

Diagrammes potentiel- pH

Nous avons étudié les réactions chimiques engageant un échange de proton H^+ (équilibres acido-basiques) et les réactions chimiques engageant un échange électronique (équilibres d'oxydoréduction). Lors de ces études, nous avons montré que l'utilisation de diagrammes à une dimension (sur un axe soit de pH ou pK_A , soit de potentiel E ou de potentiel standard E^0) construits à partir de grandeurs thermodynamiques, permet de visualiser rapidement l'ensemble des propriétés, en particulier le caractère quantitatif ou au contraire très limité de certaines réactions chimiques.

L'étude de systèmes chimiques engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant-réducteur est facilitée en utilisant une représentation à deux dimensions. Il s'agit alors de diagrammes $E - pH$ ou diagrammes de *POURBAIX*. Ces diagrammes précisent les domaines de stabilité de différentes espèces, en fonction du pH et du potentiel correspondant à la solution étudiée. Le tracé de diagrammes $E - pH$ sera présenté, dans le cas particulier de l'eau puis dans le cas de systèmes chimiques engageant le fer, le zinc et le cuivre. Nous insisterons sur l'utilisation des diagrammes tracés.

1. Tracé du diagramme $E - pH$ de l'eau

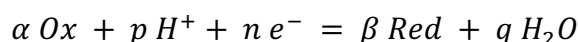
Un diagramme $E - pH$ représente l'évolution du potentiel d'oxydoréduction d'un couple donné en fonction du pH pour une température donnée (298 K la plupart du temps). Le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH à chaque fois qu'il y a à la fois échange de protons et d'électrons, et donc que les ions H^+ apparaissent dans la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

Pour établir le diagramme, on trace les courbes représentatives d'équilibres entre espèces prises deux à deux (couples oxydant-réducteur ou couples acido-basiques), pour des valeurs conventionnelles des activités de ces espèces, en ne conservant que celles relatives aux espèces majoritaires. Un diagramme potentiel-pH laisse apparaître des frontières entre espèces de même nombre d'oxydation (éventuellement), et des frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent.

Nous étudions dans le cas du diagramme $E - pH$ de l'eau l'existence de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent, ces frontières correspondent au potentiel d'équilibre E correspondant à chaque couple oxydant-réducteur engageant la molécule d'eau. Les couples concernés sont les couples $O_{2(g)}/H_2O$ et $H_2O/H_{2(g)}$.

1.1. Convention de tracé

Considérons un couple oxydant-réducteur quelconque Ox/Red échangeant à la fois protons et électrons, selon la demi-équation :



La formule de *NERNST* permet d'écrire le potentiel d'équilibre E sous la forme :

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha [H^+]^p}{a_{Red}^\beta} \right)$$

en omettant l'écriture de c^0 .

On a donc :

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) - p \frac{0,06}{n} pH$$

Si on souhaite tracer l'évolution du potentiel E avec le pH , il faut fixer la valeur du terme :

$$\frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

Plusieurs conventions arbitraires permettent de clarifier ce choix et de tracer l'évolution du potentiel E d'un couple donné en fonction du pH . Il est nécessaire de fixer la concentrations des espèces en solution (espèces dissoutes) ainsi que la pression d'éventuelles espèces gazeuses.

- La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à une valeur fixée c_{tra} .
- La pression partielle de chaque gaz est prise égale à p_{tra} (souvent égale à 1 bar). La donnée de la concentration c_{tra} et de la pression p_{tra} constitue la convention de tracé ou encore convention de travail. Les activités en solution sont assimilées aux concentrations molaires. Ainsi, lorsque les deux espèces du couple sont présentes en solution (espèces dissoutes), chacune des concentrations est prise égale à c_{tra} . La droite correspondante du diagramme sépare alors les domaines de prédominance des deux espèces (les espèces sont dissoutes).

Lorsqu'une seule des espèces est dissoute tandis que l'autre est un solide (équilibre électrochimique hétérogène), la valeur de la concentration en espèce dissoute est fixée par la convention de tracé. La droite correspondante du diagramme délimite alors le domaine d'existence du solide pour la concentration en espèce dissoute donnée (il existe une espèce dissoute et une espèce solide).

Lorsque l'équilibre électrochimique engage une phase gazeuse et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute et la pression partielle de l'espèce gazeuse sont fixées par la convention de tracé. La droite correspondante du diagramme sépare le domaine pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est supérieure à la valeur choisie conventionnellement pour la pression p_{tra} de celui pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est inférieure à la valeur choisie.

1.2. Diagramme $E - pH$ de l'eau, tracé du diagramme

Évolutions du potentiel

L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur :

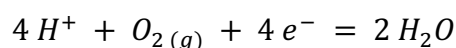
- $O_{2(g)}/H_2O$ (de potentiel standard $E^0_{O_{2(g)}/H_2O} = 1,23 \text{ V}$ à 298 K ;
- $H_2O/H_{2(g)}$ (de potentiel standard $E^0_{H_2O/H_{2(g)}} = 0,00 \text{ V}$ par convention.

Le diagramme fait donc intervenir deux frontières. Nous convenons pour les espèces gazeuses d'une convention de tracé $p_{tra} = 1 \text{ bar}$, qui correspond à la situation expérimentale rencontrée quand on fait barboter le gaz sous la pression extérieure égale à 1 bar.

Chaque évolution du potentiel est tracée en utilisant la démarche suivante :

- annonce du couple oxydant/réducteur étudié ;
- écriture de la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple étudié ;
- écriture de l'équation de NERNST pour le couple étudié ;
- application des principales conventions fixant l'activité des différentes substances intervenant dans l'équation de NERNST.

Étudions le couple $O_{2(g)}/H_2O$: la demi-équation du couple oxydant-réducteur s'écrit :



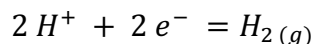
Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

$$E = E^0_{O_2(g)/H_2O} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[H^+]^4 \cdot p_{O_2}}{c^{0^4} \cdot p^0} \right)$$

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

Il s'agit d'une droite de coefficient directeur égal à $-0,06 \text{ V}$.

Étudions le couple $H_2O/H_{2(g)}$: la demi-équation du couple oxydant-réducteur s'écrit :



Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

$$E = E^0_{H_2O/H_{2(g)}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2 \cdot p^0}{c^{0^2} \cdot p_{H_2}} \right)$$

$$E = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$$

Il s'agit une nouvelle fois d'une droite de coefficient directeur égal à $-0,06 \text{ V}$.

Le diagramme est représenté sur la figure ci-dessous.

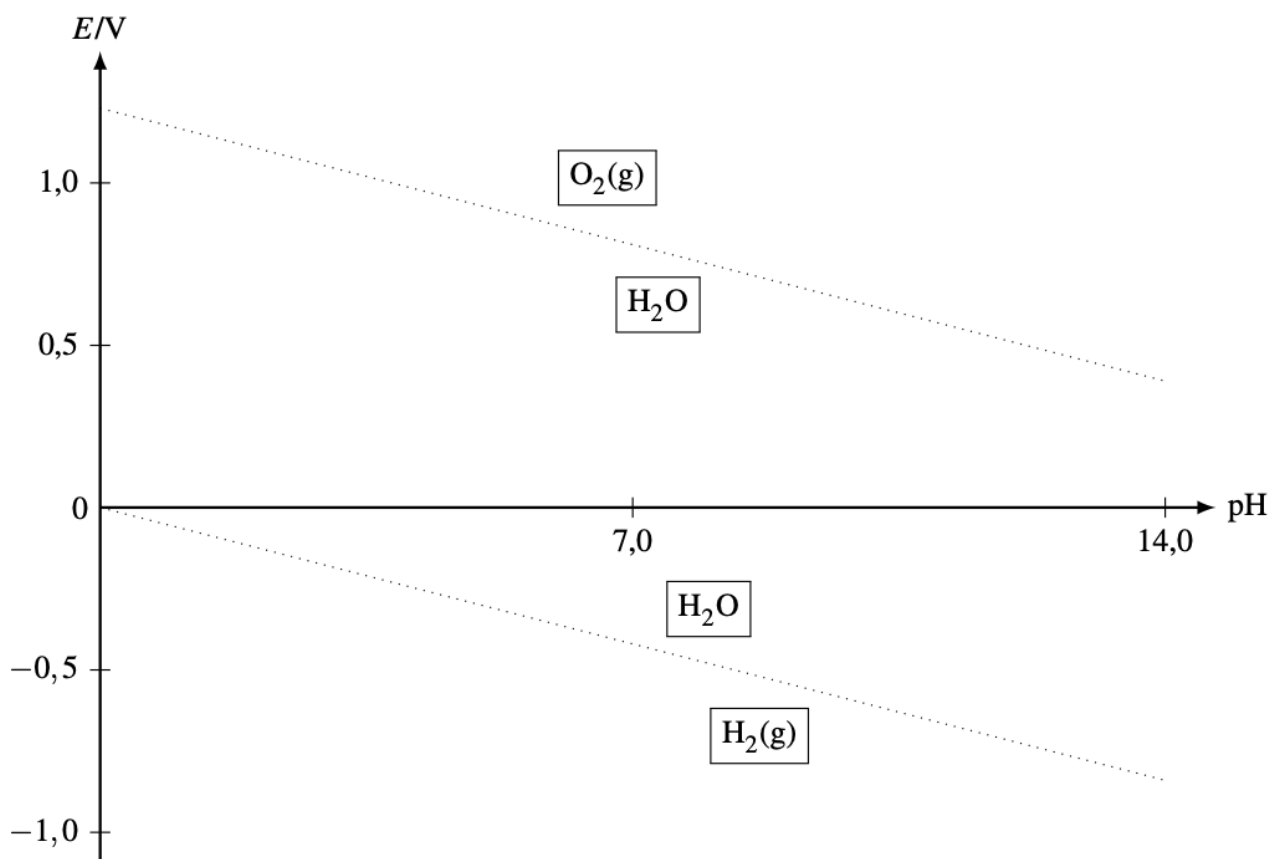
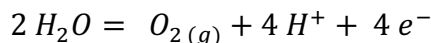


Diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau

Interprétation du diagramme

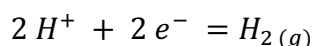
Soit A le point de coordonnées (pH_A, E_A) représentatif de l'état d'un système étudié. Ce point A est positionné sur le diagramme $E - pH$ précédent.

Nous envisageons une première situation : le point A se situe au dessus de la droite supérieure. Ceci signifie que pour le pH égal à pH_A , la pression en dioxygène p_{O_2} tend à dépasser la pression de tracé $p_{tra} = 1 \text{ bar}$: $p_{O_2} > p_{tra}$, il y a formation de dioxygène gazeux selon la réaction d'oxydation de l'eau :



(les électrons sont évidemment captés par un oxydant).

Nous envisageons une deuxième situation : le point A se situe au-dessous de la droite inférieure. Ceci signifie que pour le pH égal à pH_A , la pression en dihydrogène p_{H_2} tend à dépasser la pression de tracé $p_{tra} = 1 \text{ bar}$: $p_{H_2} > p_{tra}$, il y a formation de dihydrogène gazeux selon la réaction de réduction de l'eau :



(les électrons sont fournis par un réducteur).

Entre les deux domaines, l'eau n'est ni réduite ni oxydée, elle est stable : on parle de domaine de stabilité de l'eau.

Le domaine supérieur est le domaine de formation du dioxygène $O_{2(g)}$ tandis que le domaine inférieur est le domaine de formation du dihydrogène $H_{2(g)}$.

Exercice

Droite frontière d'un diagramme $E - pH$

Considérons le cas du couple MnO_4^- / Mn^{2+} , indiquer l'équation de la droite $E = f(pH)$ du diagramme $E - pH$ en acceptant la convention qui fixe chaque concentration en espèce dissoute égale à c_{tra} .

Écrivons la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple oxydant-réducteur MnO_4^- / Mn^{2+} :



Le potentiel d'équilibre est fourni par la loi de NERNST selon :

$$E = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right) / V$$
$$E = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^\circ - \frac{0,06}{5} 8pH + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) / V.$$

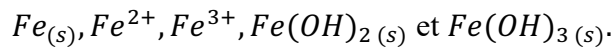
En utilisant la convention fixée par l'énoncé, il vient l'équation de droite cherchée :

$$E = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^\circ - 0,096pH / V.$$

Ce résultat montre que lorsque le pH augmente, le potentiel d'oxydoréduction diminue : l'ion MnO_4^- se révèle **de moins en moins oxydant**.

2. Diagramme $E - pH$ du fer

Considérons l'élément fer sous les formes suivantes :



Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

2.1. Conventions, diagramme de situation

La convention de tracé choisie pour le tracé du diagramme est $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration en espèce dissoute). Les pK_s , des précipités $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$ sont respectivement égaux à 15,1 et 37,0 à 298 K. Les potentiels standard sont donnés à la même température par $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ V}$ et $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = 0,44 \text{ V}$. La première étape consiste à dresser un diagramme simplifié que nous qualifierons ici de diagramme de situation et qui figure le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces (domaine de prédominance pour une espèce dissoute ou domaine d'existence pour une phase solide). Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel E . Le diagramme de situation signale l'existence de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent, et de frontières entre espèces de même nombre d'oxydation.

Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le fer doit posséder un nombre d'oxydation élevé. Ce constat permet de pré-positionner les domaines de stabilité des espèces de nombre d'oxydation différent. Plus le pH augmente, plus on rencontre des espèces stables en milieu basique.

Frontières verticales

Les frontières verticales correspondent aux frontières entre espèces au même nombre d'oxydation. Cette situation est rencontrée lorsqu'une espèce est susceptible de subir des réactions acido-basiques ou bien des réactions de précipitation/complexation par modification du pH (formation d'hydroxydes solides par exemple).

- Dans le cas de la frontière entre une forme soluble AH et une forme soluble A^- , la frontière verticale signale l'égalité des concentrations entre les espèces AH et A^- : la frontière est rencontrée en $pH = pK_A (AH/A^-)$.
- Dans le cas de la frontière entre une forme soluble et une forme solide, la frontière signale le pH d'apparition ou de disparition de la forme solide (pour une concentration en forme dissoute égale à la concentration de tracée c_{tra} retenue).

Pour identifier le positionnement en pH des frontières verticales dans le cas du diagramme $E - pH$ du fer, déterminons pour un nombre d'oxydation fixé (ici +II ou +III) la gamme de pH dans laquelle existent les précipités d'hydroxydes de fer. Étudions tout d'abord le cas du fer au nombre d'oxydation égal à +II. Pour ce faire, considérons une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Fe(OH)_{2(s)}$ apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-15,1} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h} \right)^2$$

qui implique :

$$pH = 7,45$$

Ainsi, au-dessus de $pH = 7,45$ le précipité $Fe(OH)_2(s)$ est présent. Au-dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à +II reste l'ion Fe^{2+} . Le domaine d'existence de $Fe(OH)_2(s)$ est rencontré pour pH supérieur à 7,45.

De la même façon nous pouvons étudier le cas du fer au nombre d'oxydation égal à +III : considérons une solution contenant des ions Fe^{3+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Fe(OH)_3(s)$ apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-38} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h} \right)^3$$

qui implique :

$$pH = 2,33$$

Ainsi au-dessus de $pH = 2,33$ le précipité $Fe(OH)_3(s)$ est présent. Au-dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Fe^{3+} . Le domaine d'existence de $Fe(OH)_3(s)$ est rencontré pour pH supérieur à 2,33.

Allure du diagramme de situation, frontières

Le diagramme figurant le positionnement relatif des espèces en potentiel et en pH est présenté ci-dessous. Il signale l'existence de frontières verticales, et préfigure la position relative des domaines de stabilité d'espèces de nombre d'oxydation différent.

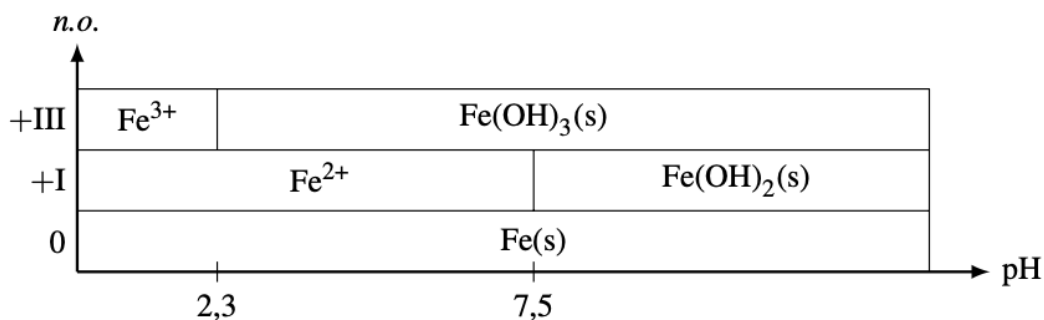


Diagramme de situation (cas du fer)

Le diagramme de situation indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH pour la détermination de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent.

- Pour $pH < 2,33$ les couples oxydant-réducteur sont : Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Fe^{2+}/Fe(s)$.
- Pour $2,33 < pH < 7,45$ il faut considérer les couples : $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$ et $Fe^{2+}/Fe(s)$.
- Pour $pH > 7,45$ les couples sont : $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_2(s)/Fe(s)$.

Nous pouvons identifier à l'aide du diagramme de situation les substances susceptibles de présenter une frontière commune sur le diagramme $E - pH$. Ainsi nous identifions clairement qu'il est raisonnable de rechercher l'équation de la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} mais qu'il peut sembler a priori absurde d'envisager une frontière entre les domaines d'existence de $Fe(s)$ et de $Fe(OH)_3(s)$.

Le diagramme de situation préfigure l'allure définitive du diagramme $E - pH$. Le diagramme de situation ne fait pas clairement apparaître des situations plus compliquées, notamment les espèces instables à cause de réactions de dismutation.

Exercice

Diagramme de situation du thallium

Dresser le diagramme de situation correspondant au thallium Tl dont les formes considérées sont $Tl_{(s)}$, Tl^+ , Tl^{3+} et l'hydroxyde $Tl(OH)_3(s)$. On donne à 298 K la valeur numérique $pK_s(Tl(OH)_3(s)) = 44$. La convention de tracé adoptée est $c_{tra} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration de chaque espèce dissoute).

Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le thallium doit posséder un nombre d'oxydation élevé. Nous identifions l'existence de frontières verticales : nous déterminons pour un nombre d'oxydation fixé (ici +III) la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxyde de thallium. Pour ce faire, nous considérons une solution contenant des ions Tl^{3+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Tl(OH)_3(s)$ apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-44} = 10^{-4} \left(\frac{K_e}{h} \right)^3$$

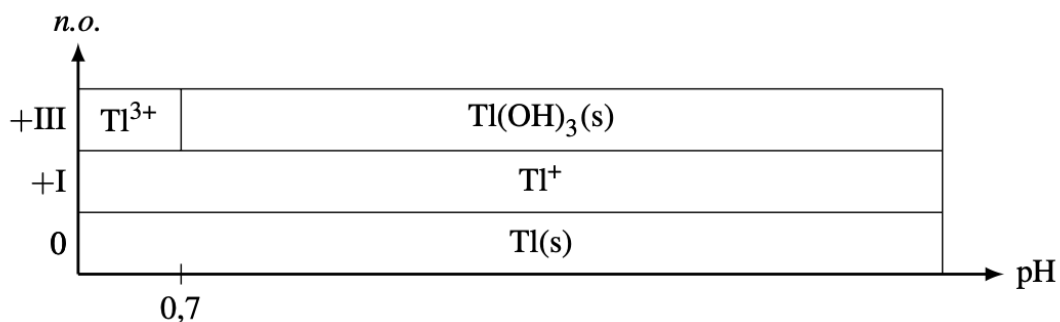
qui implique :

$$\text{pH} = 0,67.$$

Ainsi, au dessus de $\text{pH} = 0,67$ le précipité $Tl(OH)_3(s)$ est présent.

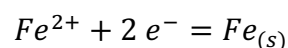
Au dessous de ce pH la seule forme du thallium de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Tl^{3+} .

Le **domaine d'existence** de $Tl(OH)_3(s)$ est rencontré pour pH supérieur à 0,67. Le thallium de nombre d'oxydation égal à +I reste l'ion Tl^+ quel que soit le pH et le thallium de nombre d'oxydation égal à 0 est le métal $Tl(s)$ pour tout pH. Nous avons par conséquent une diagramme de situation de la forme présentée à la figure 10.3.



2.2. Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent

Pour $pH < 2,33$ considérons le couple oxydant-réducteur $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$: la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



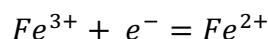
et le potentiel d'équilibre s'écrit :

$$E = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log ([Fe^{2+}]) = -0,50 \text{ V}$$

$$E = -0,50 \text{ V}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[Fe^{2+}] = c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour $pH < 2,33$ considérons maintenant le couple oxydant-réducteur Fe^{3+}/Fe^{2+} : la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



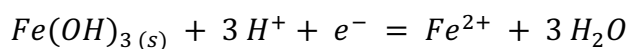
et le potentiel d'équilibre s'écrit :

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

$$E = 0,77 \text{ V}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour $2,33 < pH < 7,45$ l'équation relative au couple oxydant-réducteur $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$ est inchangée. Le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est remplacé par le couple engageant l'espèce $Fe(OH)_3_{(s)}$ alors présente, il s'agit du couple $Fe(OH)_3_{(s)}/Fe^{2+}$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :



Le potentiel d'équilibre est fourni à 298 K par :

$$E = E^0_{Fe(OH)_3_{(s)}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \left(\frac{h^3}{[Fe^{2+}]}\right)$$

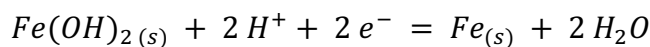
$$E = E^0_{Fe(OH)_3_{(s)}/Fe^{2+}} - 0,06 \log(c_{tra}) - 0,18 \text{ pH}$$

$$E = C - 0,18 \text{ pH}$$

La valeur de C peut être déterminée par continuité du potentiel relatif au couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ en $pH = 2,33$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 1,18 - 0,18 \text{ pH}$$

Pour $pH > 7,45$ considérons tout d'abord le couple $Fe(OH)_2_{(s)}/Fe_{(s)}$ (qui remplace le couple $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Le potentiel d'équilibre s'écrit à 298 K :

$$E = E^0_{Fe(OH)_2_{(s)}/Fe_{(s)}} + \frac{0,06}{2} \log (h^2)$$

$$E = E^0_{Fe(OH)_2_{(s)}/Fe_{(s)}} - 0,06 \text{ pH}$$

avec $E^0_{Fe(OH)_2_{(s)}/Fe_{(s)}}$ constante déterminée en $pH = 7,45$ par continuité du potentiel relatif au $Fe(+II)/Fe(0)$.

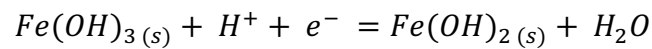
$$-0,50 = E^0_{Fe(OH)_2_{(s)}/Fe_{(s)}} - 0,06 \times 7,45$$

$$E^0_{Fe(OH)_2_{(s)}/Fe_{(s)}} = -0,05 \text{ V}$$

Le potentiel prend la forme :

$$E = -0,05 - 0,06 \text{ pH}$$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$ (qui remplace le couple $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Le potentiel d'équilibre prend alors à 298 K la forme :

$$E = E^0_{Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)} + 0,06 \log (h)$$

$$E = E^0_{Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)} - 0,06 \text{ pH}$$

La grandeur $E^0_{Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)}$ constante est déterminée par continuité du potentiel relatif au couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ en $\text{pH} = 7,45$: ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E = 0,29 - 0,06 \text{ pH}$$

Le tracé complet du diagramme conduit au résultat présenté ci-dessous :

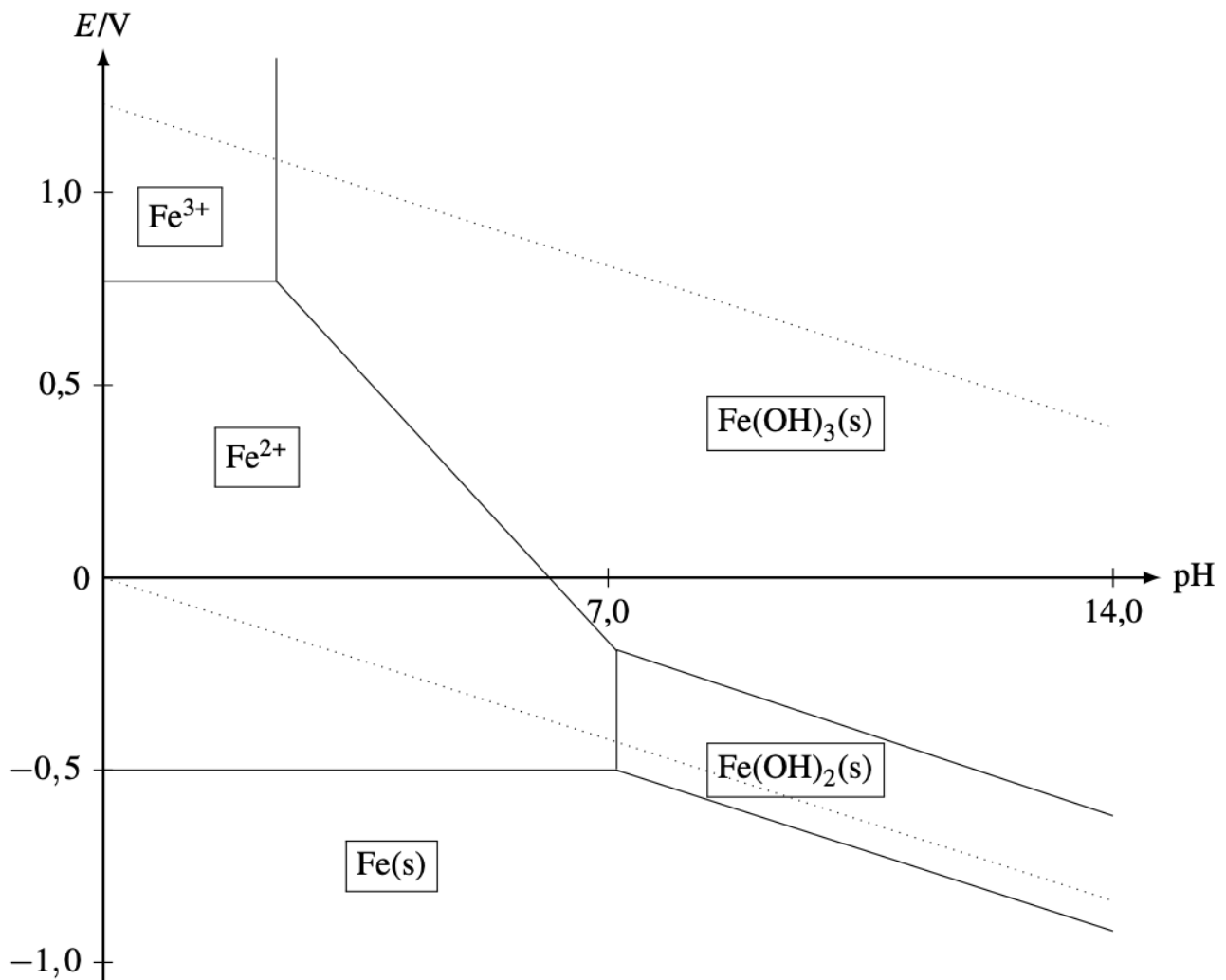


Diagramme $E - \text{pH}$ du fer

Exercice

Diagramme $E - pH$ du thallium

Établir les équations des frontières du diagramme $E - pH$ du thallium (espèces considérées $Tl_{(s)}$, Tl^+ , Tl^{3+} et l'hydroxyde $Tl(OH)_3(s)$). La convention de tracé $c_{tra} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration de chacune des espèces dissoutes). Par ailleurs on fournit (outre les valeurs numériques proposées dans le précédent exercice) les valeurs à 298 K :

$$E^0_{Tl^+/Tl} = -0,34 \text{ V} ; E^0_{Tl^{3+}/Tl^+} = 1,26 \text{ V} .$$

Le diagramme de situation dressé lors du précédent exercice résolu est utilisé et permet d'identifier les domaines possédant *a priori* une frontière commune.

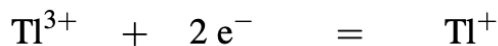
Considérons le couple $Tl^+/Tl(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :



Le potentiel de la frontière est donné à 298 K, en appliquant les conventions indiquées, par :

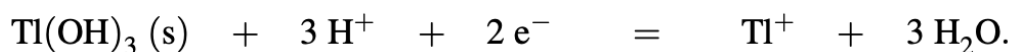
$$E = E^0_{Tl^+/Tl} + 0,06 \log(c_{tra}) = -0,58 \text{ V} .$$

Considérons le couple $Tl(+III)/Tl(+I)$. Pour $pH < 0,67$, il s'agit du couple Tl^{3+}/Tl^+ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :



Le potentiel d'équilibre s'écrit : $E = E^0_{Tl^{3+}/Tl^+} = 1,26 \text{ V}$.

Pour $pH > 0,67$ le solide $Tl(OH)_3(s)$ existe et la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :



Le potentiel d'équilibre s'écrit à 298 K :

$$E = E^0_{Tl(OH)_3(s)/Tl^+} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^3}{[Tl^+]} \right) = C - 0,09 pH / V$$

avec :

$$C = E^0_{Tl(OH)_3(s)/Tl^+} - 0,03 \log([Tl^+]) = E^0_{Tl(OH)_3(s)/Tl^+} - 0,03 \log(c_{tra}).$$

Il s'agit d'une grandeur constante dont la *valeur numérique* peut être déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple $Tl(+III)/Tl(+I)$ en $pH = 0,67$.

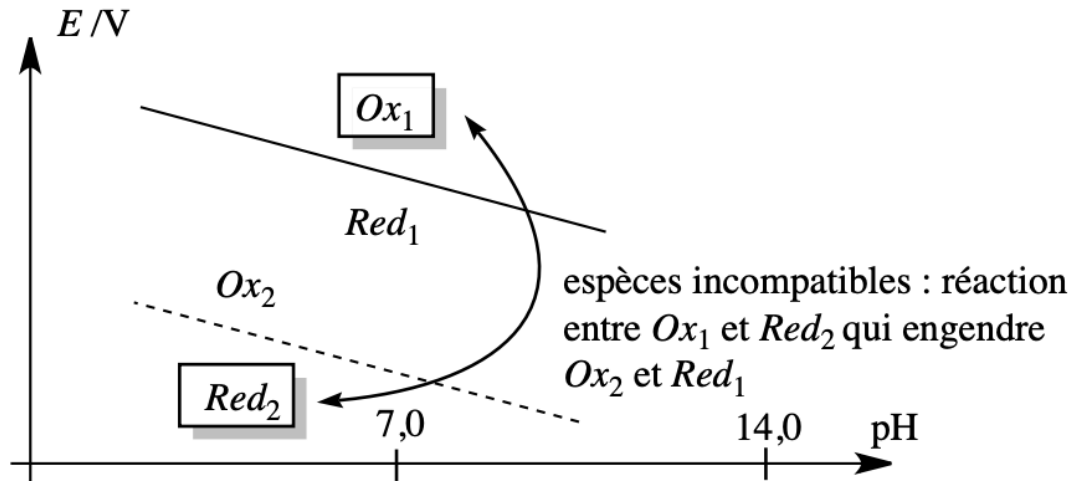
L'application numérique conduit à la valeur $C = 1,32 \text{ V}$.

2.3. Utilisation du diagramme

Un diagramme $E - pH$ est utilisé en superposition. Ceci signifie que deux diagrammes sont superposés afin de permettre la lecture de réactions favorables.

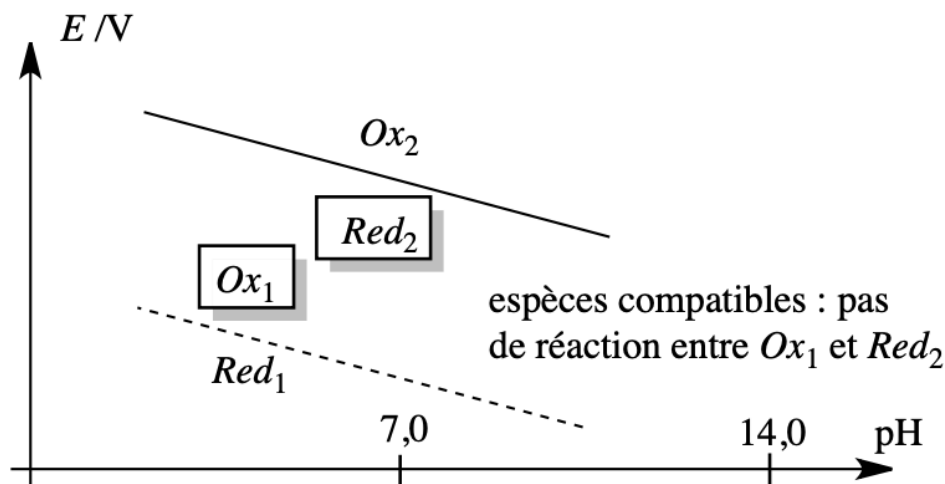
Les résultats essentiels à retenir pour une lecture de diagramme sont les suivants :

- deux espèces Ox_1 et Red_2 engagées dans les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 réagissent favorablement à l'occasion d'une réaction d'oxydoréduction dès que les domaines correspondant aux espèces Ox_1 et Red_2 sont disjoints sur une superposition de diagrammes $E - pH$.



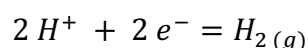
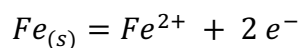
Cas d'une réaction favorable (espèces incompatibles)

- Au contraire, s'il existe un domaine commun de stabilité pour les espèces Ox_1 et Red_2 sur une superposition de diagrammes $E - pH$, les espèces Ox_1 et Red_2 sont compatibles et ne conduisent pas à une réaction d'oxydoréduction favorable.

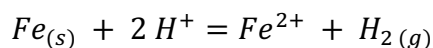


Cas d'une réaction défavorable (espèces compatibles)

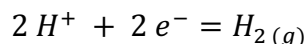
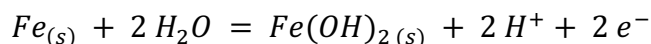
Nous appliquons ce principe de lecture. Le diagramme $E - pH$ du fer et de l'eau sont superposés (voir figure précédente) : toute espèce ne disposant pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau est amenée à réagir avec l'eau afin de former des espèces compatibles (disposant d'un domaine commun de stabilité). Ainsi les domaines du fer $Fe_{(s)}$ et de l'eau sont disjoints : le fer est oxydé en solution aqueuse acide en ions Fe^{2+} (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté). Pour un pH plus élevé, le fer est oxydé en solution aqueuse basique en hydroxyde $Fe(OH)_{2(s)}$ (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté). L'équation-bilan de la réaction en milieu acide est la combinaison de deux demi-équations :



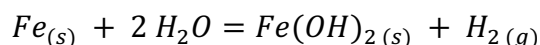
qui fournit :



En milieu basique, l'équation-bilan est encore la combinaison de deux demi-équations :



qui fournit :



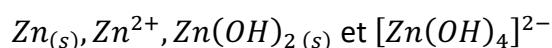
Les espèces Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$ disposent d'un domaine commun de stabilité avec l'eau : aucune réaction favorable ne les engage vis-à-vis de l'eau.

Notons le résultat important suivant : plus le pH augmente et plus le potentiel d'équilibre relatif au couple $Fe(+II)/Fe(0)$ diminue. Le caractère *réducteur* du fer est donc exalté lorsque le pH augmente.

Les prévisions de réactions issues de la lecture de diagrammes potentiel-pH sont des prévisions thermodynamiques, étudiant la faisabilité d'une réaction d'oxydoréduction. La vitesse des réactions n'est pas étudiée ici, même si elle joue un rôle essentiel dans l'étude du déroulement d'un processus chimique. Nous noterons qu'il existe des réactions favorables du point de vue de la thermodynamique, mais qui ne sont pas observées en pratique pour des raisons cinétiques (la vitesse de réaction est très faible). Ainsi, la superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et du diagramme $E - pH$ associé aux espèces MnO_4^-/Mn^{2+} montre que les ions permanganate MnO_4^- ne devraient pas exister dans l'eau en solution acide, car ils sont *a priori* en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène gazeux (prévisions thermodynamique). Pourtant, les solutions aqueuses d'ions permanganate sont d'usage fréquent au laboratoire, car la cinétique associée à l'oxydation de l'eau est très lente.

3. Diagramme E-pH du zinc

Considérons l'élément zinc sous les formes suivantes :



La construction de ce diagramme permet d'illustrer la marche à suivre lors de la redissolution d'un hydroxyde en milieu basique (hydroxyde amphotère).

3.1. Conventions, diagramme de situation

La convention de tracé choisie pour le tracé du diagramme est $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration de chacune des espèces dissoutes). Le pK_S du précipité $Zn(OH)_{2(s)}$ vaut 17,0 à 298 K

et la constante globale de formation β_4 du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ est donnée par $\beta_4 = 10^{15,5}$ à 298 K. Par ailleurs le potentiel standard est donné à la même température par $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}$.

La première étape consiste à dresser le diagramme de situation figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces et signalant notamment l'existence de frontières verticales. Rappelons que ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel.

Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +II la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxydes de zinc, compte tenu du caractère amphotère de cet hydroxyde (il se comporte à la fois comme une espèce acide et comme une espèce basique). Considérons une solution contenant des ions Zn^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Zn(OH)_{2(s)}$ apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-17} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h} \right)^2$$

qui implique :

$$pH = 6,5$$

Ainsi, au-dessus de $pH = 6,5$ le précipité $Zn(OH)_{2(s)}$ est présent. Au dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à +II reste l'ion Zn^{2+} . Si l'augmentation de pH est poursuivie, le caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$ rend possible une redissolution sous forme de complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ selon la réaction :



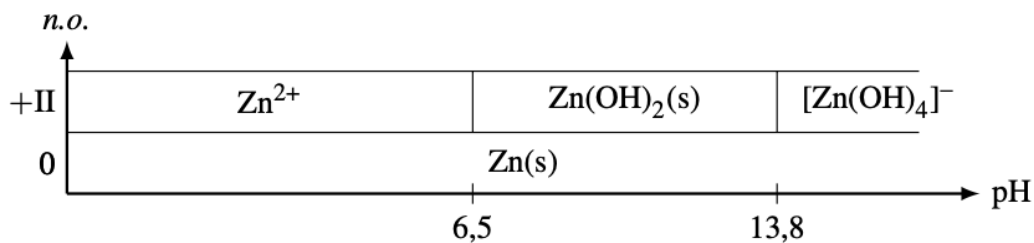
dont la constante d'équilibre K peut être calculée à partir du produit de solubilité K_S de l'hydroxyde de zinc et de β_4 , constante globale de formation du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ par l'expression à 298 K :

$$K = K_S \beta_4 = 10^{-1,5}$$

Lorsque la dernière particule de solide disparaît (solubilisation totale du précipité sous forme de complexe), nous pouvons écrire $[Zn(OH)_4]^{2-} = c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et en utilisant l'expression de la constante d'équilibre K il vient :

$$10^{-1,5} = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{K_e^2} h^2 = \frac{10^{-2}}{10^{-28}} h^2$$

qui permet un calcul de h et donc du pH . L'application numérique fournit $pH = 13,75$. Ainsi, au-dessus de $pH = 13,75$ il n'y a plus de solide et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation +II est le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Le domaine d'existence de $Zn(OH)_{2(s)}$ est rencontré pour un pH compris entre 6,5 et 13,75. Nous pouvons alors dresser le diagramme de situation relatif au couple $Zn(+II)/Zn(0)$ sous la forme présentée ci-dessous :



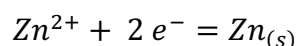
Ce diagramme indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH .

- Pour $pH < 6,5$ le couple oxydant-réducteur à envisager est le couple $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$.
- Pour $6,5 < pH < 13,75$ il faut considérer le couple $Zn(OH)_{2(s)}/Zn_{(s)}$.
- Pour $pH > 13,75$ le couple à étudier s'écrit $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn_{(s)}$.

3.2. Équations des frontières

Le potentiel standard du couple oxydant-réducteur $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ est donné à 298 K : $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}$.

Pour un pH inférieur à $pH = 6,5$ le diagramme de situation engage à envisager le couple majoritaire $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



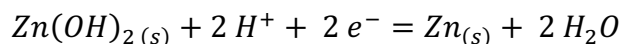
permettant l'écriture du potentiel d'équilibre à 298 K sous la forme :

$$E = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{2} \log (c_{tra})$$

$$E = -0,82 \text{ V}$$

(en utilisant la convention de tracé définie lors de la détermination du diagramme de situation).

Pour $6,5 < pH < 13,75$ l'hydroxyde $Zn(OH)_2(s)$ est présent. La demi-équation d'oxydoréduction correspondante s'écrit :



et permet l'expression du potentiel frontière à 298 K sous la forme :

$$E = E^0_{Zn(OH)_2(s)/Zn(s)} + \frac{0,06}{2} \log (h^2)$$

$$E = E^0_{Zn(OH)_2(s)/Zn(s)} - 0,06pH$$

avec $E^0_{Zn(OH)_2(s)/Zn(s)}$ potentiel standard dont la *valeur numérique* peut être calculée efficacement en utilisant la continuité du potentiel d'équilibre relatif au couple $Zn(+II)/Zn(0)$ en $pH = 6,5$. L'*application numérique* conduit à la valeur $E^0 = -0,43 \text{ V}$.

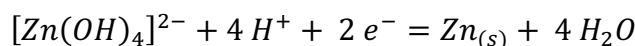
$$-0,82 = E^0_{Zn(OH)_2(s)/Zn(s)} - 0,06 \times 6,5$$

$$E^0_{Zn(OH)_2(s)/Zn(s)} = -0,43 \text{ V}$$

Le potentiel prend la forme :

$$E = -0,43 - 0,06 pH$$

Dans la zone (étroite) correspondant à des pH supérieurs à 13,75, l'hydroxyde solide n'est plus présent et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à +II est le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$. La demi-équation d'oxydoréduction relative au couple oxydant-réducteur $Zn(+II)/Zn(0)$ s'écrit désormais



Et le potentiel d'équilibre est donné à 298 K par :

$$E = E^0_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn(s)} + \frac{0,06}{2} \log (h^4 [[Zn(OH)_4]^{2-}])$$

$$E = C - 0,12 pH$$

où $C = E^0_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn(s)} + 0,03 \log (c_{tra})$, constante dont la valeur numérique peut être calculée efficacement en utilisant la continuité du potentiel d'équilibre relatif au couple $Zn(+II)/Zn(0)$ en $pH = 13,75$. L'*application numérique* conduit à la valeur $C = 0,40 \text{ V}$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 0,40 - 0,12 pH$$

Le tracé du diagramme conduit au résultat ci-dessous :

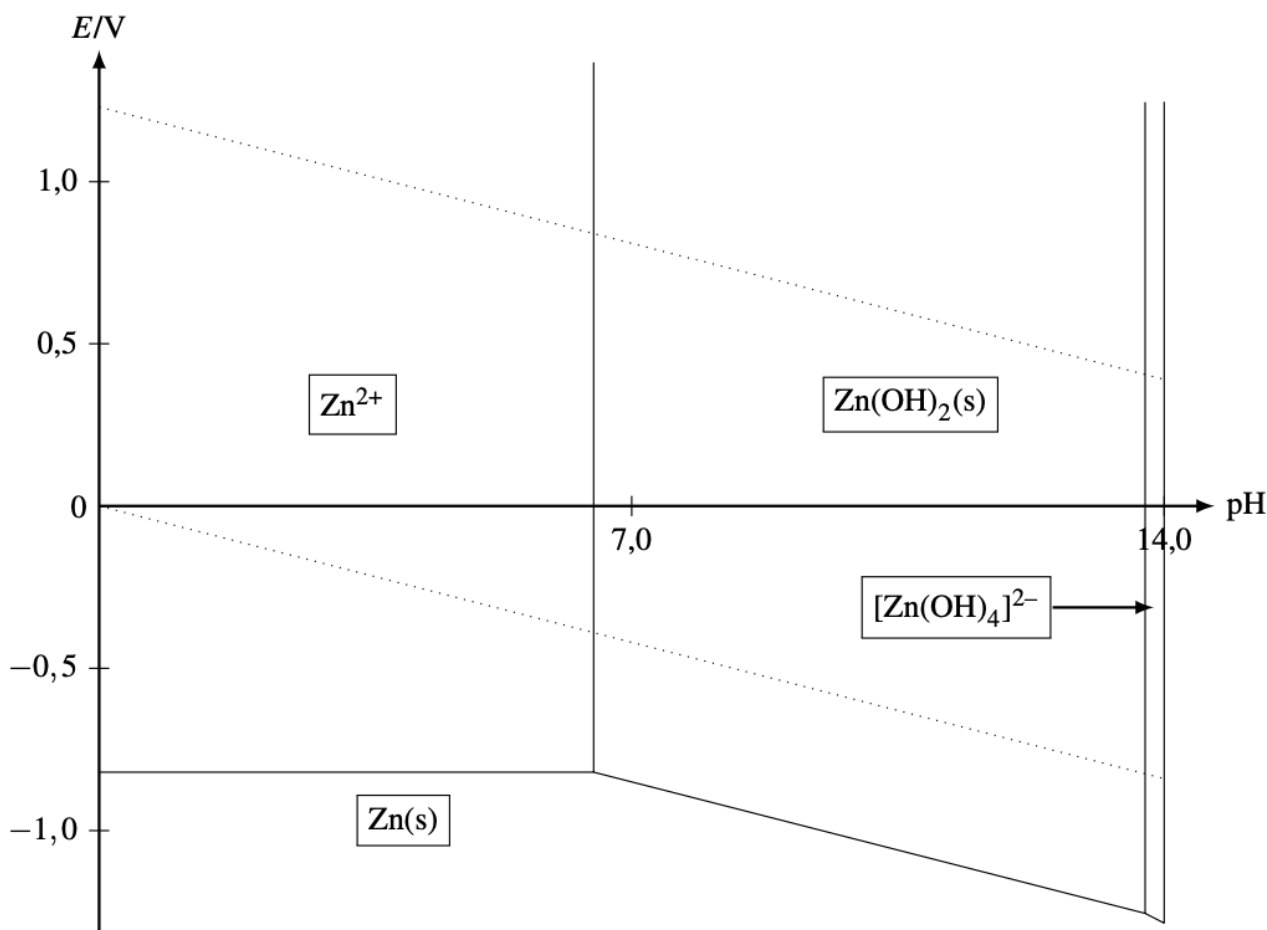
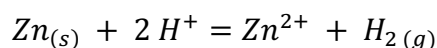


Diagramme $E - pH$ du zinc

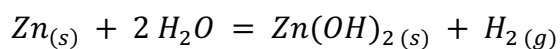
3.3. Utilisation du diagramme

Le diagramme $E - pH$ du zinc et de l'eau sont superposés. La lecture se fait comme évoqué lors de l'exploitation du diagramme relatif au fer : toute espèce ne disposant pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau (domaines disjoints) est amenée à réagir avec l'eau afin de former des espèces compatibles (disposant d'un domaine commun de stabilité). Ainsi les domaines du zinc $Zn_{(s)}$ et de l'eau sont disjoints : le zinc est oxydé en solution aqueuse acide en ions Zn^{2+} (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté) selon une équation-bilan de la forme :

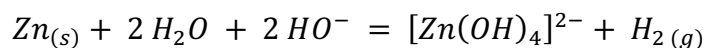


formée par combinaison de deux demi-équations d'oxydoréduction.

L'oxydation du zinc par une solution neutre ou basique forme l'hydroxyde $Zn(OH)_{2(s)}$ ou le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ selon les équations :



et :

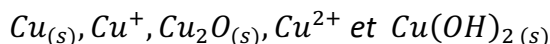


Cette dernière équation est établie par combinaison de deux demi-équations d'oxydoréduction, puis équilibrage en milieu basique pour tenir compte de la nature de la solution aqueuse correspondante.

La lecture du diagramme pour un pH donné conduit à prévoir une réaction entre l'oxydant du couple de potentiel situé le plus haut et le réducteur du couple de potentiel situé le plus bas. Les espèces Zn^{2+} , $Zn(OH)_2(s)$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}$ disposent d'un domaine commun de stabilité avec l'eau : aucune réaction ne les engage vis-à-vis de l'eau.

4. Diagramme E-pH du cuivre

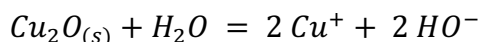
Considérons l'élément cuivre sous les formes suivantes :



Notons ici que l'hydroxyde de cuivre (+I) $Cu(OH)_{(s)}$ est instable, le cuivre de nombre d'oxydation égal à +I est envisagé sous forme Cu^+ soluble ou sous forme d'oxyde solide $Cu_2O_{(s)}$. La construction de ce diagramme va montrer la marche à suivre dans le cas où une espèce envisagée se révèle instable en solution.

4.1. Conventions, diagramme de situation

La convention de tracé choisie pour le tracé du diagramme est $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration de chacune des espèces dissoutes). Le pK_S du précipité $Cu(OH)_2(s)$ vaut 20,0 à 298 K. Un produit de solubilité noté pK_S' est associé au solide $Cu_2O_{(s)}$ et prend à 298 K la valeur $pK_S' = 30$ avec par conséquent K_S' constante d'équilibre associée à 298 K à la réaction :



Par ailleurs les potentiels standard sont donnés à la même température par $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,16 \text{ V}$ et $E^0_{Cu^+/Cu} = 0,52 \text{ V}$. La première étape consiste à dresser le diagramme de situation figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces. Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le cuivre possède un nombre d'oxydation élevé. Plus le pH augmente, plus les espèces rencontrées sont stables en milieu basique. Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +I la gamme de pH dans laquelle existe *a priori* l'oxyde $Cu_2O_{(s)}$. Considérons une solution contenant des ions Cu^+ à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque l'oxyde $Cu_2O_{(s)}$ apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-30} = (10^{-2})^2 \left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique :

$$pH = 1,0$$

Ainsi, au-dessus de $pH = 1,0$ l'oxyde $Cu_2O_{(s)}$ est *a priori* présent. Au-dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +I reste *a priori* l'ion Cu^+ .

Nous pouvons ensuite réaliser le même calcul pour l'hydroxyde de cuivre +II $Cu(OH)_2(s)$ et déterminer la gamme de pH pour laquelle le solide existe effectivement. Considérons une solution contenant des ions Cu^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque l'hydroxyde $Cu(OH)_2(s)$ apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-20} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique :

$$pH = 5,0$$

Ainsi, au-dessus de $pH = 5,0$ l'hydroxyde $Cu(OH)_2(s)$ est présent. Au-dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +II correspond à l'ion Cu^{2+} . Le domaine d'existence de $Cu(OH)_2(s)$ est rencontré pour pH supérieure à 5,0. Nous pouvons alors dresser le diagramme de situation relatif aux espèces $Cu(s)$, Cu^+ , $Cu_2O(s)$, Cu^{2+} et $Cu(OH)_2(s)$ sous la forme présentée ci-dessous :

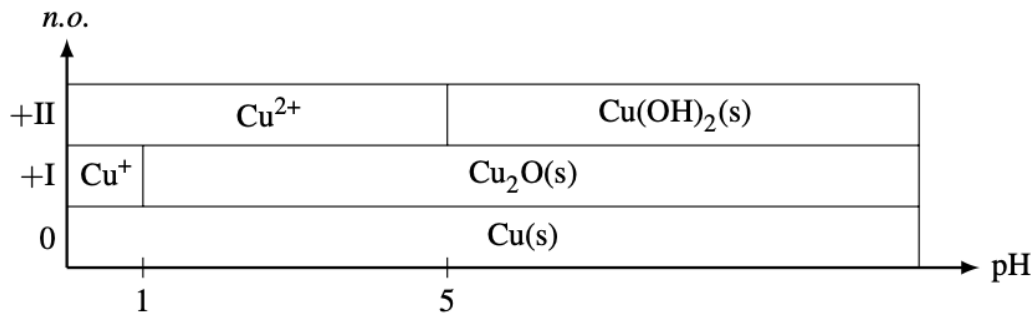


Diagramme de situation (cas du cuivre)

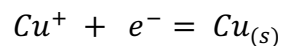
Ce diagramme indique a priori les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH .

- Pour $pH < 1,0$ les couples oxydant-réducteur à envisager sont les couples Cu^{2+}/Cu^+ et $Cu^+/Cu(s)$.
- Pour $1,0 < pH < 5,0$ il convient de considérer les couples $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$ et $Cu_2O(s)/Cu(s)$.
- Pour $pH > 5,0$ les couples engagés sont $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)$ et $Cu_2O(s)/Cu(s)$.

4.2. Équation des frontières

Tracé provisoire, instabilité d'un nombre d'oxydation

Nous réitérons dans le cas du cuivre le travail réalisé sur les espèces contenant du fer ou du zinc, en adoptant une démarche identique. Pour $pH < 1,0$ considérons le couple oxydant- réducteur $Cu^+/Cu(s)$: la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



et le potentiel d'équilibre s'écrit :

$$E = E^0_{Cu^+/Cu(s)} + 0,06 \log ([Cu^+])$$

$$E = +0,40 \text{ V}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[Cu^+] = c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

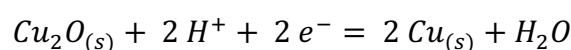
Le potentiel d'équilibre relatif au couple oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu^+ s'écrit :

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0,06 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \right)$$

$$E = 0,16 \text{ V}$$

en utilisant la convention retenue (concentration des espèces dissoutes égale à c_{tra} sur la frontière séparant deux domaines de prédominance ici).

Pour $1,0 < pH < 5,0$ le couple $Cu^+/Cu(s)$ est remplacé par le couple engageant l'espèce $Cu_2O(s)$ alors présente, il s'agit du couple $Cu_2O(s)/Cu(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :



Le potentiel d'équilibre est fourni à 298 K par :

$$E = E^0_{Cu_2O(s)/Cu(s)} + \frac{0,06}{2} \log(h^2)$$

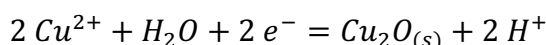
$$E = E^0_{Cu_2O(s)/Cu(s)} - 0,06 pH$$

avec $E^0_{Cu_2O(s)/Cu(s)}$ potentiel standard associé au couple oxydant-réducteur $Cu_2O(s)/Cu(s)$.

La valeur numérique de $E^0_{Cu_2O(s)/Cu(s)}$ peut être rapidement déterminée par continuité du potentiel relatif au couple $Cu(+I)/Cu(0)$ en $pH = 1,0$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 0,46 - 0,06 pH$$

Dans la même gamme de pH , le couple Cu^{2+}/Cu^+ est pour sa part remplacé par le couple engageant l'espèce $Cu_2O(s)$ alors présente, il s'agit du couple $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :



Le potentiel d'équilibre est fourni à 298 K par :

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu_2O(s)} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]^2}{h^2} \right)$$

$$E = C' + 0,06 pH$$

avec $C' = E^0_{Cu^{2+}/Cu_2O(s)} + 0,06 \log(c_{tra})$ grandeur constante.

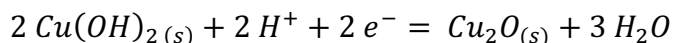
La valeur numérique de C' peut être déterminée par continuité du potentiel relatif au couple $Cu(+II)/Cu(+I)$ en $pH = 1,0$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 0,10 + 0,06 pH$$

Pour $pH > 5,0$ considérons tout d'abord le couple $Cu_2O(s)/Cu(s)$ dont l'équation d'oxydoréduction et le potentiel frontière sont inchangés par rapport à la situation évoquée dans la gamme de pH comprise entre $pH = 1,0$ et $pH 5,0$. Le potentiel s'écrit à 298 K :

$$E = 0,46 - 0,06 pH$$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)$ qui remplace dans cette gamme de pH le couple $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



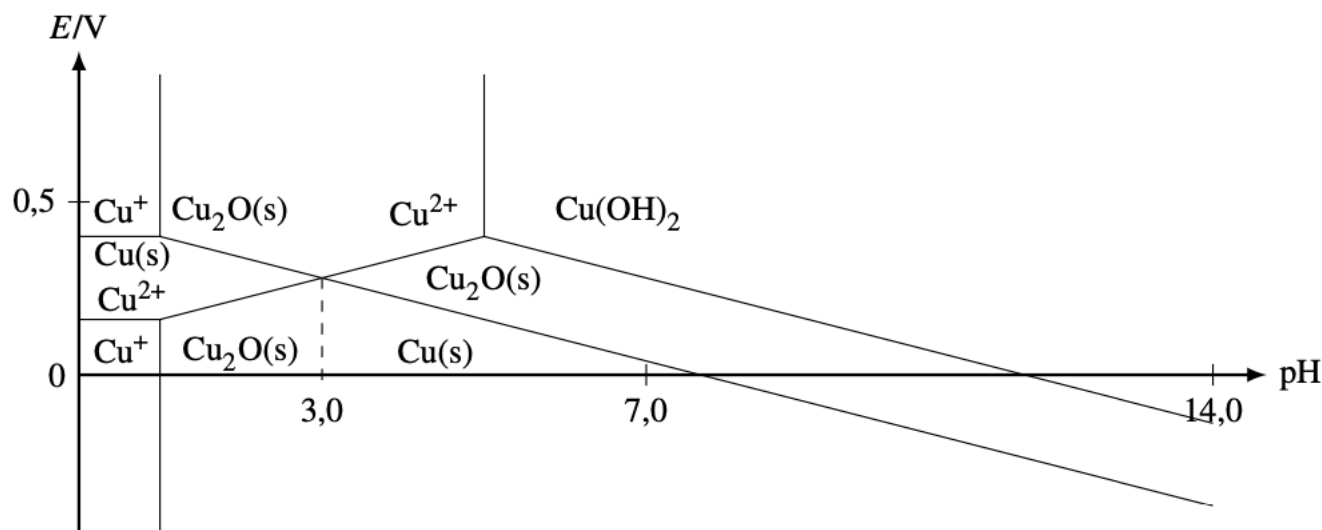
Le potentiel d'équilibre prend alors à 298 K la forme :

$$E = E^0_{Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)} + \frac{0,06}{2} \log(h^2)$$

La grandeur $E^0_{Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)}$ constante est déterminée par continuité du potentiel relatif au couple $Cu(+II)/Cu(+I)$ en $pH = 5,0$: ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E = 0,70 - 0,06 pH$$

Le tracé du diagramme conduit au résultat suivant :

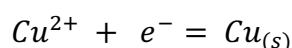


Tracé provisoire du diagramme $E - pH$ du cuivre

Une incohérence apparaît dans le diagramme pour tout pH inférieur à 3,0. En effet le diagramme montre qu'il n'existe pas de zone de stabilité correspondant au cuivre de nombre d'oxydation égal à +I dans ce domaine de pH : Cu^+ et $Cu_2O(s)$ se révèlent instables, ils participent à une réaction de dismutation fournissant du cuivre $Cu(s)$ et des ions Cu^{2+} . Dans toute cette gamme de pH , il faut corriger le tracé précédent.

Tracé définitif, lecture

Pour tout pH inférieur à 3,0 seules les espèces $Cu(s)$ et Cu^{2+} présentent un domaine de stabilité. En conséquence, il convient d'envisager l'existence d'une frontière entre ces deux zones. Rappelons que l'existence de cette frontière n'était pas clairement visible par lecture du diagramme de situation, compte tenu de l'existence de cuivre au nombre d'oxydation égal à +I. Le couple oxydant-réducteur considéré est le couple $Cu^{2+}/Cu(s)$, la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



et le potentiel d'équilibre s'écrit à 298 K sous la forme :

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu(s)} + \frac{0,06}{2} \log ([Cu^{2+}])$$

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu(s)} + \frac{0,06}{2} \log (c_{tra})$$

Le potentiel d'équilibre relatif au couple oxydant-réducteur $Cu^{2+}/Cu(s)$ s'obtient par continuité du potentiel en $pH = 3,0$:

$$E = 0,28 V$$

Le tracé définitif du diagramme est présenté ci-dessous. Les couples relatifs au solvant (eau) sont superposés.

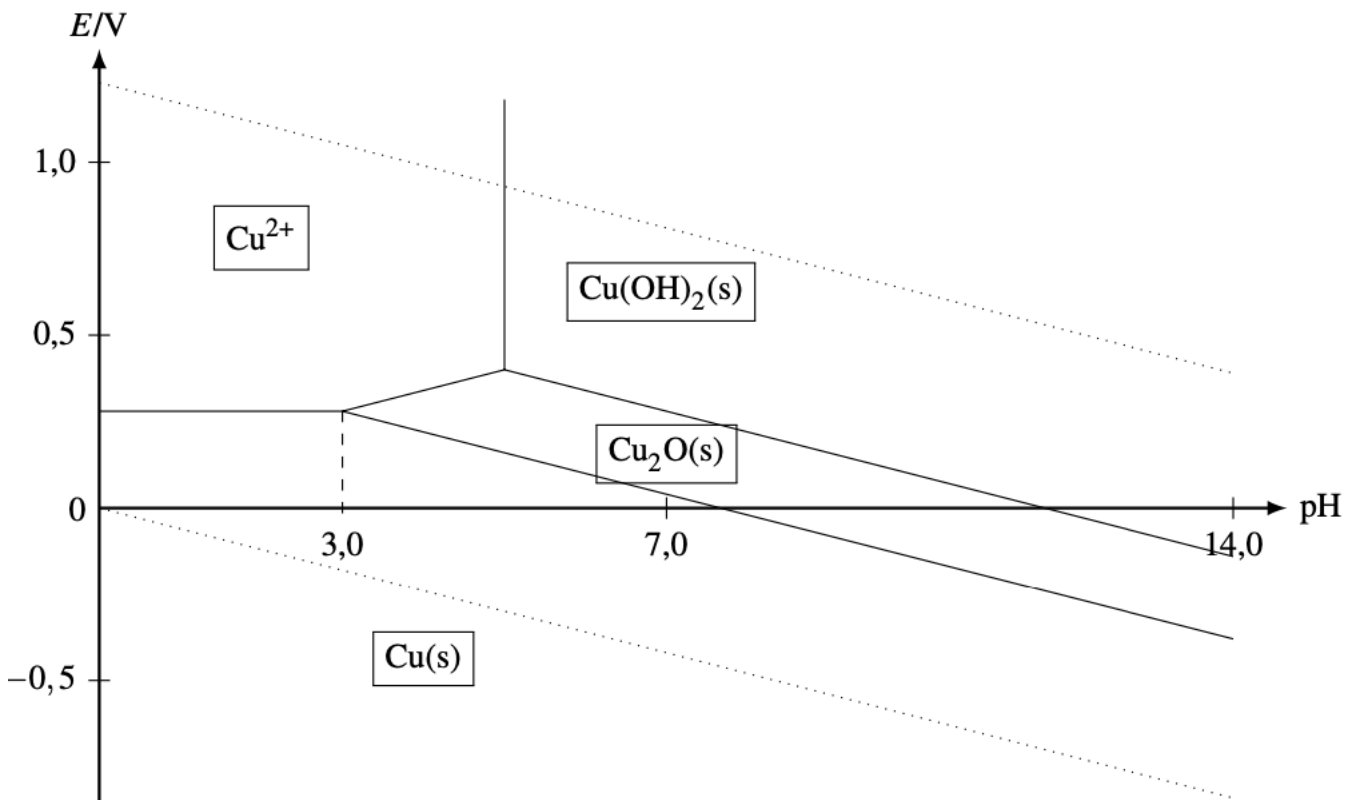


Diagramme $E - pH$ du cuivre

La lecture du diagramme identifie une zone commune de stabilité pour le cuivre métallique et le solvant eau. Ainsi le cuivre (même placé en milieu acide) n'est pas attaqué par l'eau et ne conduit pas à un dégagement de dihydrogène (comme dans le cas du fer ou du zinc).

De même, les espèces Cu^{2+} , $Cu_2O(s)$ et $Cu(OH)_2(s)$ se révèlent également stables dans l'eau (à un pH évidemment compatible avec leur existence).

Le cuivre est attaqué par de l'acide nitrique ($H^+ + NO_3^-$) et conduit à un dégagement de monoxyde d'azote $NO_{(g)}$ (qui s'oxyde ensuite en dioxyde d'azote $NO_{2(g)}$ à l'air libre). La situation diffère des cas précédemment évoqués car l'agent oxydant n'est pas l'ion H^+ mais l'ion nitrate NO_3^- . Le cuivre est donc un métal notablement moins réducteur que de nombreux métaux usuels (fer, aluminium. . .) en milieu humide, il peut par exemple être utilisé en plomberie.

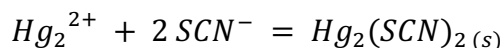
5. Généralisation : diagrammes $E - pL$

Nous avons rencontré en première année des diagrammes de prédominance adaptés aux ions complexes et des diagrammes d'existence correspondant à des espèces insolubles (précipités). Lorsque des espèces interviennent non seulement dans des processus de complexation ou de précipitation mais aussi dans des réactions d'échange électronique, il est possible de visualiser sur un diagramme à deux dimensions les domaines de stabilité des différentes espèces. Il s'agit de diagrammes $E - pL$: le potentiel d'oxydoréduction E figure en ordonnées tandis que $pL = -\log [L]$ figure en abscisses (L désigne une particule échangée à l'occasion du processus de complexation ou de précipitation).

Il s'agit d'une généralisation des diagrammes $E - pH$ à l'échange de particules autres que le proton H^+ . Les raisonnements menés sont en tous points comparables aux cas évoqués dans les paragraphes consacrés aux diagrammes $E - pH$. Pour cette raison nous nous contenterons dans la suite de traiter un exemple simple.

5.1. Exemple simple, diagramme $E - pSCN$

Le mercure Hg intervient à l'occasion du couple oxydant-réducteur $Hg_2^{2+}/Hg(l)$. Le potentiel standard est fourni à 298 K : $E^0_{Hg_2^{2+}/Hg(l)} = 0,79 V$. L'ion mercure (+II) Hg_2^{2+} est susceptible d'être précipité par un ajout d'ions thiocyanate SCN^- selon la réaction :



Le pK_S associé au précipité $Hg_2(SCN)_2(s)$ est à 298 K : $pK_S = 19,5$. Le but de ce paragraphe est de fournir le diagramme $E - pSCN$ (avec $pSCN = -\log [SCN^-]$) adapté aux espèces du mercure considérées. La convention de tracé, précisant la quantité totale de mercure en solution, est donnée par $c_{tra} = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$.

Tracé du diagramme de situation

De façon tout à fait similaire aux cas évoqués pour les diagrammes $E - pH$, nous devons identifier en fonction de $pSCN$ les frontières entre domaines de stabilité à considérer a priori.

Imaginons une solution limpide contenant des ions Hg_2^{2+} à la concentration de tracé. Des ions thiocyanate sont ajoutés (sans variation de volume) ; au moment où le précipité apparaît, le produit de solubilité du thiocyanate de mercure (+II) s'écrit :

$$K_S = c_{tra} [SCN^-]^2$$

qui permet de déterminer la valeur de $pSCN$ d'apparition du solide : $pSCN = 9,7$. Ainsi pour $pSCN > 9,7$, le solide $Hg_2(SCN)_2(s)$ n'existe pas tandis que la solution contient l'espèce solide pour $pSCN < 9,7$. Si nous utilisons le fait que plus le potentiel E s'élève, plus les espèces oxydées sont présentes, il est désormais possible de dresser le diagramme de situation associé au diagramme $E - pSCN$ sous la forme présentée à la figure ci-dessous :

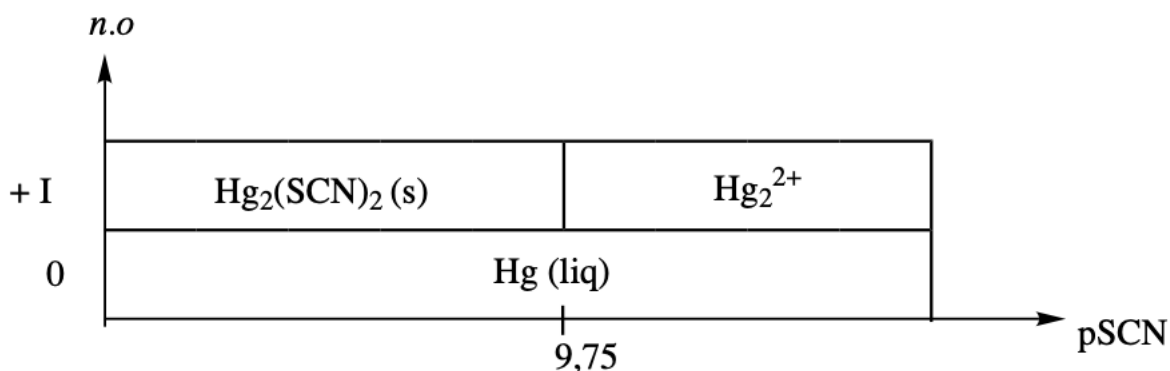
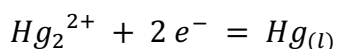


Diagramme de situation mercure/thiocyanate

Tracé du diagramme $E - pSCN$

Il convient ici de débiter le tracé par le domaine pour lequel des valeurs numériques sont explicitement fournies. Les données concernent prioritairement le couple $Hg_2^{2+}/Hg(l)$ (le potentiel standard est numériquement indiqué), par conséquent nous débiterons notre étude par la zone $pSCN > 9,7$ qui correspond à la zone de stabilité du couple évoqué, compte tenu du diagramme de situation tracé au paragraphe précédent. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



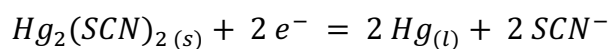
Et le potentiel d'oxydoréduction prend à 298 K la forme :

$$E = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg(l)} + \frac{0,06}{2} \log ([Hg_2^{2+}])$$

$$E = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg(l)} + \frac{0,06}{2} \log (c_{tra})$$

$$E = 0,79 \text{ V}$$

en appliquant la convention de tracé retenue. Dans la zone $pSCN < 9,7$, il convient de tenir compte de l'existence du solide en écrivant la demi-équation d'oxydoréduction :



Le potentiel d'oxydoréduction s'écrit alors :

$$E = E^0_{Hg_2(SCN)_2(s)/Hg(l)} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[SCN^-]^2} \right)$$

$$E = E^0_{Hg_2(SCN)_2(s)/Hg(l)} + 0,06 pSCN$$

La grandeur $E^0_{Hg_2(SCN)_2(s)/Hg(l)}$ est calculable à partir du potentiel standard $E^0_{Hg_2^{2+}/Hg(l)}$ et du pK_S correspondant au solide $Hg_2(SCN)_2(s)$ sous la forme :

$$E^0_{Hg_2(SCN)_2(s)/Hg(l)} = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg(l)} - 0,03 pK_S$$

$$E = 0,21 + 0,06 pSCN$$

mais une méthode rapide consiste à utiliser la continuité du potentiel d'oxydoréduction en $pSCN = 9,7$.

Le tracé du diagramme est présenté ci-dessous :

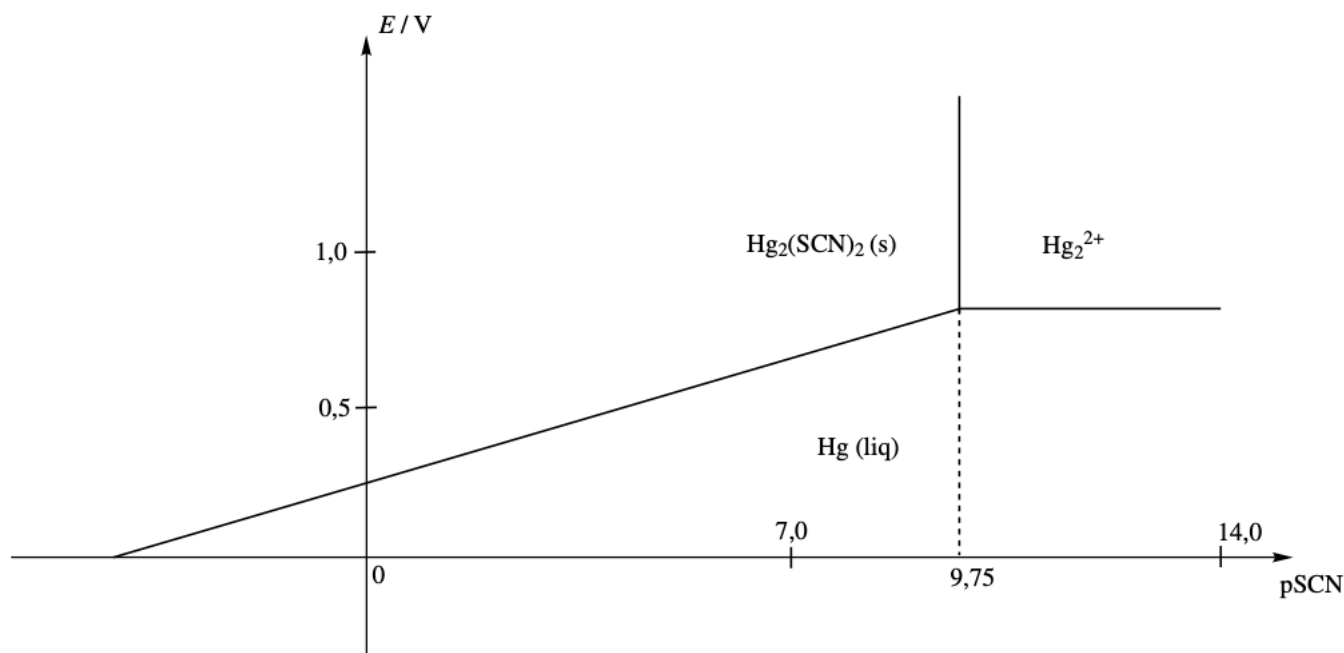


Diagramme $E - pSCN$ du mercure (nombres d'oxydation 0 et +I)

5.2. Présentation du diagramme complet

Il est possible de poursuivre l'étude débutée au paragraphe précédent en considérant les espèces contenant du mercure au nombre d'oxydation +II. L'ion mercure Hg^{2+} conduit par action des ions thiocyanate aux complexes solubles $[Hg(SCN)_2]$ et $[Hg(SCN)_4]^{2-}$. Notons que plus le potentiel E augmente, plus les formes oxydées sont obtenues. Parallèlement, plus $pSCN$ diminue, plus les espèces riches en ions thiocyanate sont formées. Le diagramme complet tracé avec une convention de tracé de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ est présenté à la figure ci-dessous.

Ce diagramme montre que pour un $pSCN$ faible (forte concentration en ions thiocyanate) le mercure de nombre d'oxydation égal à +I ne présente plus de zone de stabilité : il subit alors une dismutation en mercure $Hg_{(l)}$ et en complexe $[Hg(SCN)_4]^{2-}$.

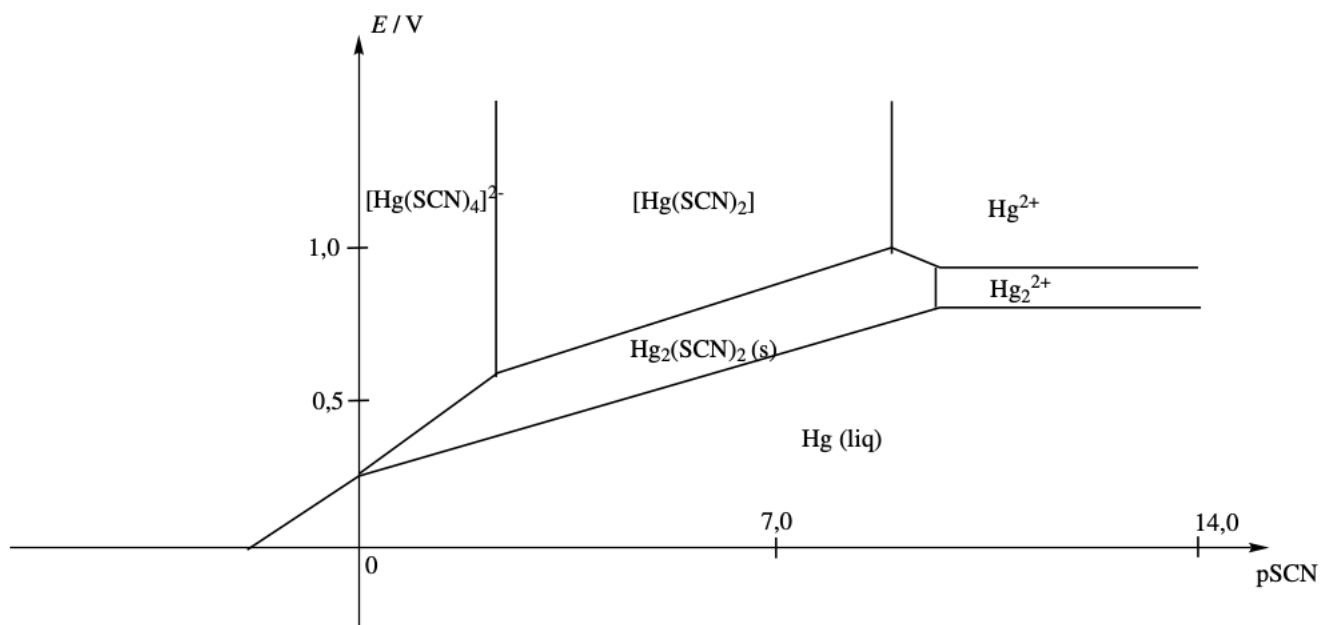


Diagramme $E - pSCN$ du mercure (nombres d'oxydation 0, +I et +II)