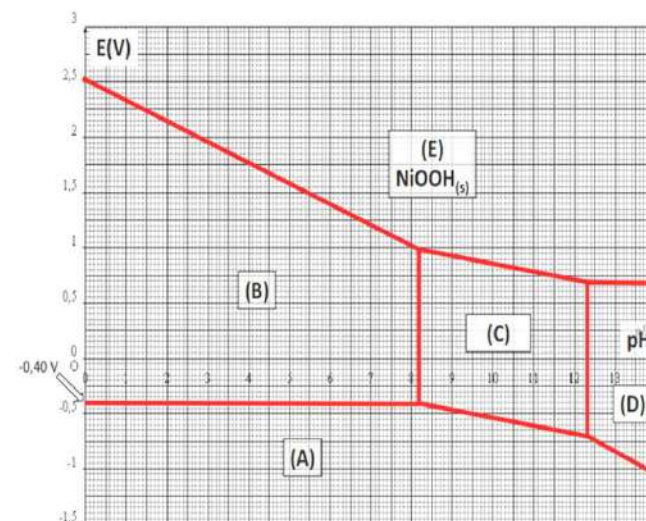
Solution

Espèce chimique	Ni^{2+}	$\text{Ni}_{(s)}$	$\text{NiOOH}_{(s)}$	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$
n.o. du nickel	+II	0	+III	+III	+II

Tableau des espèces:

+III	$\text{NiOOH}_{(s)}$		
+II	Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$
0	$\text{Ni}_{(s)}$		

Espèce chimique	Ni^{2+}	$\text{Ni}_{(s)}$	$\text{NiOOH}_{(s)}$	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$
Domaine	B	A	E	D	C
	Prédominance	existence	existence	Prédominance	existence





II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Application n°15 :

1. On présente sur la figure 1 le diagramme E-pH du cuivre à 25°C.

Attribuer chacun des domaines à l'une des espèces suivantes : $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

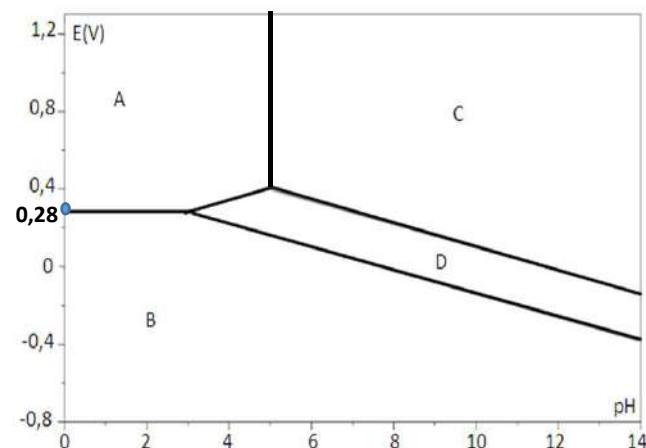


Figure 1- diagramme E-pH du cuivre

2. Un diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain est représenté sur la figure 2. Les espèces prises en compte sont $\text{Sn}_{(s)}$, $\text{SnO}_{2(s)}$, $\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{HSnO}_2^{-}_{(aq)}$, $\text{SnO}_3^{2-}_{(aq)}$ et $\text{Sn}^{4+}_{(aq)}$. Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité

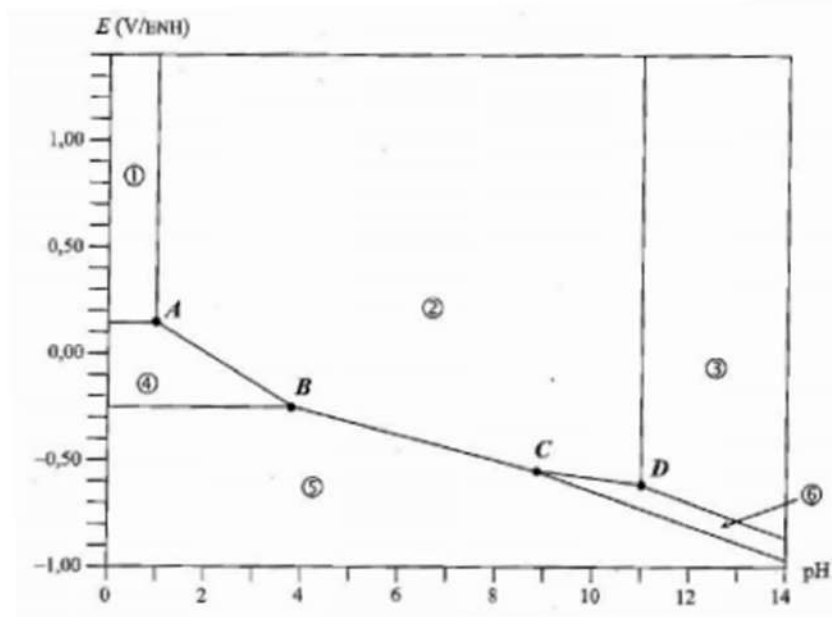


Figure 2 – Diagramme E-pH de l'étain.



6. Zone d'immunité-Zone de corrosion-Zone de passivation

Le diagramme potentiel-pH d'un élément métallique fait en général apparaître trois domaines:

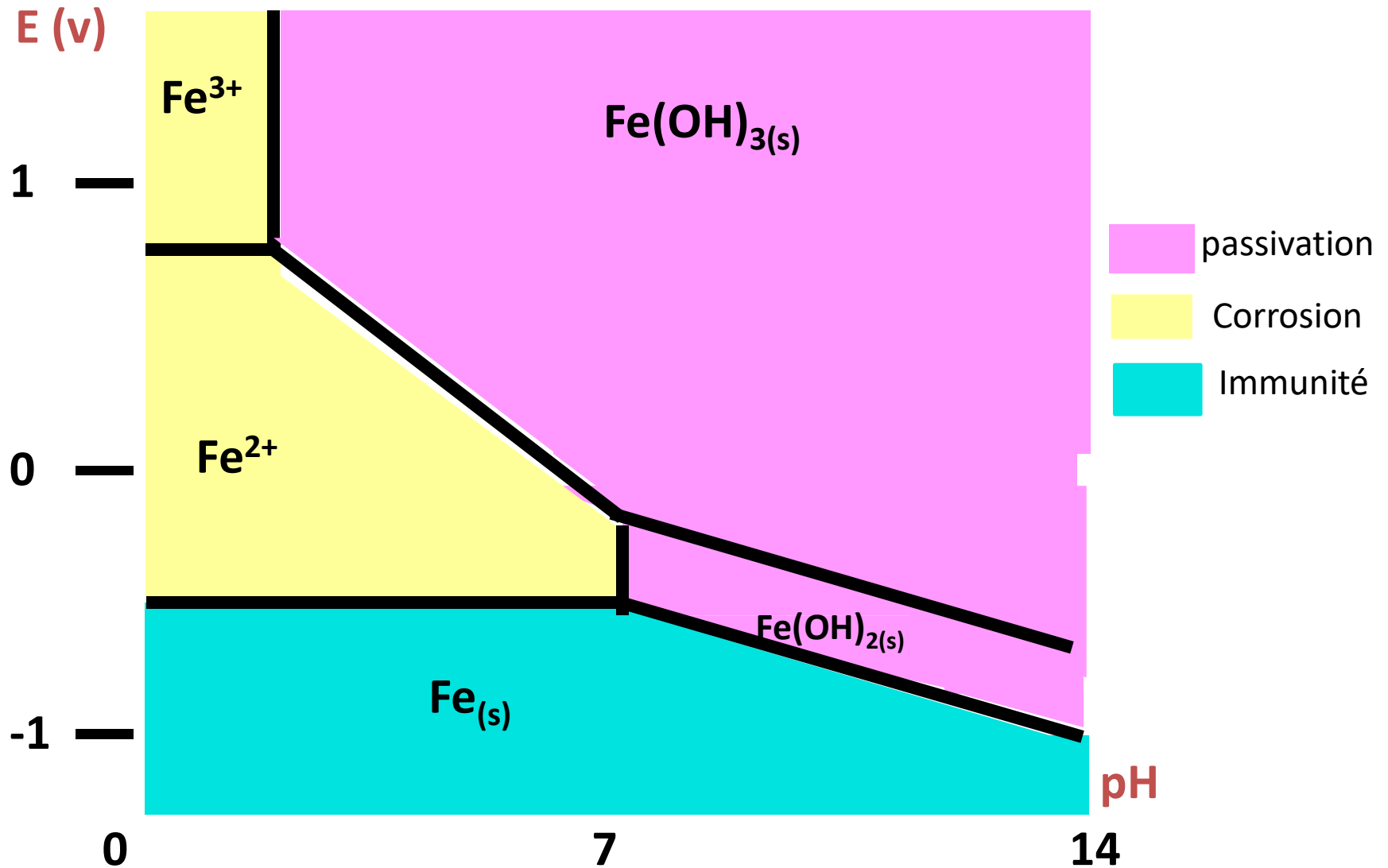
a: zone d'immunité: c'est la zone de stabilité thermodynamique du métal.

b: zone de corrosion: c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.

c: zone de passivation: c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.



Diagramme E-pH du fer





II. Généralités sur les diagrammes E-pH

Application n°16:

Un diagramme potentiel-pH simplifié du baryum est représenté sur la figure ci-contre. Les espèces prises en compte sont $\text{Ba}_{(\text{sd})}$, Ba^{2+} , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{sd})}$ et $\text{BaO}_{2(\text{sd})}$

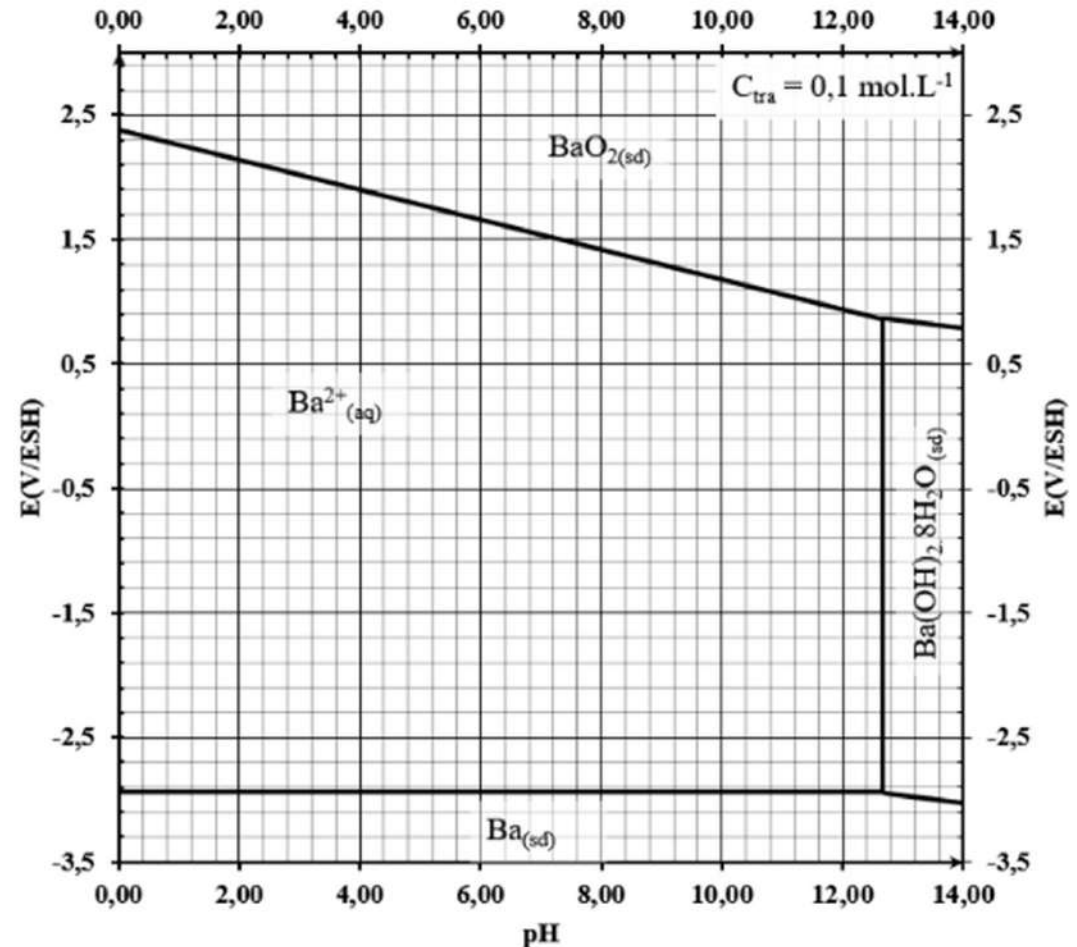
Identifier les zones d'immunité, de passivation et de corrosion du baryum.

Solution:

Zone de passivation : domaines de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{sd})}$ et $\text{BaO}_{2(\text{sd})}$

Zone d'immunité: domaine de $\text{Ba}_{(\text{sd})}$

Zone de corrosion: domaine de Ba^{2+}



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

A. Diagramme E-pH de l'eau

Données à 298K et à pH=0 : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V} / \text{ESH}$ et $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V} / \text{ESH}$

Pression standard: $p^\circ = 1 \text{ bar}$

Concentration standard: $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

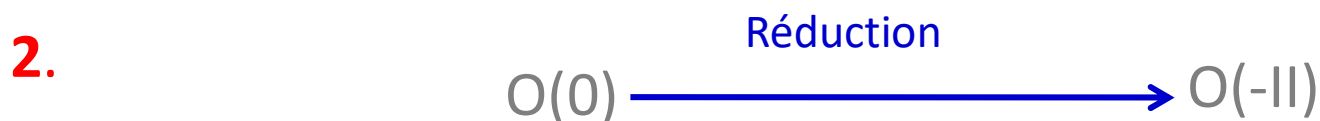
Convention de tracé du diagramme : $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de l'eau.
2. Identifier les deux couples redox mis en jeu dans cette réaction.
3. Etablir les expressions des potentiels d'électrodes pour ces deux couples redox en fonction du pH.
4. Tracer le diagramme E-pH de l'eau.
5. Préciser sur le diagramme obtenu le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Solution

1. Equation bilan de la réaction de synthèse de l'eau:



Les deux couples redox sont: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

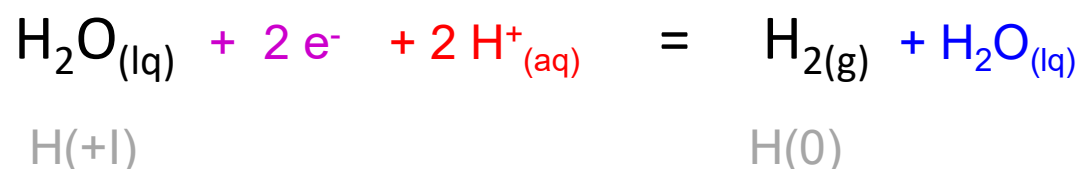
► L'eau est oxydante par l'élément **Hydrogène** dans le couple $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$

► L'eau est réductrice par l'élément **Oxygène** dans le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

3. Couple ①: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$

La demi-équation redox s'écrit:



ou simplement



⇒ Le couple $\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ peut s'écrire aussi $\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$

D'après l'équation de NERNST:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \right) = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^0} \right)^2}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}} \right)$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad \text{avec } E_1^0 = E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 = 0\text{V} / \text{ESH}$$

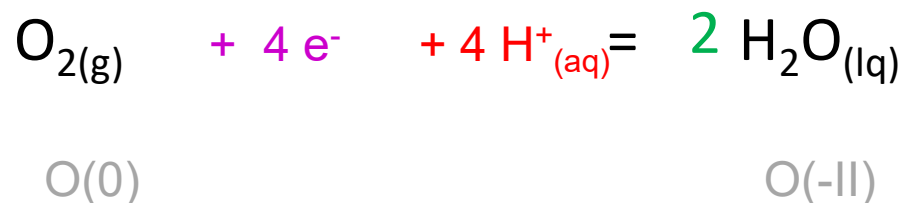
sur la frontière: $p_{\text{H}_2} = 1\text{bar}$ (par convention)

soit $E_1 = -0,06\text{pH}$ (volt / ESH)

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Couple②: $O_{2(g)}/H_2O_{(lq)}$

La demi-équation redox s'écrit:



D'après la relation de NERNST:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \log_{10} ([H^+]^4 \times p_{O_2})$$

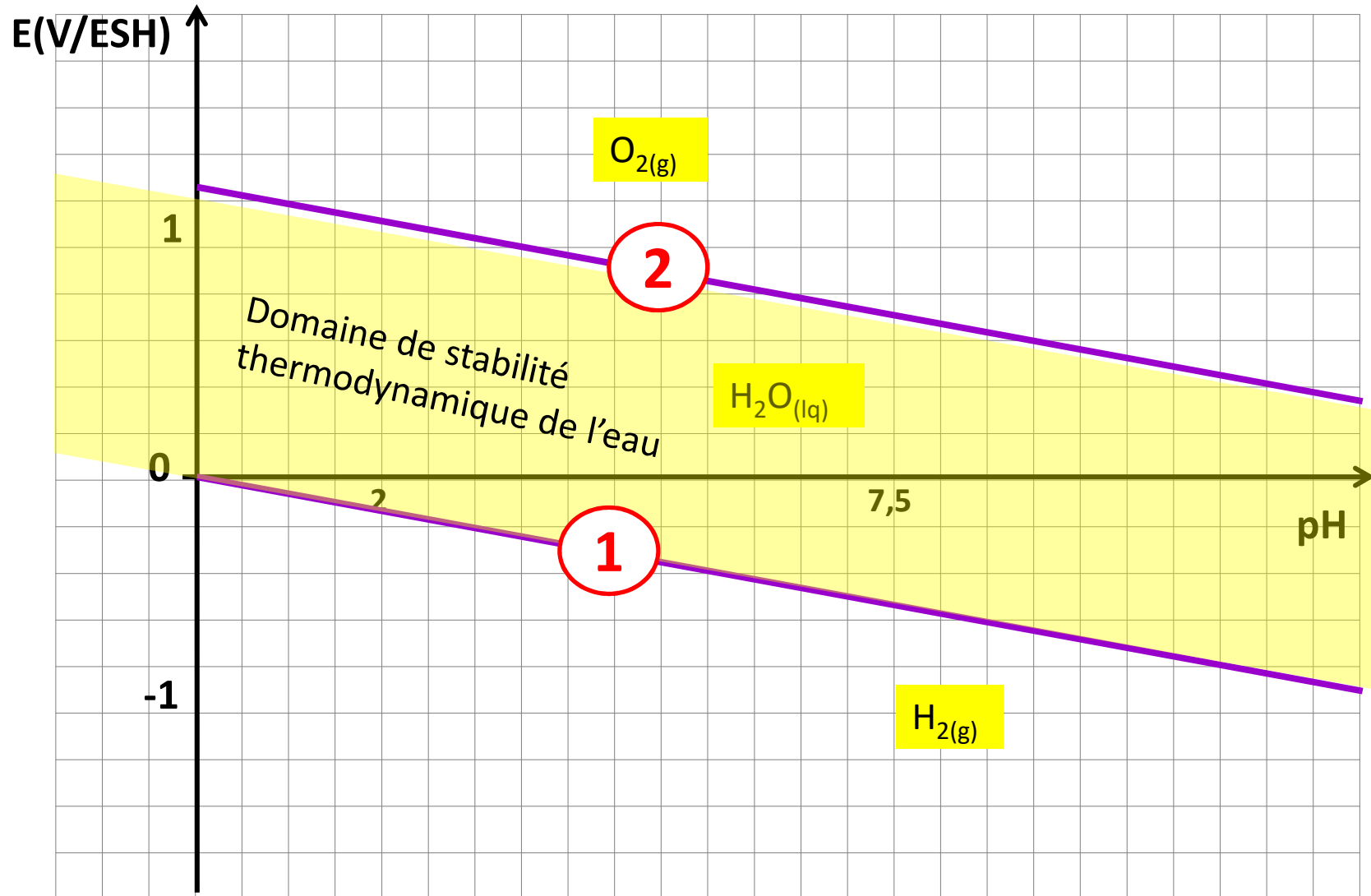
avec $E_2^0 = E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23V / ESH$

sur la frontière: $p_{O_2}=1bar$ (par convention)

soit $E_2 = 1,23 - 0,06pH$ (volt / ESH)

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

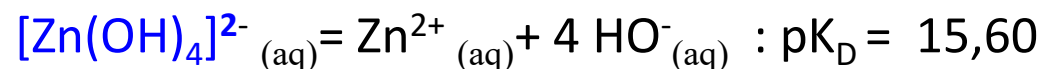
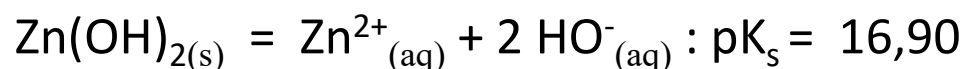
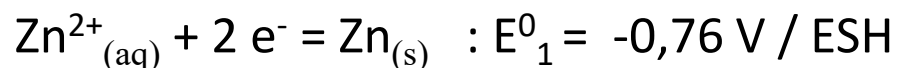
4 et 5.



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

B. Diagramme E-pH du Zinc

Données thermodynamiques à 25 °C :



Concentration de tracé : $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Produit ionique de l'eau: $K_e = 10^{-14}$

Concentration de tracée:
c'est la concentration totale en élément Zn soluble (dissous) sur chaque frontière.

Les conventions adoptées pour tracer le diagramme E-pH du zinc sont :

- La concentration totale en élément Zn dissous est égale à la concentration de tracé
- A la frontière séparant deux domaines de deux espèces solubles, les concentrations atomiques en élément Zn sont égales.

1. Tracer le diagramme E-pH du Zinc à 25 °C en milieu acide pour les espèces suivantes: $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$
2. Discuter la stabilité des différentes espèces du Zinc dans l'eau

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

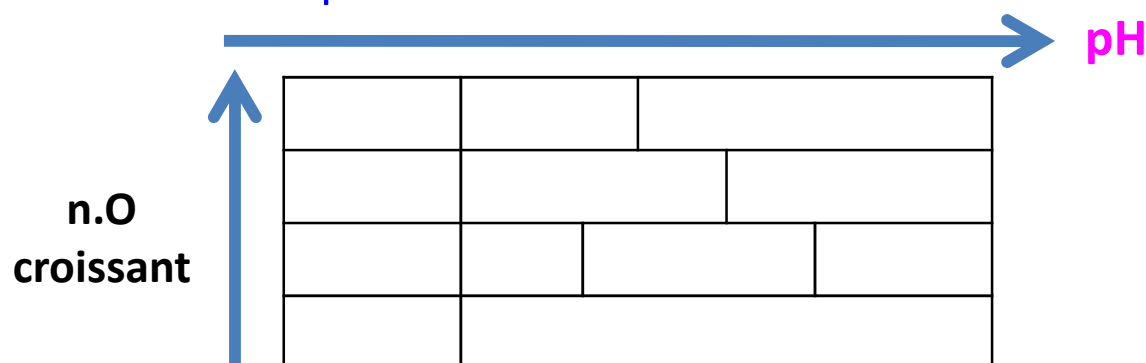
Construction du diagramme E-pH d'un élément X: les étapes à suivre...

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphique représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse). Il fait donc figurer des **domaines d'existence ou de prédominance** de ces espèces, séparés les uns des autres par **des frontières verticales, obliques ou horizontales**.

1^{ère} étape: Identifier les espèces mises en jeu, et déterminer le nombre d'oxydation de l'élément dans chacune d'entre elles.

2^{ème} étape : Tracer un **diagramme de situation** (ou tableau des espèces), qui est une ébauche du diagramme potentiel-pH. On classe les différentes espèces par nombre d'oxydation croissante du bas en haut. Les espèces au même n.o seront classés par basicité croissante (pH croissant) .

Tableau des espèces:



The diagram shows a table with 4 rows and 4 columns. To the left of the table is a vertical blue arrow pointing upwards, labeled 'n.O croissant'. Above the table is a horizontal blue arrow pointing to the right, labeled 'pH'.

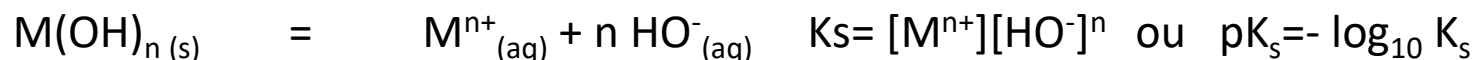
► Numéroté les frontières des différents couples Ox/Red dans l'ordre

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

3^{ème} étape : Examiner les équilibres de solubilités (complexation, précipitation, réactions acido-basique). **Déterminer les valeurs des pH limitant les domaines d'existence et/ou de prédominance.** Utiliser pour cela les constantes d'équilibre correspondantes

- K_a pour les équilibres acido-basiques : $K_a = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$ ou $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$

- K_s pour les équilibres de précipitation des hydroxydes métalliques :



- K_D pour les équilibres de dissociation des complexes métalliques dans l'eau:



4^{ème} étape : Examiner les équilibres d'oxydoréductions un à un pour établir les équations des différentes frontières. Pour chaque couple oxydant-réducteur, on suit la méthode suivante :

- annoncer le couple oxydant/réducteur étudié
- écrire de la demi-équation de réduction associée au couple
- écrire de l'équation de Nernst pour le couple étudié
- appliquer les principales conventions fixant la concentration des différentes substances intervenant dans l'équation de Nernst.
- Exprimer E en fonction du pH

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

5^{ème} étape : Représentation du diagramme E-pH.

Remarque:

Les droites d'un diagramme potentiel-pH se raccordent **continûment**.

Ce résultat peut rendre plus rapide le tracé du diagramme, mais cette méthode ne permet pas de remarquer les éventuelles erreurs se produisant lors d'un calcul. En revanche, si la méthode de continuité n'a pas été employée, l'erreur se dévoilera facilement car le diagramme ne sera pas continu.

1. Construction du diagramme E-pH du zinc

1^{ère} étape:

Espèce chimique	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(aq)}$
n.o. du zinc	0	+II	+II	+II

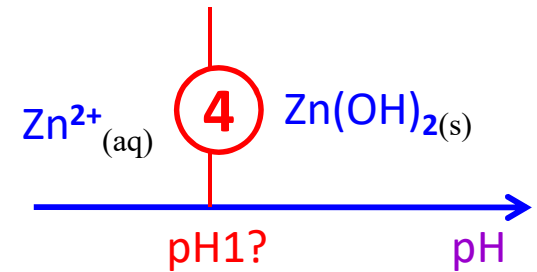
2^{ème} étape : Tableau des espèces (ou diagramme de situation)

		pH1=?		pH2=?	
+II	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	4	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$	5	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(aq)}$
	1		2		3
0			$\text{Zn}_{(s)}$		

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

3^{ème} étape :

pH1: C'est le pH de début de précipitation de $Zn(OH)_{2(s)}$



Réaction de dissolution (ou de solubilisation) de $Zn(OH)_{2(s)}$: $Zn(OH)_{2(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 HO^{-}_{(aq)}$

Ks: produit de solubilité de $Zn(OH)_{2(s)}$

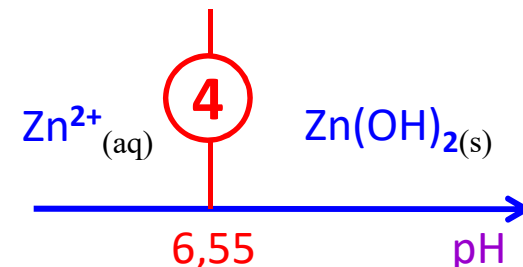
$$K_s = [Zn^{2+}][HO^{-}]^2$$

or $[HO^{-}] = \frac{K_e}{[H^{+}]} = K_e 10^{pH1}$ et $[Zn^{2+}] = C_0$ car Zn^{2+} est la seule espèce soluble sur la frontière ④

$$K_s = C_0 K_e^2 10^{2pH1}$$

$$\log_{10} K_s = \log_{10} C_0 + 2 \log_{10} K_e + 2 pH1$$

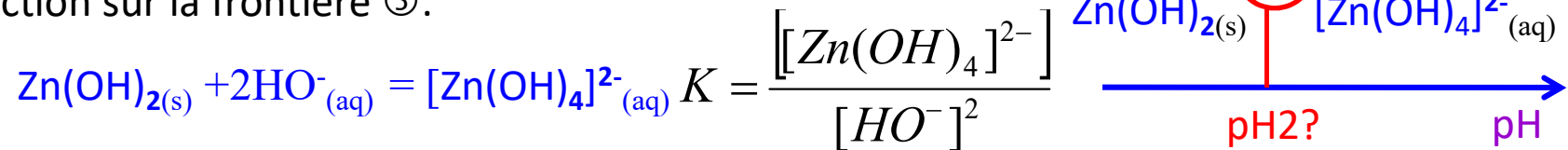
$$\text{donc } pH1 = pK_e - 1/2 (\log_{10} C_0 + pK_s)$$



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

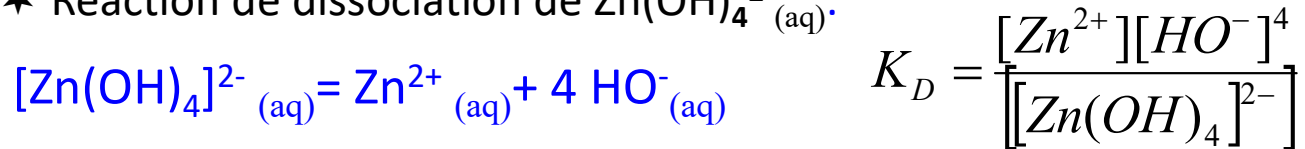
pH2: C'est le pH de formation de $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$

Réaction sur la frontière ⑤:



La constante d'équilibre K peut être déterminée à partir des constantes d'équilibres des deux réaction suivantes:

★ Réaction de dissociation de $Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$:



★ Réaction de dissolution (ou de solubilisation) de $Zn(OH)_{2(s)}$:



$$\Rightarrow \frac{K_S}{K_D} = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[HO^-]^2} = K$$

$$\text{or } [HO^-] = \frac{K_e}{[H^+]} = K_e 10^{pH2}$$

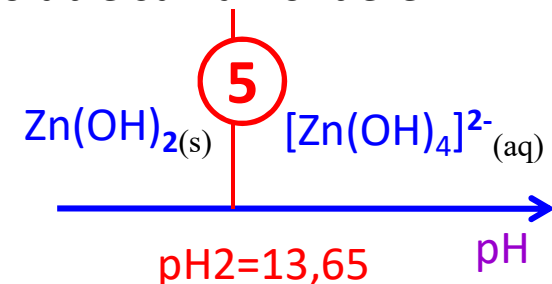
et $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)} = C_0$ car $Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$ est la seule espèce soluble sur la frontière ⑤

$$\text{donc } \frac{K_S}{K_D} = \frac{C_0}{K_e^2 10^{2pH2}}$$

$$\log_{10} K_S - \log_{10} K_D = \log_{10} C_0 - 2 \log_{10} K_e - 2 pH2$$

$$\text{donc } pH2 = pK_e - 1/2 (pK_D - \log_{10} C_0 - pK_S)$$

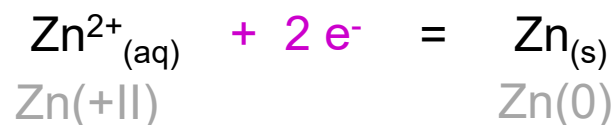
$$\text{AN: } pH2 = 13,65$$



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

4^{ème} étape

Frontière ①: $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$; $0 \leq \text{pH} \leq 6,55$



D'après la loi de NERNST:

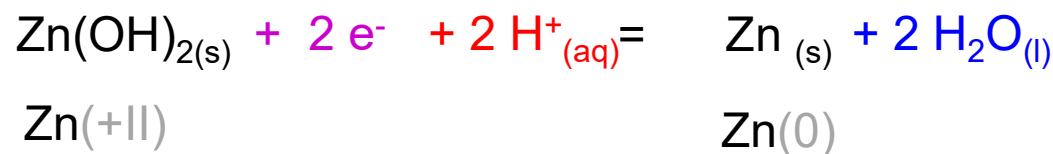
$$E(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]$$

or $E^0(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$ et $[\text{Zn}^{2+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ car Zn^{2+} est la seule espèce soluble sur la frontière ①

$$E(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,82 \text{ V / ESH}$$

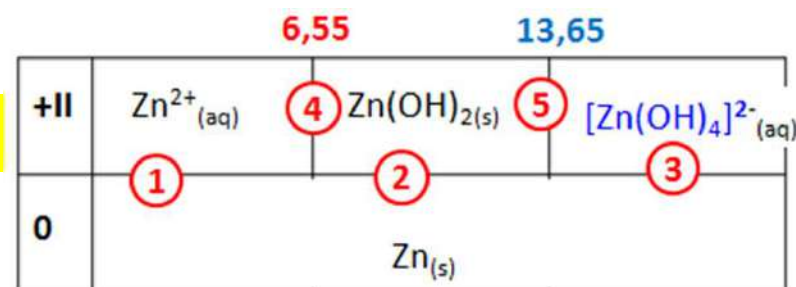
Frontière horizontale

Frontière ②: $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$; $6,55 \leq \text{pH} \leq 13,65$



$$E(\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log_{10} ([\text{H}^+]^2)$$

$$E(\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) - 0,06 \text{pH}$$



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

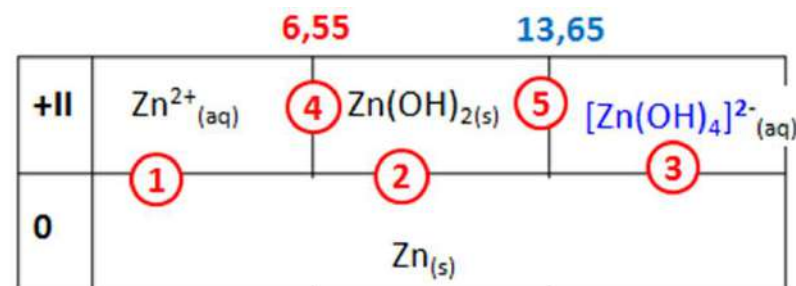
Pour trouver $E^0(\text{Zn(OH)}_{2(s)} / \text{Zn}_{(s)})$, on utilise la continuité du potentiel à pH=6,55:

$$E(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}) = E(\text{Zn(OH)}_{2(s)} / \text{Zn}_{(s)})$$

$$-0,82 = E^0(\text{Zn(OH)}_{2(s)} / \text{Zn}_{(s)}) - 0,06 \times 6,55$$

$$E^0(\text{Zn(OH)}_{2(s)} / \text{Zn}_{(s)}) = -0,427\text{V} / \text{ESH}$$

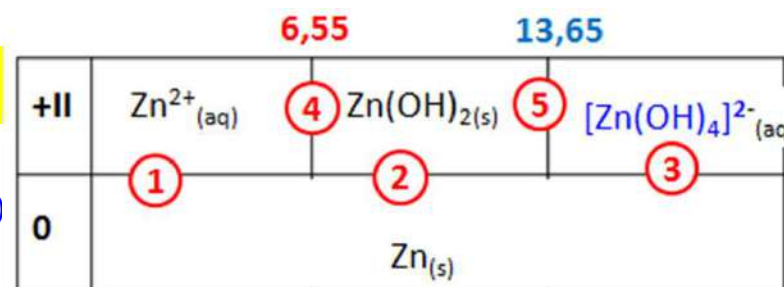
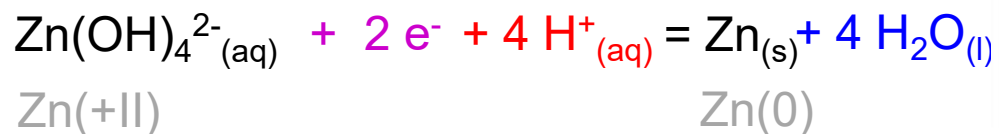
$$E(\text{Zn(OH)}_{2(s)} / \text{Zn}_{(s)}) = -0,427 - 0,06\text{pH} \text{ (volt/ESH)}$$



Segment de droite
décroissant

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Frontière ③: $\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}$; $\text{pH} \geq 13,65$



$$E(\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left([\text{H}^+]^4 [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \right)$$

$$E(\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}) - 0,12\text{pH} + 0,03 \log_{10} [\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})]$$

$$E(\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}) = a - 0,12\text{pH} \quad \text{a est une constante à déterminer}$$

Valeur de **a**? Pour déterminer la constante **a** on utilise la continuité du potentiel à $\text{pH}=13,65$:

à $\text{pH}=13,65$

$$E(\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}) = E(\text{Zn(OH)}_2(\text{s}) / \text{Zn}_{(\text{s})})$$

$$a - 0,12 \times 13,65 = -0,427 - 0,06 \times 13,65$$

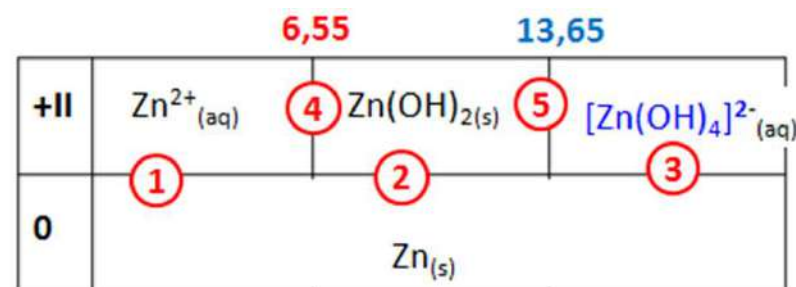
$$a = 0,392\text{V}$$

$$E(\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(\text{s})}) = 0,392 - 0,12\text{pH} \quad (\text{volt} / \text{ESH})$$

Segment de droite
décroissant

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

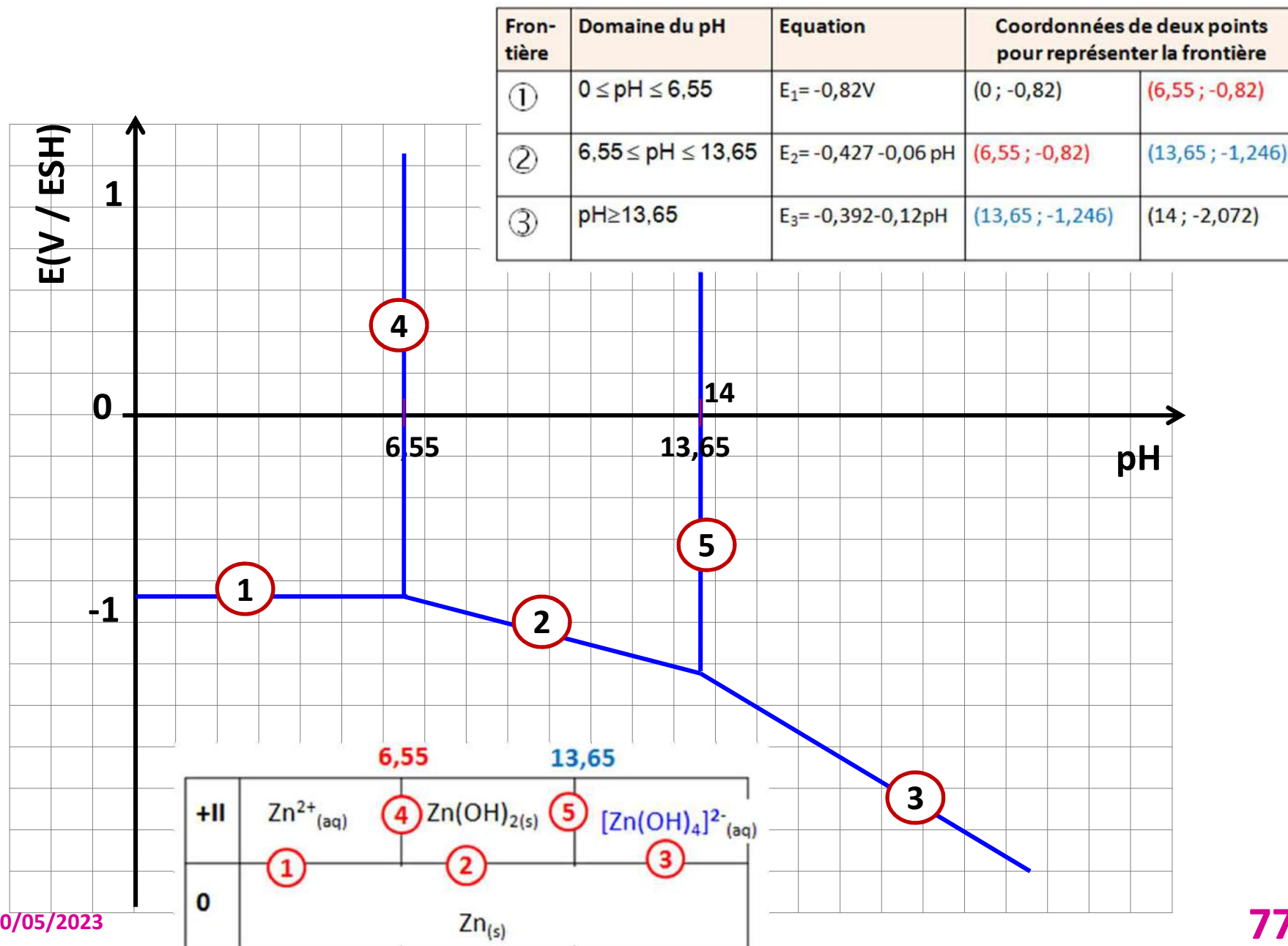
5^{ème} étape: Représentation du diagramme



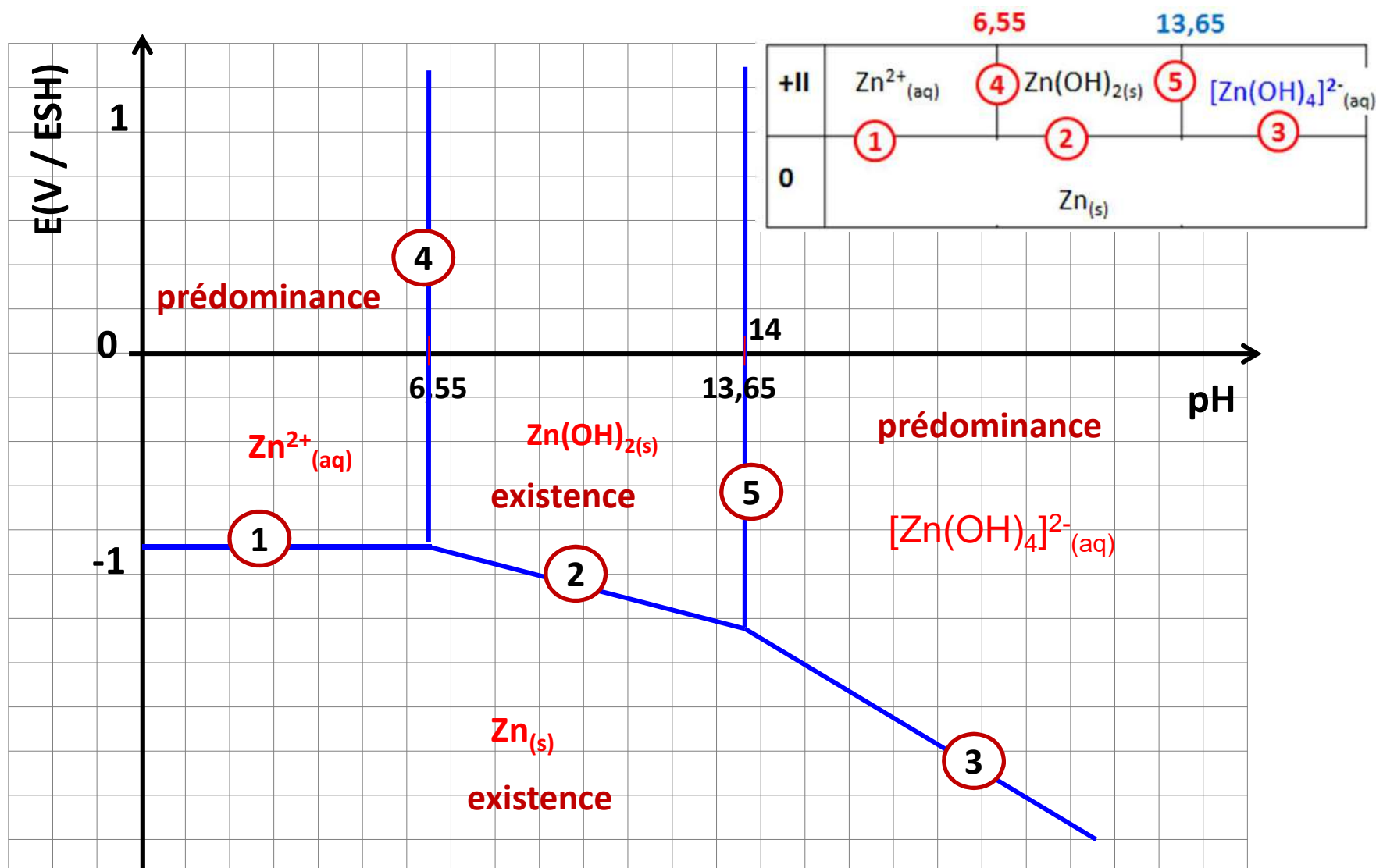
Résumé

Fron- tière	Domaine du pH	Equation	Coordonnées de deux points pour représenter la frontière	
①	$0 \leq \text{pH} \leq 6,55$	$E_1 = -0,82\text{V}$	$(0 ; -0,82)$	$(6,55 ; -0,82)$
②	$6,55 \leq \text{pH} \leq 13,65$	$E_2 = -0,427 - 0,06 \text{ pH}$	$(6,55 ; -0,82)$	$(13,65 ; -1,246)$
③	$\text{pH} \geq 13,65$	$E_3 = 0,392 - 0,12 \text{ pH}$	$(13,65 ; -1,246)$	$(14 ; -1,288)$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH



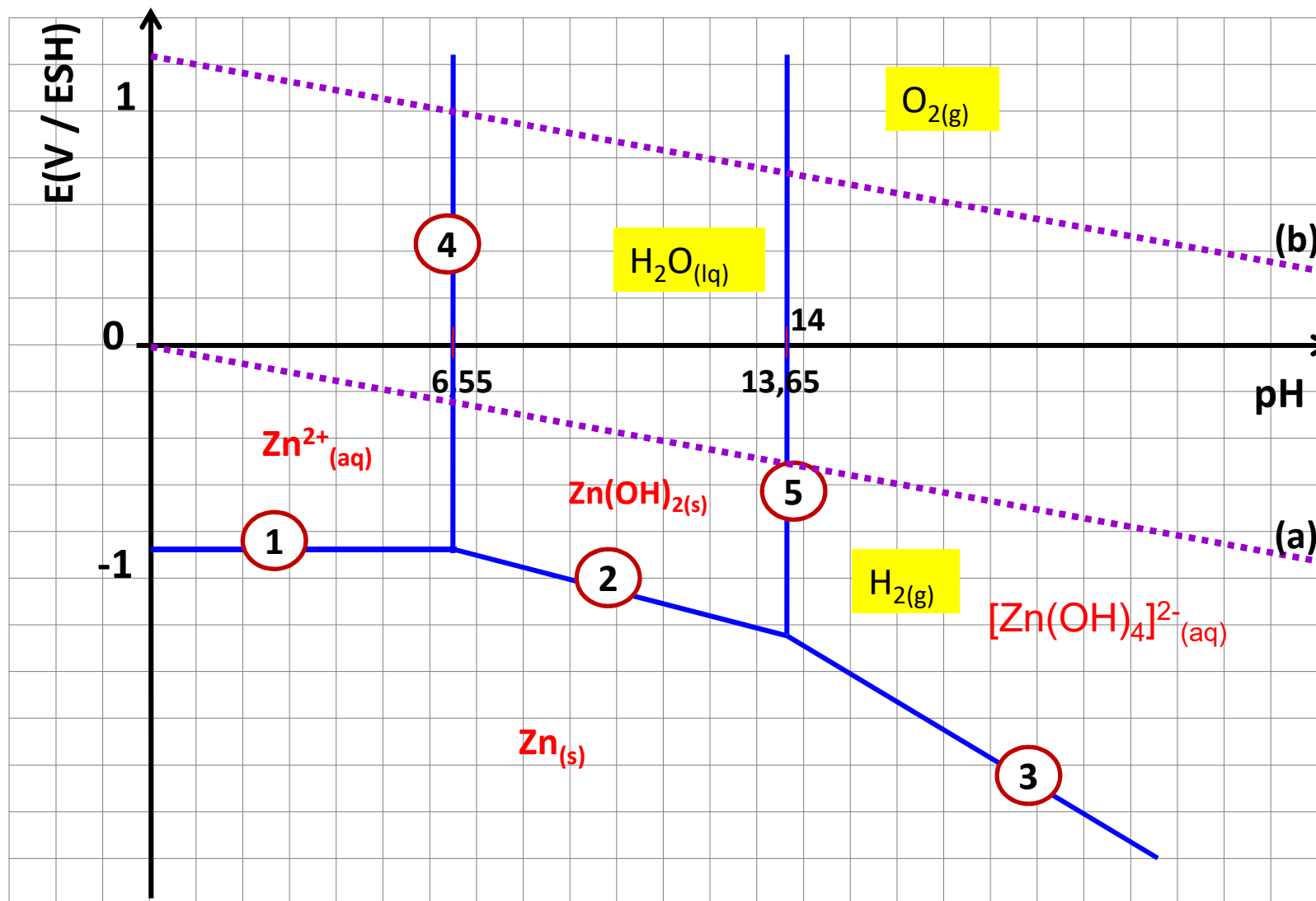
III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH



Important : § Au delà de son domaine d'existence, un solide n'existe pas. § En revanche, les espèces en solution (ions ou molécules) continuent d'exister au delà de leur domaine de prédominance, mais leur concentration diminue. Sur la frontière, la concentration d'une espèce en solution est directement connue. § La position d'une frontière n'est pas fixe, elle dépend de la concentration de tracé.

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

2. Stabilité des différentes espèces du Zinc dans l'eau:



Les deux droites en pointillés correspondent au diagramme de l'eau:

(a): $E_a = -0,06 \text{ pH (V/ESH)}$; (b) $E_b = 1,23 - 0,06 \text{ pH (V/ESH)}$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

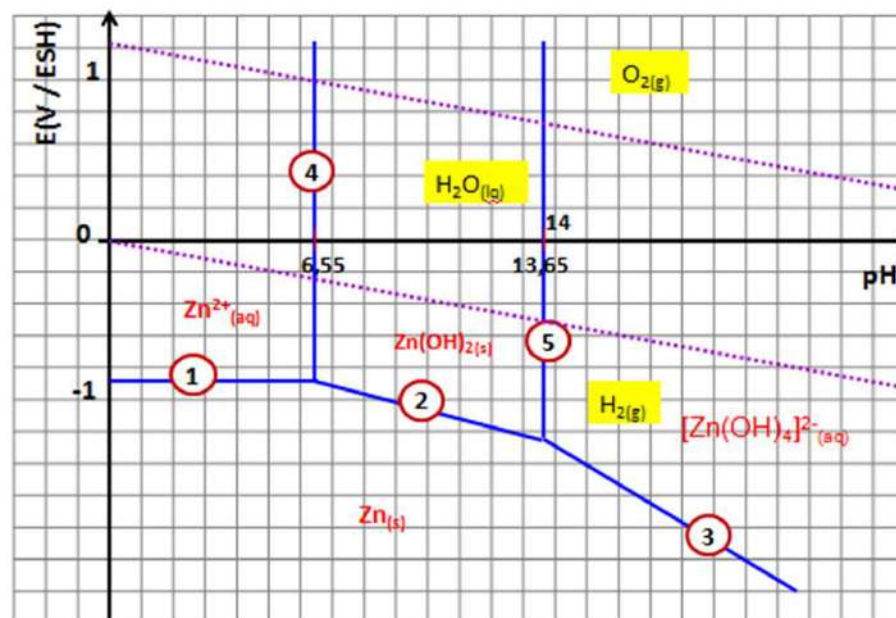
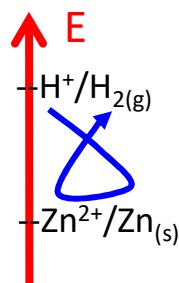
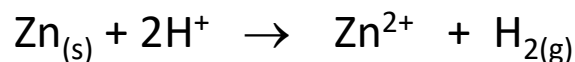
Rappel: Toute espèce dont le domaine de stabilité est disjoint du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est instable dans l'eau.

★ Le domaine de stabilité thermodynamique du zinc métallique ne possède aucune partie commune avec celle de l'eau $\forall$ le pH donc le zinc est oxydé par l'eau mais les produits obtenus dépendent du pH :

pH < 6,55 :

$\forall$ pH < 6,55 on a:

$E(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) > E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})})$
donc le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ est plus oxydant que le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$: H^+ (ou l'eau) va oxyder $\text{Zn}_{(\text{s})}$ en Zn^{2+} et se réduira en $\text{H}_{2(\text{g})}$ selon la réaction:



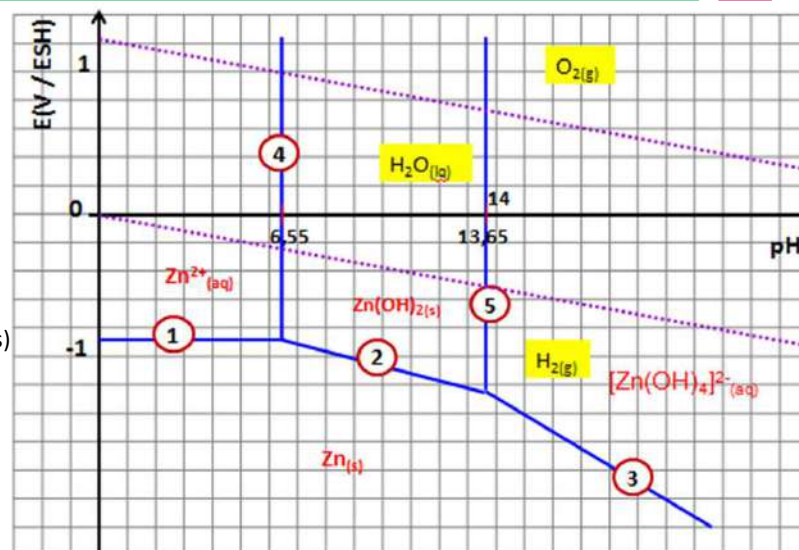
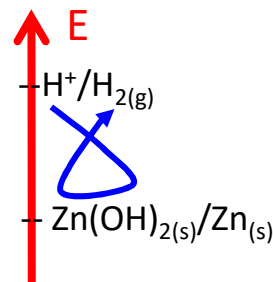
Rappel: Tout couple redox oxyde un couple redox de potentiel inférieur.

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

6,55 < pH < 13,65 :

∀ 6,55 < pH < 13,65 on a :

$E(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) > E(\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Zn}_{(\text{s})})$
donc le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ est plus oxydant
que le couple $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$: H^+ (ou
l'eau) va oxyder $\text{Zn}_{(\text{s})}$ en $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et
se réduira en $\text{H}_{2(\text{g})}$ selon la réaction:



Réduction de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$: $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

Oxydation de $\text{Zn}_{(\text{s})}$: $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$

Réaction bilan: $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ (n=2)

pH > 13,65 :

Réduction de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$: $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

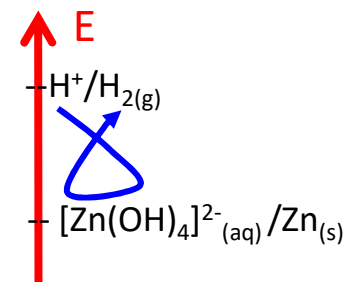
Oxydation de $\text{Zn}_{(\text{s})}$: $\text{Zn}_{(\text{s})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$

Réaction bilan: $\text{Zn}_{(\text{s})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})}$

En tenant compte de la réaction: $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

La réaction bilan s'écrit alors sous la forme: $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$

★ Les espèces qui sont stables dans l'eau sont celles qu'ont un domaine commun avec H_2O : Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

C. Diagramme E-pH du fer

Partie I

$C_{\text{tracé}}$: Concentration totale en élément Fe soluble (dissous) sur chaque frontière

On se propose de tracer le diagramme E-pH du fer à 25 °C pour les espèces suivantes:

$\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$.

On prendra $C_{\text{tracé}} = C_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément Fe dissous est égale à la concentration de tracé
- A la frontière séparant deux domaines de deux espèces solubles, les concentrations atomiques en élément Fe sont égales.

1. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe(OH)}_{2(s)}/\text{Fe}_{(s)}$.
2. Déterminer les n.o. du fer dans les différentes espèces chimiques.
3. Déterminer les pH de début de précipitation de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$
4. Classer, dans un tableau (diagramme de situation), les différentes espèces du fer par nombre d'oxydation croissant du bas en haut et dans le sens des pH croissants (de gauche vers la droite).
5. Déterminer l'équation de chaque frontière. On utilisera le fait que le potentiel est continu à chaque frontière verticale pour déterminer les potentiels standards qui ne sont pas calculés ou donnés dans l'énoncé. Tracer le diagramme E-pH du fer.
6. Placer sur le diagramme obtenu les espèces chimiques dans les domaines correspondant en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

- Justifier sur deux exemples le choix de l'emploi du terme [^]prédominance[^] ou [^]existence[^]
- Déduire du diagramme les zones de corrosion, de passivation ainsi que la zone d'immunité

Partie II

- Rajouter les droites relatives aux deux couples de l'eau sur le diagramme du Fer.
- Quelles espèces du fer sont stables dans l'eau ?
- Que se passe-t-il si l'on met du fer solide en contact d'eau en milieu acide ?
Ecrire l'équation de réaction.
- Même question en milieu basique.
- Que se passe-t-il si l'on place de l'hydroxyde de fer (II) dans l'air ambiant (humide)?

Données thermodynamiques à 25°C:

Produit ionique de l'eau: $K_e = 10^{-14}$

Potentils Redox standards (à $T=298K$ et **pH=0**): $E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V} / \text{ESH}$;
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = 0,77 \text{ V} / \text{ESH}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V} / \text{ESH}$ et
 $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V} / \text{ESH}$

Produits de solubilités: $\text{pKs1}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$; $\text{pKs2}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$

Pression standard: $p^\circ = 1 \text{ bar}$

Concentration standard: $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x) \text{ en V}$

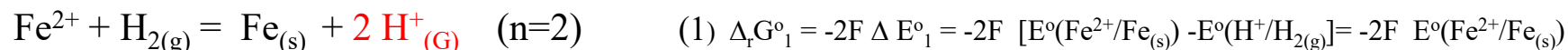
$P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Solution

Partie I

1.



$$(4) = (1) + (2) - 2 \times (3)$$

$$\Delta_r G^\circ_4 = \Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_2 - 2 \times \Delta_r G^\circ_3$$

$$-2F E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -2F E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) - RT \ln K_{s2} + 2 RT \ln K_e$$

$$E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}} + \frac{RT}{2F} \ln K_{s2} - \frac{RT}{F} \ln K_e$$

$$E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}} + 0,03 \log_{10} K_{s2} - 0,06 \log_{10} K_e$$

$$E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}} - 0,03 \text{p}K_{s2} + 0,06 \text{p}K_e$$

$$\text{AN : } E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} = -0,05 \text{ V} / \text{ESH}$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

2.

Espèce chimique	$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$\text{Fe(OH)}_{2(s)}$	$\text{Fe(OH)}_{3(s)}$
n.o. du fer	0	+II	+III	+II	+III

3. pH1: pH de début de précipitation de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$

Réaction de solubilisation de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$:



Ks1: produit de solubilité de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$

$$Ks1 = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^{-}]^3$$

$$\text{or } [\text{HO}^{-}] = \frac{K_e}{[\text{H}^{+}]} = K_e 10^{\text{pH1}}$$

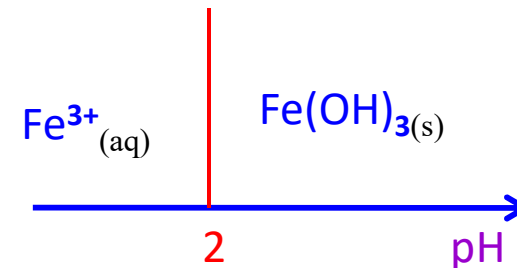
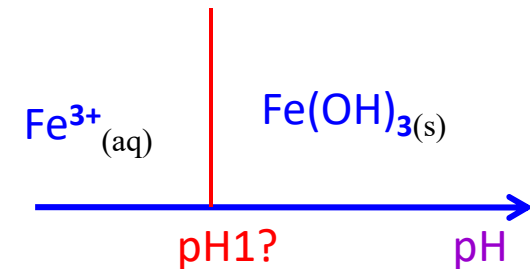
$$Ks1 = C_0 K_e^3 10^{3\text{pH1}}$$

$$\log_{10} Ks1 = \log_{10} C_0 + 3 \log_{10} K_e + 3 \text{pH1}$$

$$\text{Donc } \text{pH1} = \text{p}K_e - 1/3 (\log_{10} C_0 + \text{p}Ks1)$$

$$\text{AN: } \text{pH1} = 2$$

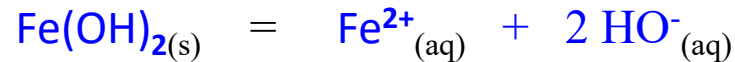
et $[\text{Fe}^{3+}] = C_0$ car Fe^{2+} est la seule espèce soluble sur la frontière (entre Fe^{3+} et Fe(OH)_3)



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

pH2: pH de début de précipitation de $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$

Réaction de dissolution de $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$:



Ks2: produit de solubilité de $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$

$$Ks2 = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2$$

$$\text{or } [\text{HO}^{-}] = \frac{K_e}{[\text{H}^{+}]} = K_e 10^{\text{pH}2}$$

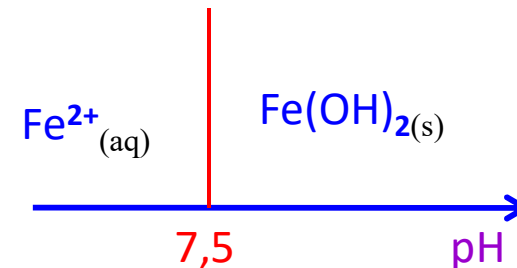
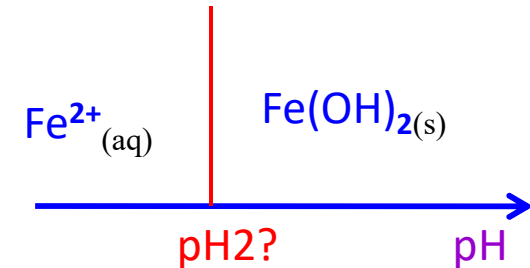
et $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$ car Fe^{2+} est la seule espèce soluble sur la frontière (entre Fe^{2+} et Fe(OH)_2)

$$Ks2 = C_0 K_e^2 10^{2\text{pH}2}$$

$$\log_{10} Ks2 = \log_{10} C_0 + 2 \log_{10} K_e + 2 \text{pH}2$$

$$\text{Donc } \text{pH}2 = \text{p}K_e - 1/2 (\log_{10} C_0 + \text{p}Ks2)$$

$$\text{AN: } \text{pH}2 = 7,5$$



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

4. Tableau des espèces (ou diagramme de situation)

		2	7,5
+III	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	
+II	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$		$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
0	$\text{Fe}_{(\text{s})}$		

5.

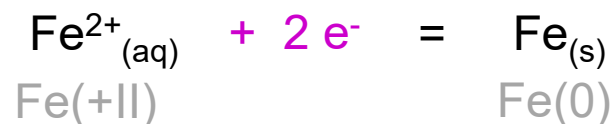
		2	7,5
+III	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	⑦	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$
+II	③	④	⑤
	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	⑥	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
0	①	②	$\text{Fe}_{(\text{s})}$

⑥ et ⑦ sont deux frontières verticales d'équations respectives $\text{pH}_2 = 7,5$ et $\text{pH}_1 = 2$

①②③④ et ⑤ sont des frontières horizontales et /ou obliques

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Frontière ①: $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$; $0 \leq \text{pH} \leq 7,5$



D'après la loi de NERNST:

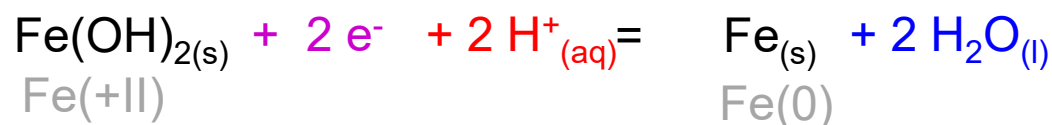
$$E(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Fe}^{2+}]$$

or $E^0(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V/ESH}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ car Fe^{2+} est la seule espèce soluble sur la frontière ① (entre Fe^{2+} et Fe)

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

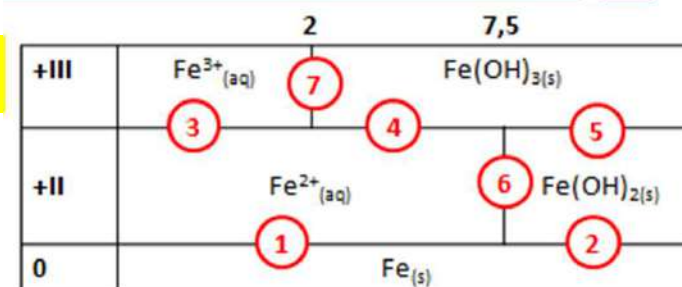
Frontière horizontale

Frontière ②: $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$; $\text{pH} \geq 7,5$



$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log_{10} ([\text{H}^+]^2)$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) - 0,06 \text{pH}$$

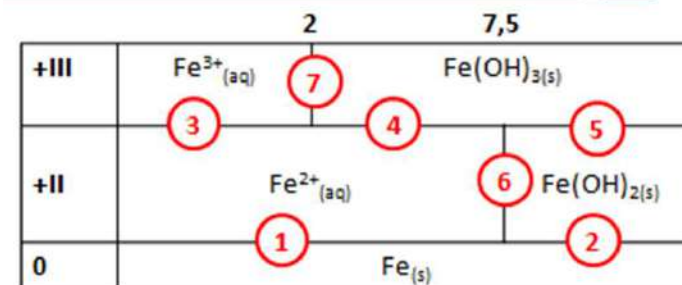


III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

or d'après 1/

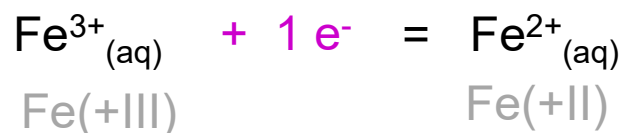
$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}_{(s)}) = -0,05\text{V} / \text{ESH}$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}_{(s)}) = -0,05 - 0,06\text{pH} \text{ (volt / ESH)}$$



Segment de droite
décroissant

Frontière ③: $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$; $0 \leq \text{pH} \leq 2$



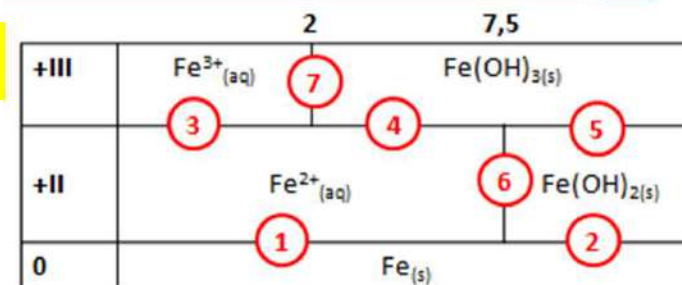
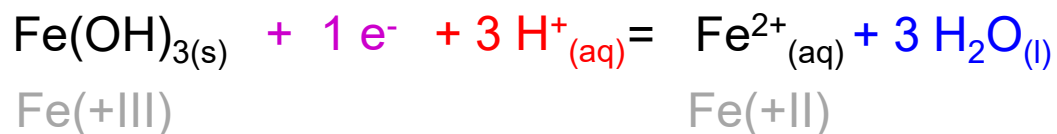
$$E(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = E^0(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{1} \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

or $E^0(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V/ESH}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ (car $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ sont deux espèces solubles)

$$E(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V / ESH} \text{ Frontière horizontale}$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Frontière ④: $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$; $2 \leq \text{pH} \leq 7,5$



$$E(\text{Fe(OH)}_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = E^0(\text{Fe(OH)}_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}) + \frac{0,06}{1} \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) - 0,18\text{pH} - 0,06\log_{10}[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = a - 0,18\text{pH} \quad a \text{ est une constante à déterminer.}$$

Valeur de a ?

à pH=2

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = E(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$$

$$a - 0,18 \times 2 = 0,77$$

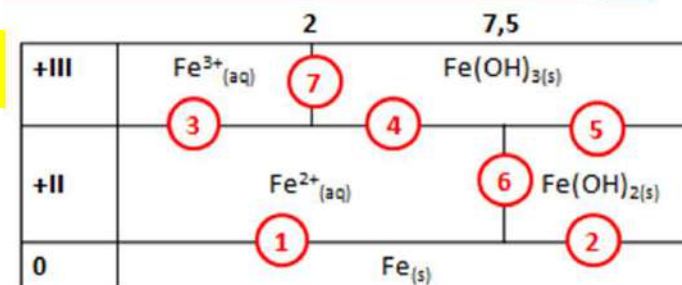
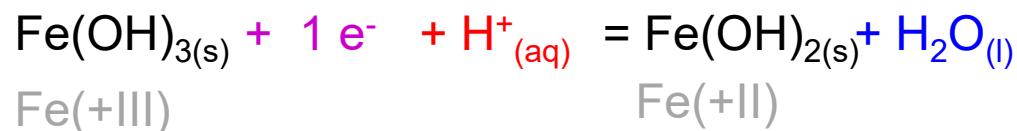
$$a = 1,13V$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 1,13 - 0,18\text{pH} \quad (\text{volt} / \text{ESH})$$

Segment de droite
décroissant

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Frontière ⑤: $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$; $\text{pH} \geq 7,5$



$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) + \frac{0,06}{1} \log_{10}([\text{H}^+])$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) - 0,06\text{pH}$$

$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)})?$$

à $\text{pH}=7,5$ $E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$

$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) - 0,06 \times 7,5 = 1,13 - 0,18 \times 7,5$$

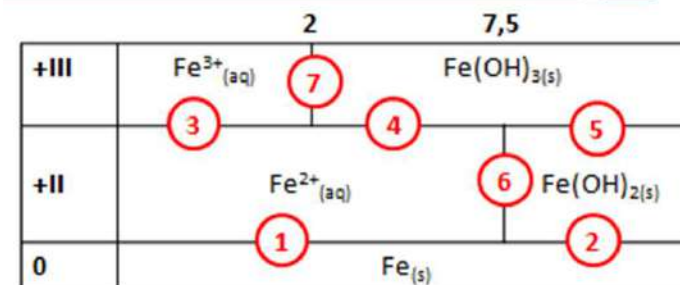
$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 0,23 \text{ V / ESH}$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 0,23 - 0,06\text{pH} \text{ (volt / ESH)}$$

Segment de droite
décroissant

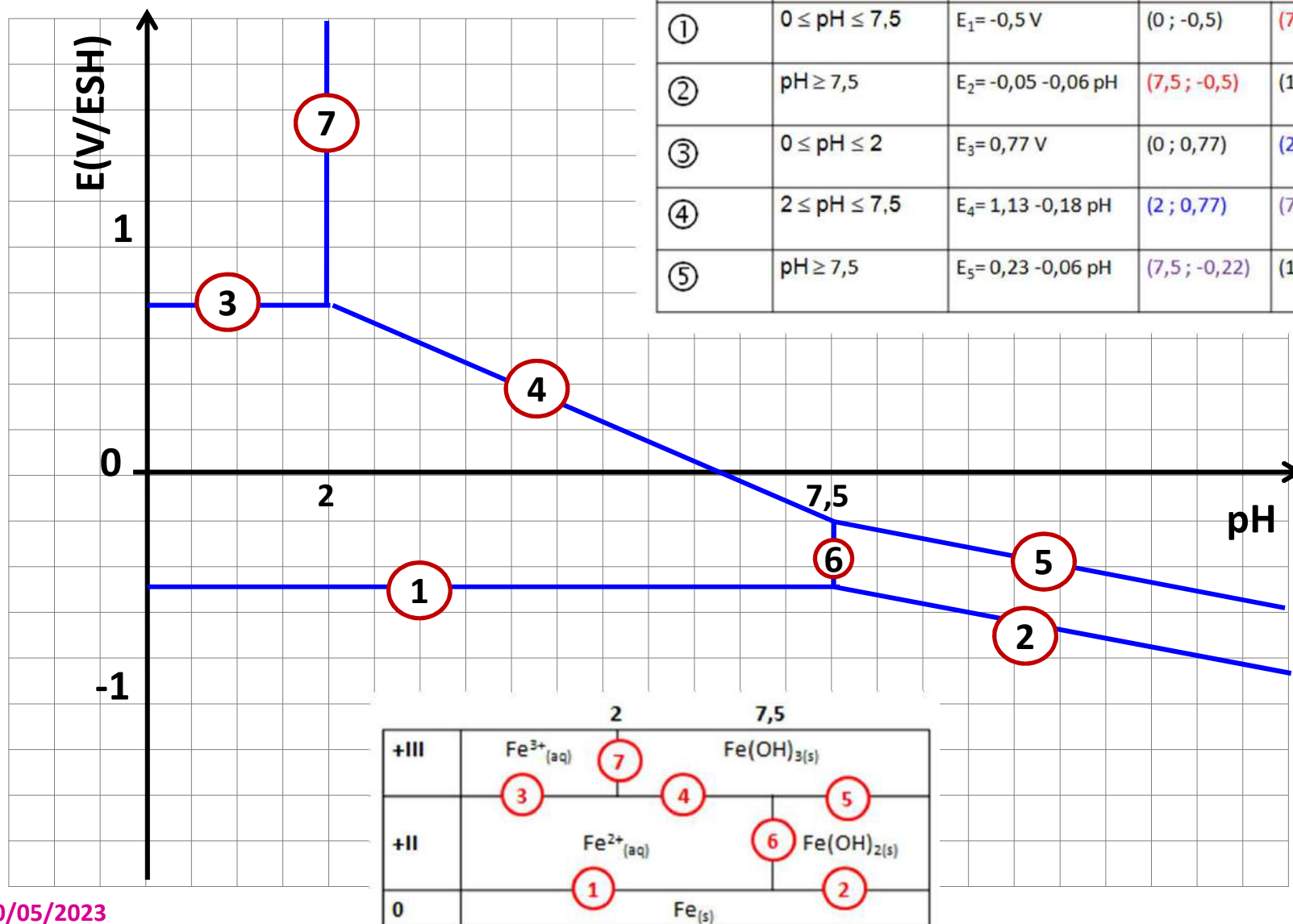
III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Résumé



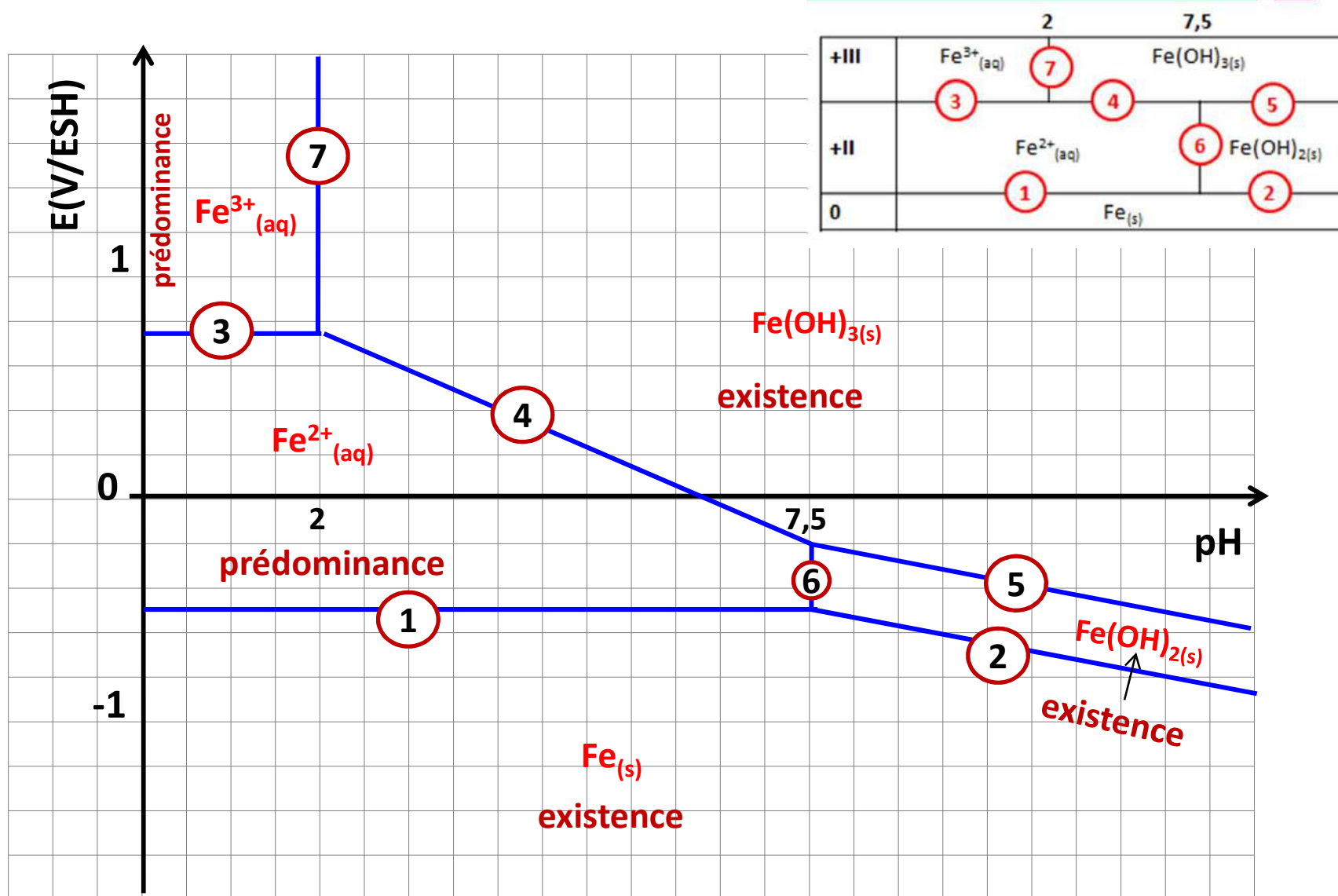
Frontière	Domaine du pH	Equation	Coordonnées de deux points pour représenter la frontière	
①	$0 \leq \text{pH} \leq 7,5$	$E_1 = -0,5 \text{ V}$	(0 ; -0,5)	(7,5 ; -0,5)
②	$\text{pH} \geq 7,5$	$E_2 = -0,05 - 0,06 \text{ pH}$	(7,5 ; -0,5)	(10 ; -0,65)
③	$0 \leq \text{pH} \leq 2$	$E_3 = 0,77 \text{ V}$	(0 ; 0,77)	(2 ; 0,77)
④	$2 \leq \text{pH} \leq 7,5$	$E_4 = 1,13 - 0,18 \text{ pH}$	(2 ; 0,77)	(7,5 ; -0,22)
⑤	$\text{pH} \geq 7,5$	$E_5 = 0,23 - 0,06 \text{ pH}$	(7,5 ; -0,22)	(10 ; -0,37)

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

6.



Rappel: Domaines de prédominance (pour les espèces en solution) - Domaines d'existence (pour les espèces solides ou liquides)

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

7. Dans le diagramme E-pH, les domaines de prédominance concernent les espèces solubles et les domaines d'existence concernent les espèces solides.

Prédominance:

Exemple: cas des espèces Fe^{3+} et Fe^{2+}

le couple (3) $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$



$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \left([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \right) \quad \text{avec } E_3^0 = 0,77 \text{ V/ESH}$$

$$E_3 = 0,77 \text{ V/ESH}$$

Sur la frontière $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = C_0 / 2 = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

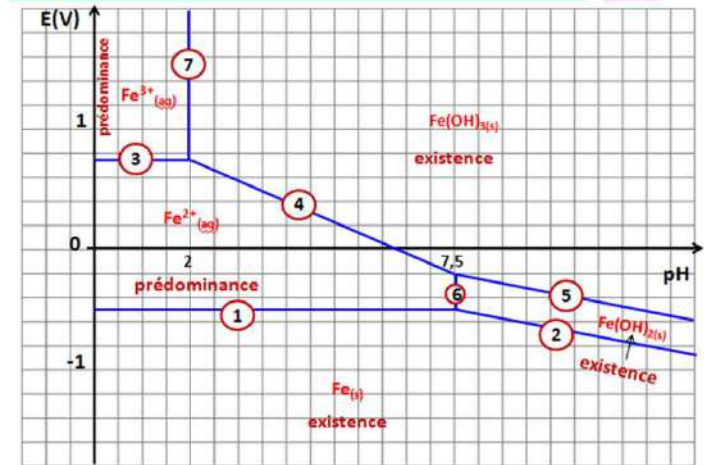
★ Pour $E=0,71$ (en dessous de la frontière ③) on aura :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,71 = 0,77 + 0,06 \log \left([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \right) \\ \text{et } [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [\text{Fe}^{3+}] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}] = 91 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

$[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}] \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ est prédominant lorsque $E < E_3$

Existence: Une espèce n'existe pas avant ou après une valeur limite du pH.

Par exemple, avant $\text{pH}=2$ il n'y a pas de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$. Le domaine d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ est pour $\text{pH} \geq 2$.



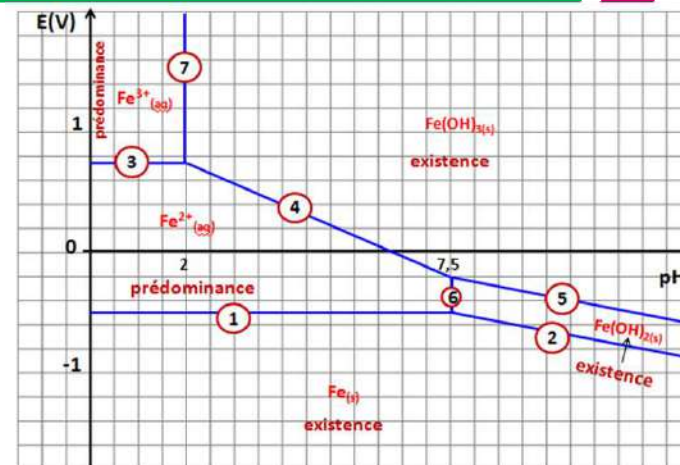
III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

8. **Rappel:** Le diagramme potentiel-pH d'un élément métallique fait en général apparaître trois domaines:

a: zone d'immunité: c'est la zone de stabilité thermodynamique du métal.

b: zone de corrosion: c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.

c: zone de passivation: c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.



Zone d'immunité :

Domaine de stabilité de Fe_(s)

Zone de corrosion:

Domaines de stabilité de Fe²⁺_(aq) et Fe³⁺_(aq)

Zone de passivation:

Domaines de stabilité de Fe(OH)_{3(s)} et Fe(OH)_{2(s)}

Partie II

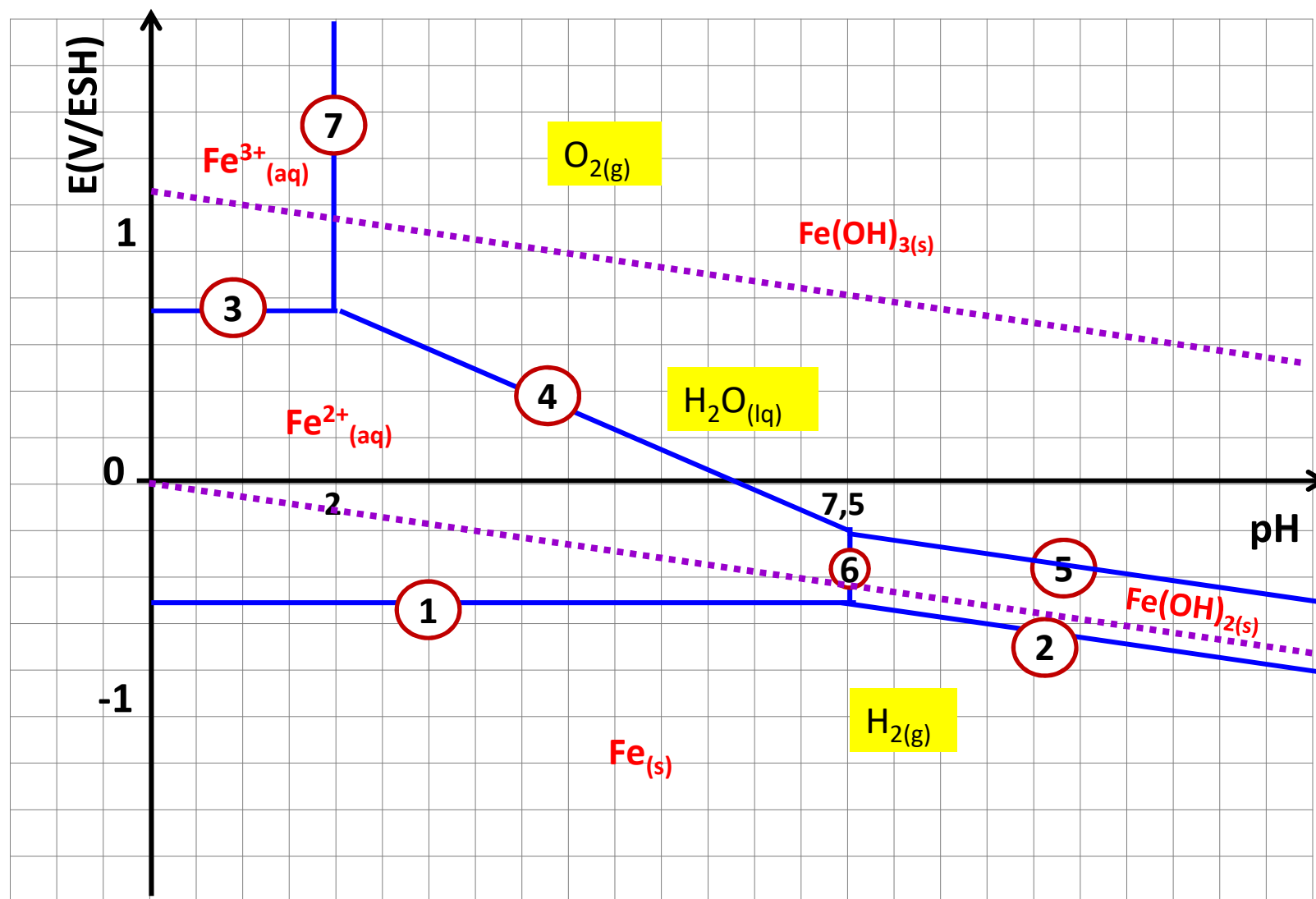
1. Diagramme E-pH de l'eau:

Les deux couples en présence sont: H⁺_(aq)/H_{2(g)} (ou H₂O_(lq)/H_{2(g)}) et O_{2(g)}/H₂O_(lq)

$$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})} \text{ ou } \text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})}/\text{H}_{2(\text{g})} \text{ ① } \quad E_1 = -0,06 \text{ pH (volt/ESH)}$$

$$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} \text{ ② } \quad E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH (volt/ESH)}$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH



Les deux droites en pointillés correspondent au diagramme de l'eau.

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

2.

On voit que la zone de stabilité thermodynamique du fer métallique ne possède aucune partie commune avec celle de l'eau.

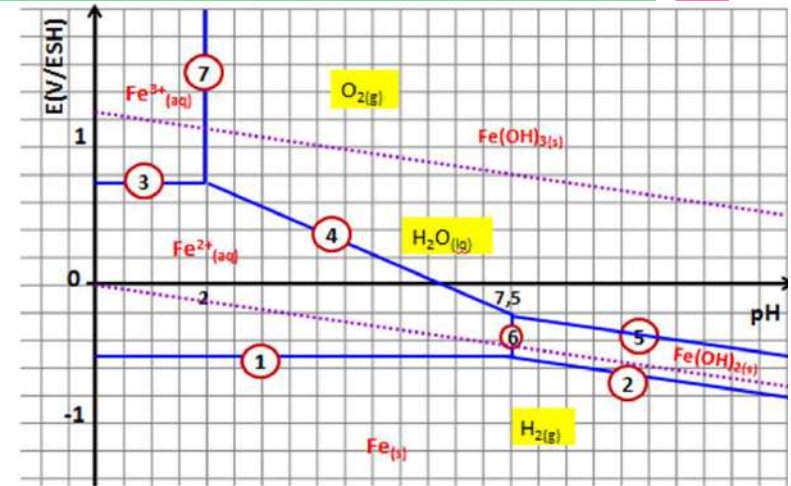
⇒ Le fer est instable en présence de l'eau.

En revanche, les espèces qui sont stables dans l'eau sont celles qu'ont un domaine commun avec H_2O : Fe^{3+} , Fe^{2+} , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$

3.

Le Fer solide et l'eau ne possèdent pas de domaine commun. Le fer est donc instable en présence d'eau, en milieu acide (pH faible). On observe la formation du dihydrogène gazeux:

Pour écrire la réaction entre deux couples redox on peut utiliser la règle gamma:

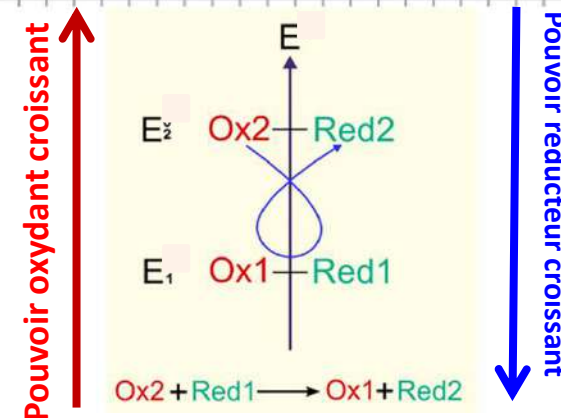
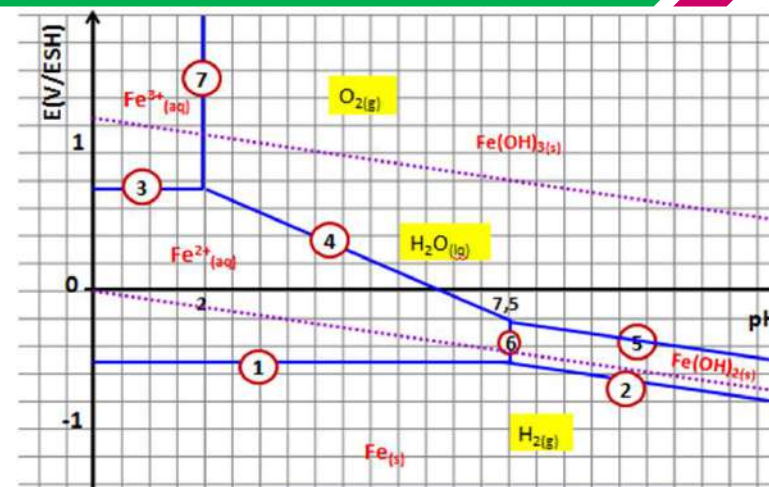


III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Rappel:

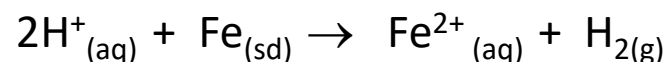
Prévision du sens d'une réaction redox

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples redox: Ox_1 / red_1 et Ox_2 / red_2 . La classification des couples redox par leur potentiel, sur une même échelle, permet de prévoir quelle réaction est thermodynamiquement possible. Elle ne peut se produire uniquement entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple. C'est la règle dite du « gamma » illustré par le schéma ci-contre.



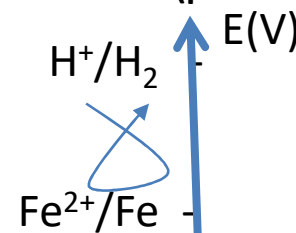
La règle du gamma

Tout couple redox oxyde un couple redox de potentiel inférieur.



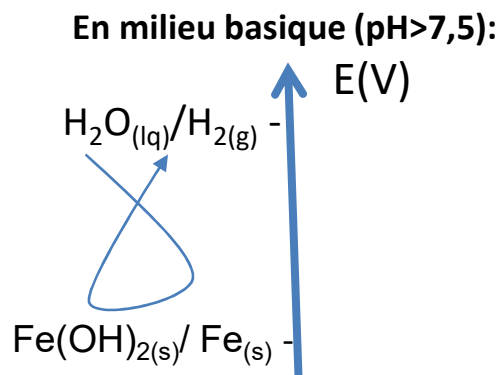
Remarque: Dans la pratique cette oxydation ne sera toutefois importante qu'en milieu acide. L'écart entre les potentiels des deux couples (H_2O/H_2 et Fe^{2+}/Fe) étant alors assez important (voir diagramme) la réaction est alors quasiment quantitative.

En milieu acide (pH faible):



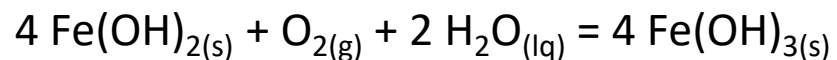
III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

4. Si on met du fer solide en contact d'eau en milieu basique, il se forme $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$:

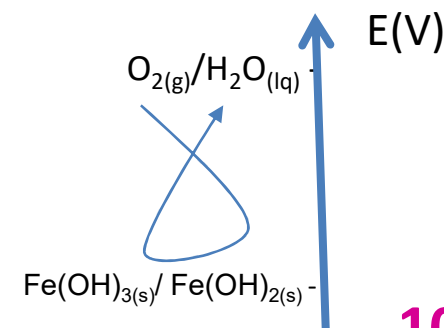
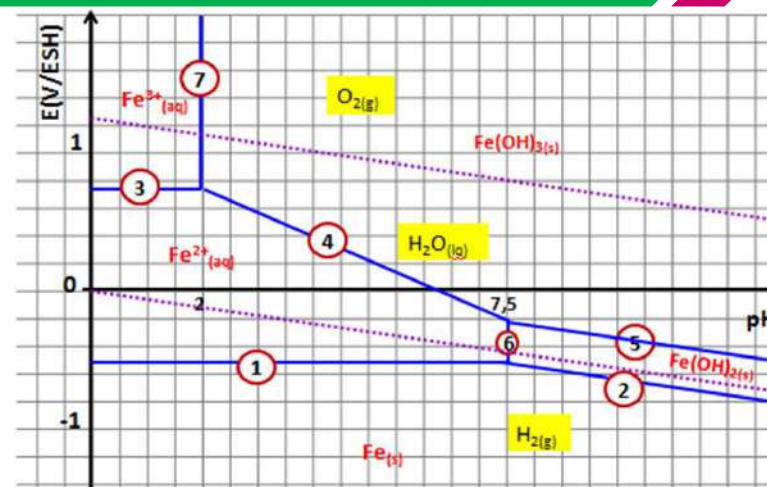


Remarque: Pour un $\text{pH} > 7,5$, la droite frontière séparant les domaines de stabilité de Fe et Fe(OH)_2 est pratiquement confondue avec la droite $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (voir diagramme). Les potentiels des deux couples sont très proches et la réaction d'oxydation de Fe est donc très peu avancée (K très faible).

5. L'hydroxyde de fer (II) n'est pas stable en présence de dioxygène (les domaines de stabilité thermodynamique de ces deux entités sont disjoints). Il s'oxyde en hydroxyde de fer (III) (rouille)



Remarque : Les diagrammes potentiel-pH permettent d'étudier la thermodynamique des systèmes chimiques, ils disent simplement si une réaction est possible ou non. Il est possible que pour des raisons cinétiques une réaction soit bloquée. Pour étudier la cinétique des réactions d'oxydoréduction, il faut étudier les courbes intensité-potentiel ... voir chapitre 9.



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

D. Diagramme E-pH du mercure (concours MP 2007)

On se propose de tracer une portion du diagramme E-pH simplifié du mercure à 25°C. Pour cela, on va considérer seulement les espèces dissoutes suivantes : $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{HHgO}_2^{-}_{(\text{aq})}$ et $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

➤ La concentration totale en élément Hg dissous est égale à la concentration du tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

➤ A la frontière séparant les deux domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément Hg sont égales.

1/ Donner les expressions puis calculer les valeurs des potentiels d'électrodes pour les couples redox suivants : $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ ① ; $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ ② et $\text{HHgO}_2^{-}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ ③

2/ Etablir l'expression puis calculer la valeur de pH :

a/ pour laquelle l'entité $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ est prépondérante par rapport à $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$

b/ pour laquelle l'entité $\text{HHgO}_2^{-}_{(\text{aq})}$ est prépondérante par rapport à $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$

3/ En déduire les différentes formes prédominantes de Hg(+II) en fonction du pH.

4/ Tracer et indexer le diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du mercure.

Données à 25 °C: $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ $\text{pK}^{\circ}_{\text{T}} = 6,09$

$\text{pK}_a(\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}/\text{HHgO}_2^{-}_{(\text{aq})}) = 14,88$; $K_e = 10^{-14}$

Potentils standard à pH = 0 et 25°C : $E^{\circ}(\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,920 \text{ V / ESH}$;

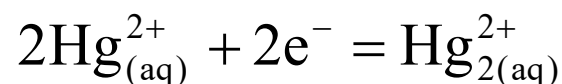
$E^{\circ}(\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) = 1,279 \text{ V / ESH}$

$E^{\circ}(\text{HHgO}_2^{-}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) = 2,159 \text{ V / ESH}$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Solution

1.



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

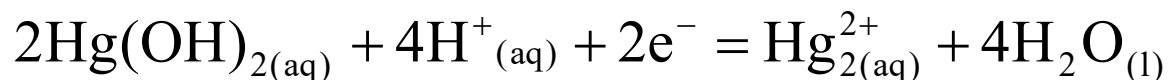
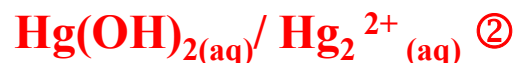
Sur la frontière :

$$\begin{cases} 2[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \\ 2[\text{Hg}_2^{2+}] + [\text{Hg}^{2+}] = C_{\text{tra}} \end{cases} \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2} \right)^2}{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{4} \right)} \right) = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

$$\text{AN: } E_1 = 0,832 \quad \text{V / ESH}$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg(OH)}_2]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg(OH)}_2]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) - 0,118 \text{ pH}$$

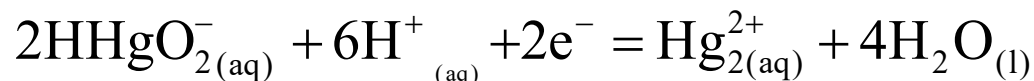
Sur la frontière :

$$2[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Hg(OH)}_2] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \quad \Rightarrow \quad [\text{Hg(OH)}_2] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2} \right)^2}{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{4} \right)} \right) - 0,118 \text{ pH} = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,118 \text{ pH}$$

$$\text{AN: } E_2 = 1,191 - 0,118 \text{ pH} \quad (\text{V / ESH})$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH



$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{HHgO}_2^-]^2 [\text{H}^+]^6}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{HHgO}_2^-]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) - 0,177 \text{ pH}$$

Sur la frontière :

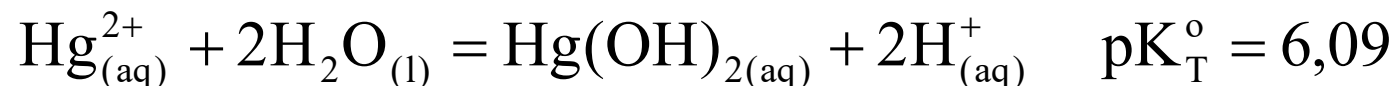
$$2[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{HHgO}_2^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \quad \Rightarrow \quad [\text{HHgO}_2^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2} \right)^2}{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{4} \right)} \right) - 0,177 \text{ pH} = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,177 \text{ pH}$$

$$\text{AN: } E_3 = 2,071 - 0,177 \text{ pH} \quad (\text{V / ESH})$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

2.a.



$$K_T^{\circ} = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

$$-\log_{10} K_T^{\circ} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) - 2 \log_{10} [\text{H}^+]$$

$$\text{pK}_T^{\circ} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) + 2 \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{pK}_T^{\circ} + \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) \right)$$

Sur la frontière $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$: $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}(\text{OH})_2] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_T^{\circ}$$

$$\text{AN : pH} = 3,05$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

2.b.



$$K_a = \frac{[\text{HHgO}_2^{-}][\text{H}^{+}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}$$

$$-\log_{10} K_a = -\log_{10} \left(\frac{[\text{HHgO}_2^{-}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \right) - \log_{10} [\text{H}^{+}]$$

$$\text{p}K_a = -\log_{10} \left(\frac{[\text{HHgO}_2^{-}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \right) + \text{pH}$$

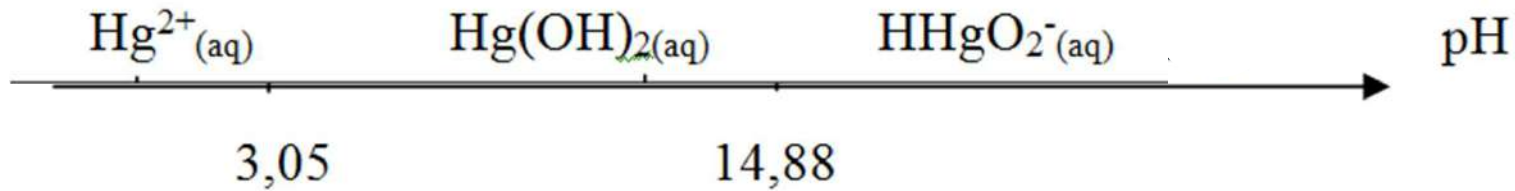
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{HHgO}_2^{-}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \right)$$

Sur la frontière $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})} / \text{HHgO}_{2(\text{aq})}^{-}$: $[\text{Hg}(\text{OH})_2] = [\text{HHgO}_2^{-}] = \frac{c_{\text{tra}}}{2}$

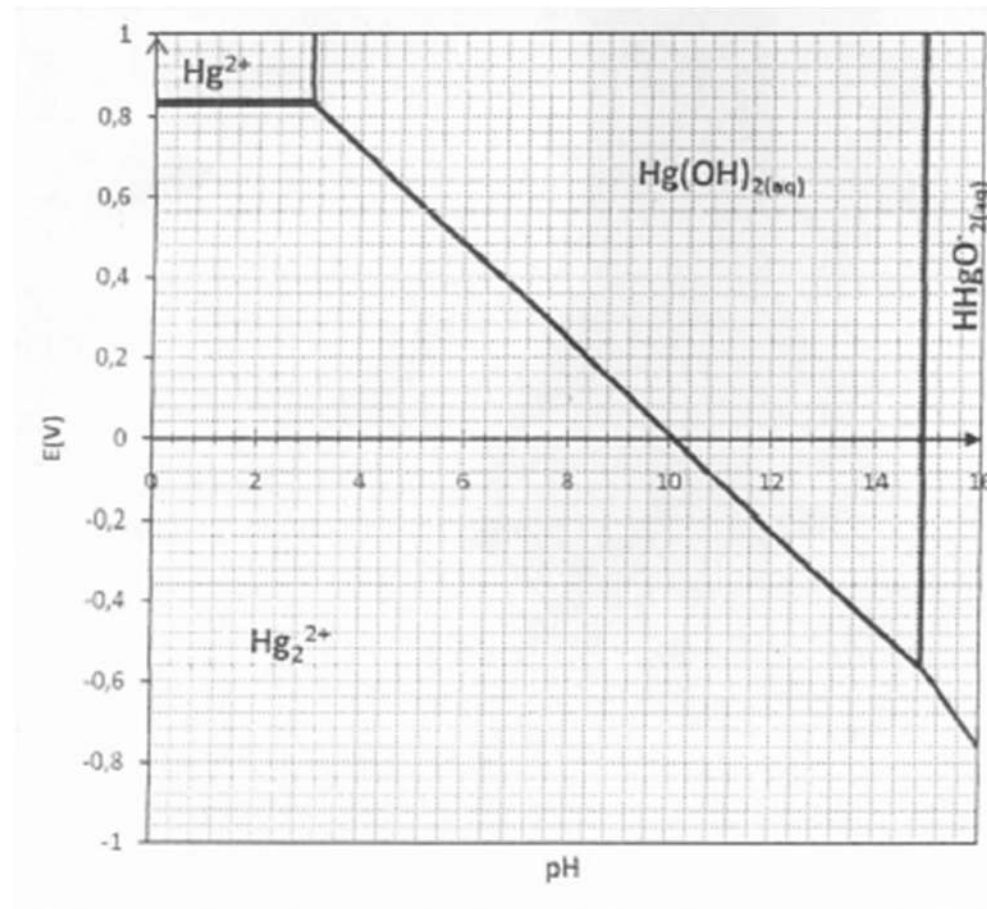
$$\text{pH} = \text{p}K_a = 14,88$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

3.



4.

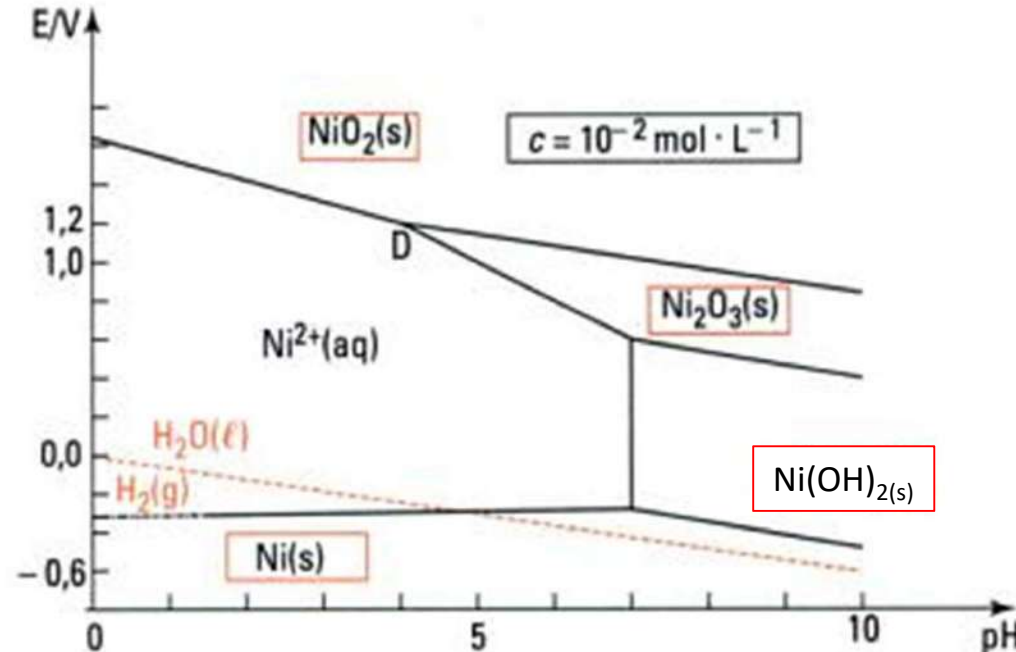


III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

E. Diagramme E-pH du nickel (phénomène de dismutation)

On donne à la figure ci-après le diagramme E-pH simplifié du nickel.

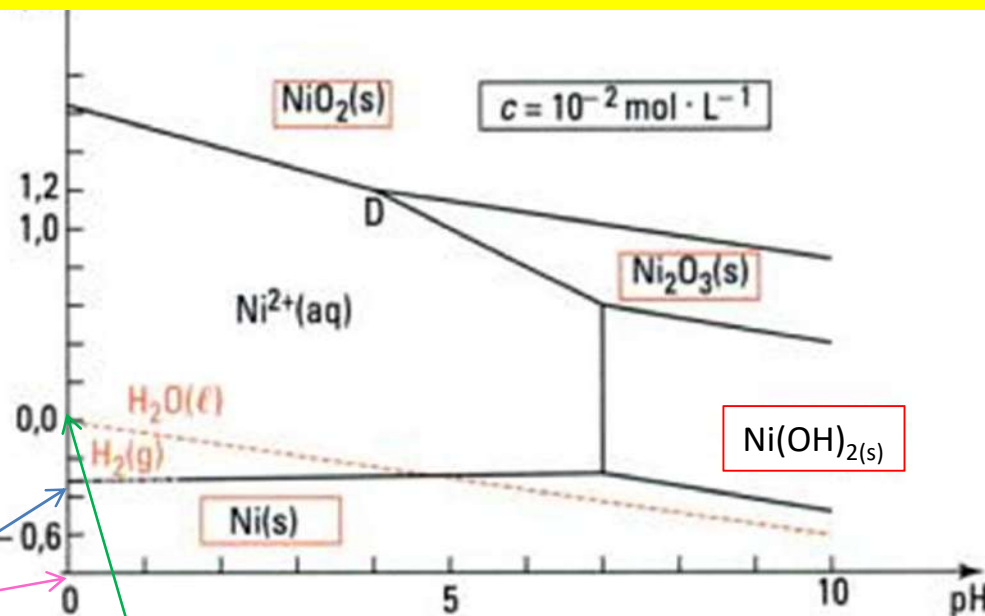
1. a. Montrer que la thermodynamique prévoit l'attaque du nickel par une solution acide de $\text{pH} \approx 0$.
 b. En fait, dans ces conditions, la corrosion du nickel ne se produit pratiquement pas. Suggérer une interprétation.
2. a. Définir la réaction de dismutation
 b. Montrer que l'oxyde $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$ *se dismute* pour $\text{pH} < \text{pH}_D$?
 c. Ecrire l'équation de la réaction de dismutation $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$?



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Solution

1.a.



D'après le diagramme:

pour $\text{pH} \approx 0$

$E(\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ni}_{(\text{s})})$

$< E(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})})$

(l'oxydant le plus fort (ici $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$) réagit avec le réducteur le plus fort (ici $\text{Ni}_{(\text{s})}$)

$\Rightarrow$ l'attaque du nickel solide par une solution aqueuse acide de $\text{pH} \approx 0$ est thermodynamiquement possible

On peut répondre autrement:

Pour des $\text{pH} \approx 0$, les domaines de stabilité thermodynamique de l'eau et du nickel solide sont disjoints.

$\Rightarrow$ l'attaque du nickel par une solution aqueuse acide de $\text{pH} \approx 0$ est thermodynamiquement possible

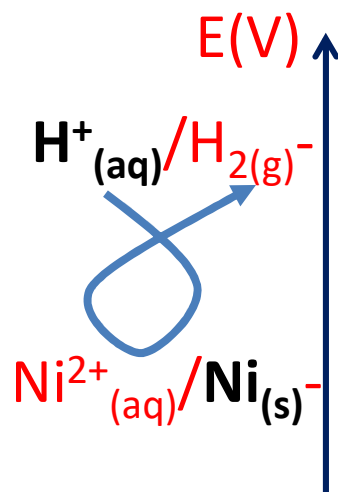
III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Question supplémentaire:

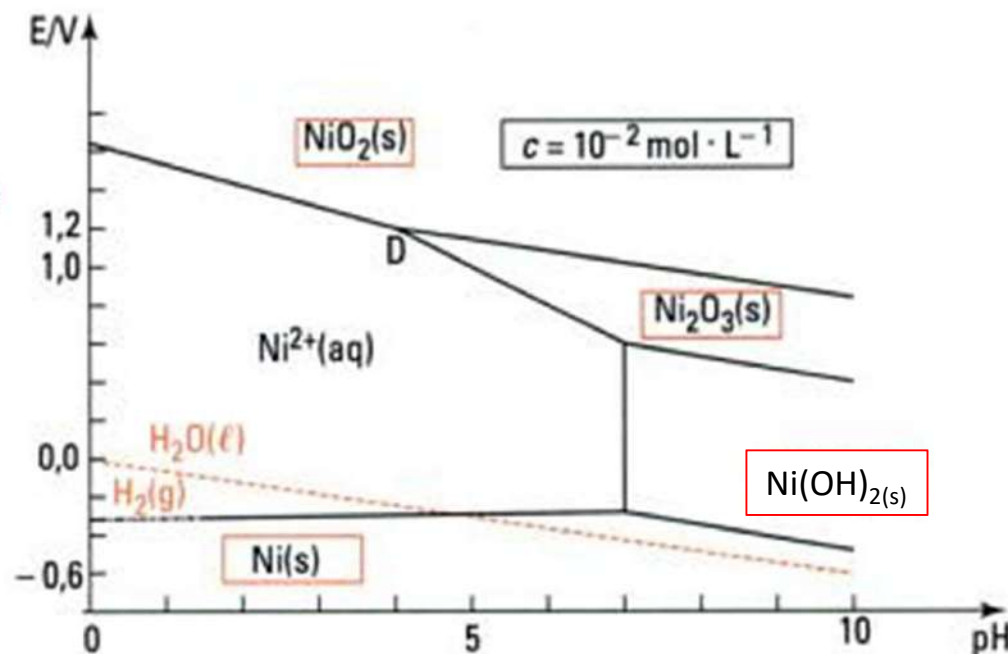
Ecrire l'équation de la réaction qui peut se produire?

On peut appliquer la règle Gamma

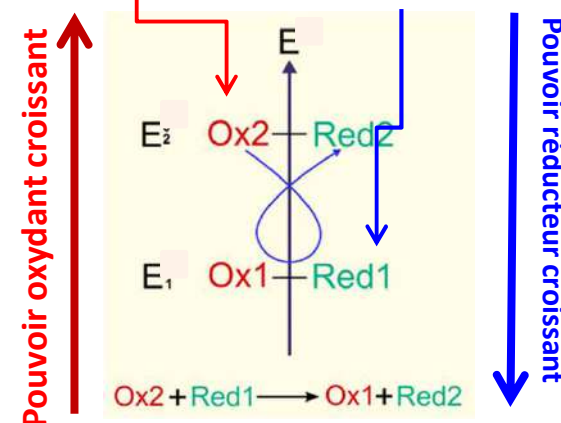
À pH ≈ 0



NB: Le couple $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ représente le couple $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{H}_{2(\text{g})}$: c'est le même.



Rappel: L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort



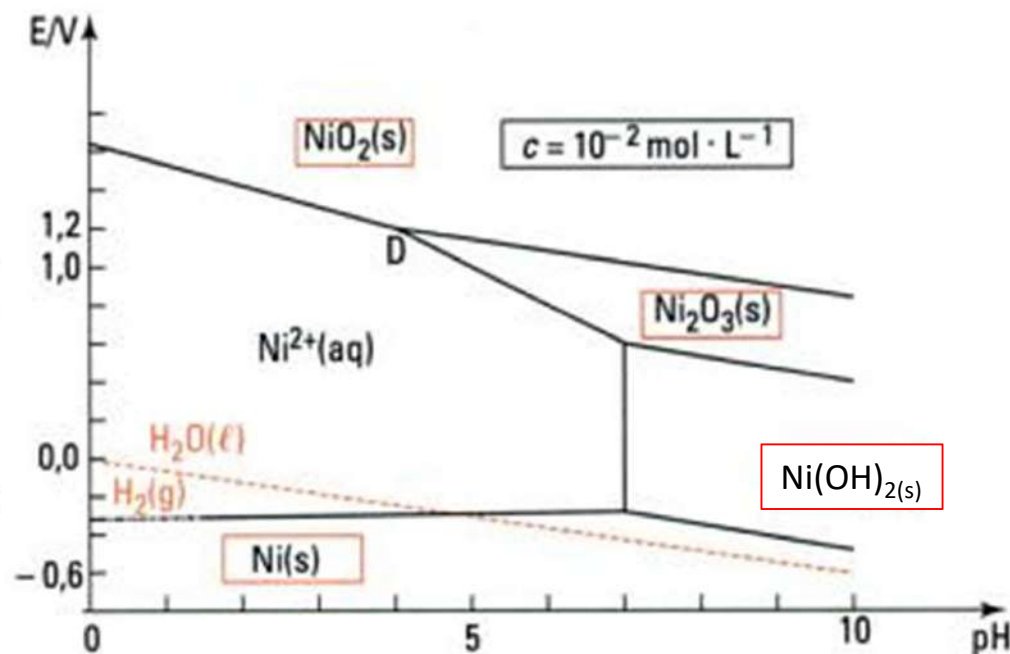
La règle du gamma

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

b.

Rappel: Limite des prévisions des diagrammes E-pH:

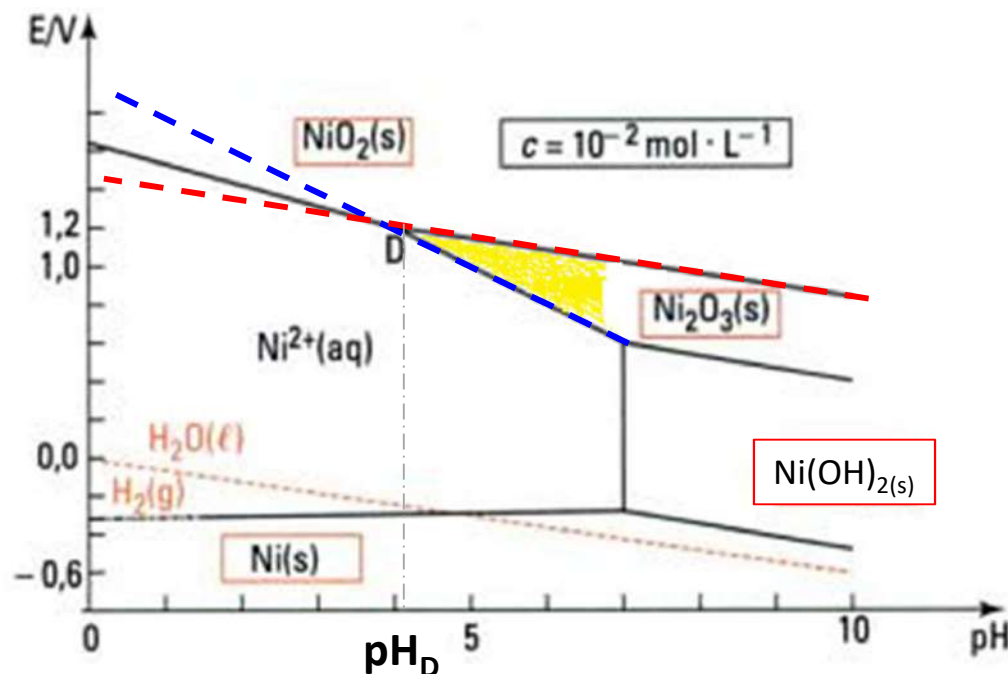
Les prévisions faites à partir des diagrammes E-pH sont purement d'ordre thermodynamique. Elles ne tiennent pas compte de l'aspect cinétique des réactions. Or certaines réactions subissent des blocages cinétiques : vitesse infiniment lente → effets non visibles.



La réaction de corrosion du nickel ne se produit pratiquement pas car elle est cinétiquement bloquée.

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

2.a. Une **dismutation** est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Elle correspond à la transformation d'une espèce de degré d'oxydation donné en deux espèces de degrés d'oxydation plus et moins grands.



b. Visualisation de cas de dismutation sur un diagramme E-pH

Astuce : Dès qu'un domaine de stabilité présente une extrémité « en coin », cela signifie que l'espèce se dismute au-delà de ce coin. L'espèce est instable au-delà du coin.

Dans notre cas c'est l'oxyde $Ni_2O_{3(s)}$ qui se dismute

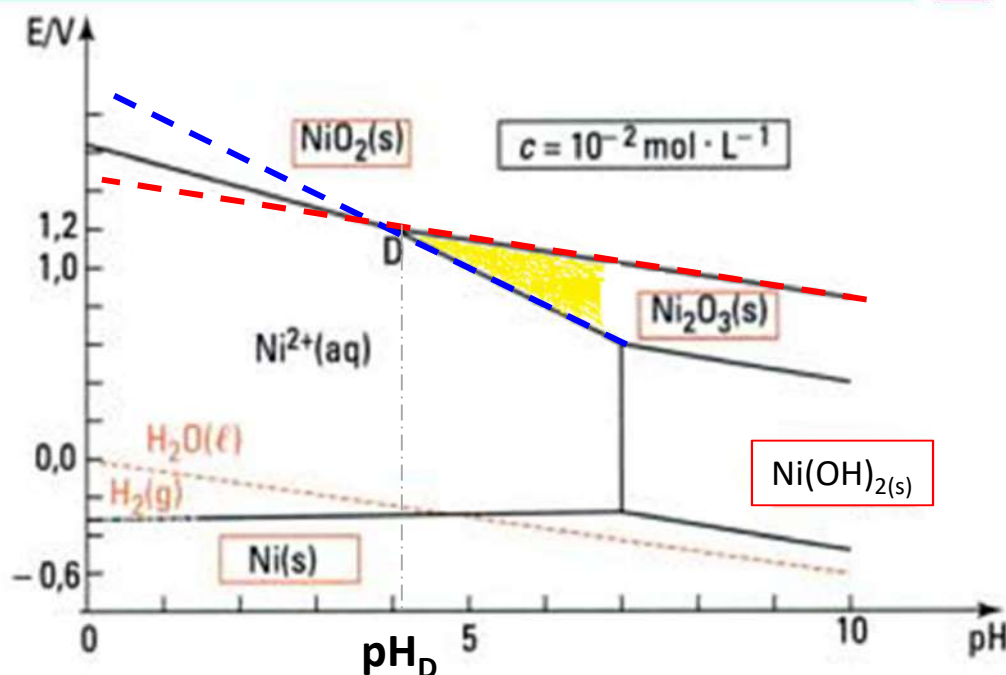
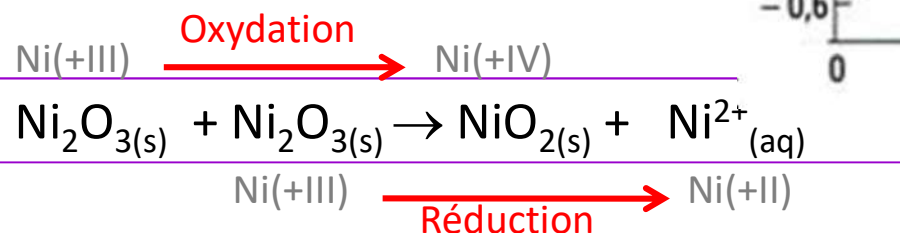
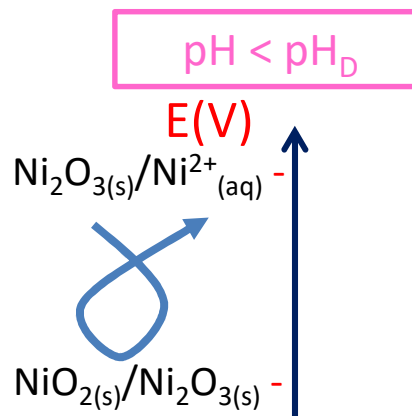
Remarque : pour le voir, il suffit de prolonger les frontières au delà du coin.

pour $pH < pH_D$ $E(Ni_2O_{3(s)}/Ni^{2+}_{(aq)})$ (frontière bleu) $>$ $E(NiO_{2(s)}/Ni_2O_{3(s)})$ (frontière rouge)

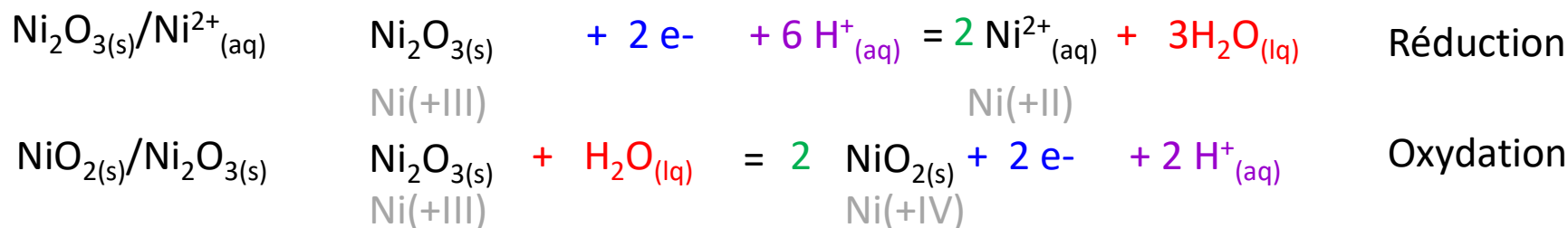
$Ni_2O_{3(s)}$ est à la fois l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort donc il est instable il se dismute en $NiO_{2(s)}$ et $Ni^{2+}_{(aq)}$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

c.



Pour équilibrer cette réaction d'oxydoréduction il suffit d'écrire les deux demi-réactions électroniques des deux couples redox mis en jeu:



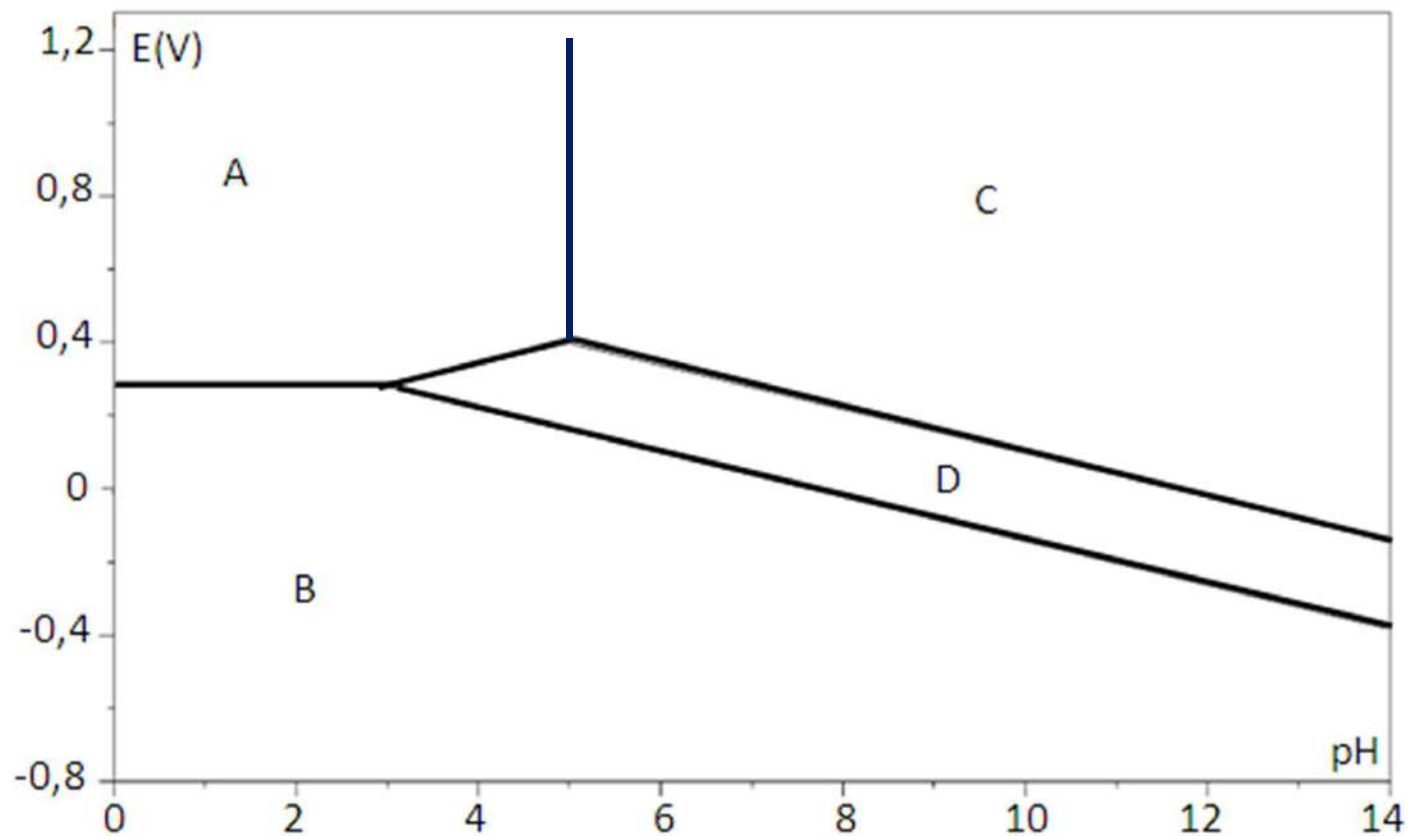
III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

F. Diagramme E-pH du cuivre (phénomène de dismutation)

On présente ci-après le diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément Cu dissous est égale à la concentration de tracé
- A la frontière séparant deux domaines de deux espèces solubles, les concentrations atomiques en élément Cu sont égales.



III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

1. Attribuer chacun des domaines à l'une des espèces suivantes : $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Qualifier les différents domaines : immunité, passivation ou corrosion.
2. En utilisant les potentiels standard des couples $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}^{+}_{(aq)}$ et $\text{Cu}^{+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$, montrer que l'ion Cu^{+} est instable sous forme libre. Ecrire l'équation de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre K_1 .
3. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$ à partir des potentiels standard donnés à la fin de l'énoncé.
4. Retrouver, par le calcul, la valeur de la pente de la frontière entre les domaines de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.
5. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et le produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ en utilisant les coordonnées de points d'intersection de droites du diagramme.

Données :

Potentils standard à pH = 0 et 25°C :

$$E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}^{+}_{(aq)}) = 0,16 \text{ V / ESH ;}$$

$$E^{\circ} (\text{Cu}^{+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V / ESH ;}$$

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

Solution

1.

B: $\text{Cu}_{(s)}$; A: $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$; D: $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$; C: $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Domaine d'immunité: $\text{Cu}_{(s)}$ (B);

Domaine de corrosion: $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ (A);

Domaine de passivation: $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ (D et C).

2.

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}^{+}_{(aq)}) < E^\circ(\text{Cu}^{+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}) \Rightarrow \text{Cu}^{+}$ est à la fois l'oxydant fort et le réducteur fort : l'ion Cu^{+} est instable sous forme libre. Cu^{+} réagit sur lui-même par une réaction favorable thermodynamiquement (dismutation) :



Calcul de K°_T :



$$\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2$$

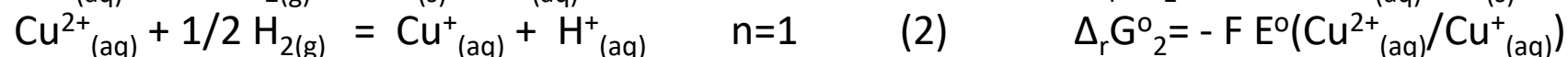
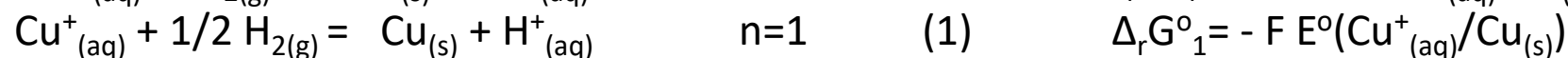
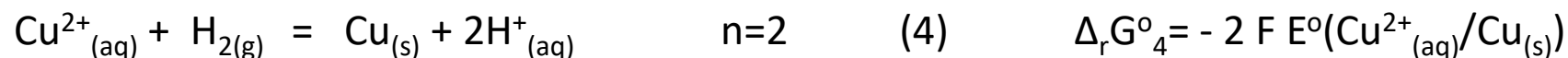
$$-RT \ln K^\circ_T = F (E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}^{+}_{(aq)}) - E^\circ(\text{Cu}^{+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}))$$

$$0,06 \log K^\circ_T = E^\circ(\text{Cu}^{+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}^{+}_{(aq)})$$

$$\text{AN:} \quad K^\circ_T = 10^{\frac{1}{0,06}(0,52-0,16)} = 10^6$$

III. Construction et utilisation de diagrammes E-pH

3.

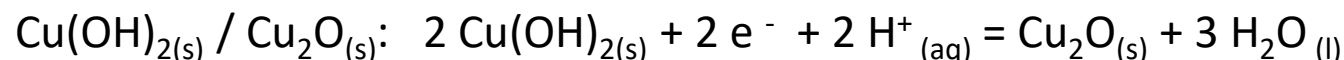


$$(4) = (1) + (2)$$

$$\Delta_r G^{\circ}_4 = \Delta_r G^{\circ}_1 + \Delta_r G^{\circ}_2 \Rightarrow E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = \frac{1}{2} [E^{\circ}(\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) + E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})})]$$

$$\text{AN: } E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$$

4.

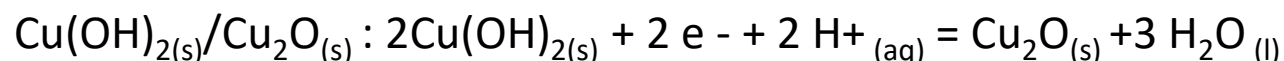


$$E\{\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}\} = E^{\circ}\{\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}\} + 0,03 \log([\text{H}^{+}]^2)$$

$$E\{\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}\} = E^{\circ}\{\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}\} - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{Pente} = -0,06 \text{ V (unité de pH)}^{-1}$$

5.



$$E\{\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}\} = E^{\circ}\{\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}\} - 0,06 \text{ pH}$$

Le point de coordonnées pH=5 et E = 0,4V appartient à la droite

$$\Rightarrow E^{\circ}\{\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}\} = 0,7 \text{ V}$$

Produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

Le pH de précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ pH=5

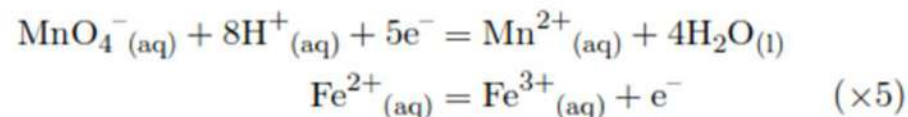
$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{HO}^{-}]^2 = C_{\text{tracé}} (K_e/[\text{H}^{+}])^2$$

$$\text{AN: } K_s = 0,01 \times (10^{-9})^2 = 10^{-20}$$

Annexe-1: Equilibre d'une réaction d'oxydoréduction en milieu basique

Equilibre d'une réaction d'oxydoréduction en milieu acide:

Exemple : On considère les couples suivants : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$.



On multiplie la deuxième demi-équation par 5 et on somme les deux demi-équations pour obtenir l'équation bilan suivante :



Equilibre d'une réaction d'oxydoréduction en milieu basique:

Pour ce faire, le plus simple est de commencer par équilibrer en milieu acide, puis de passer en milieu basique grâce au fait que : $\text{H}^{+} + \text{HO}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Exemple : On reprend l'équation bilan de l'exemple précédent en milieu acide, et on passe en milieu basique :

