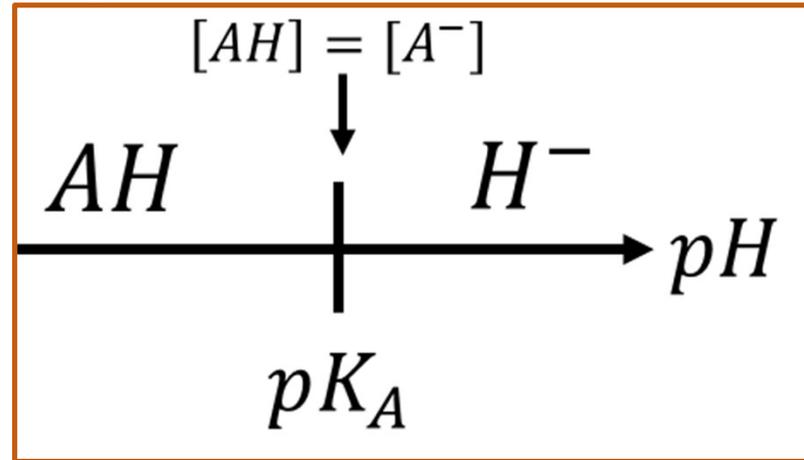


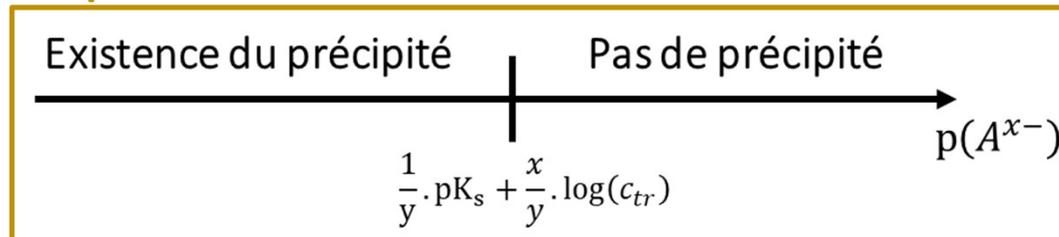
Diagramme E-pH

Résumé des épisodes précédents

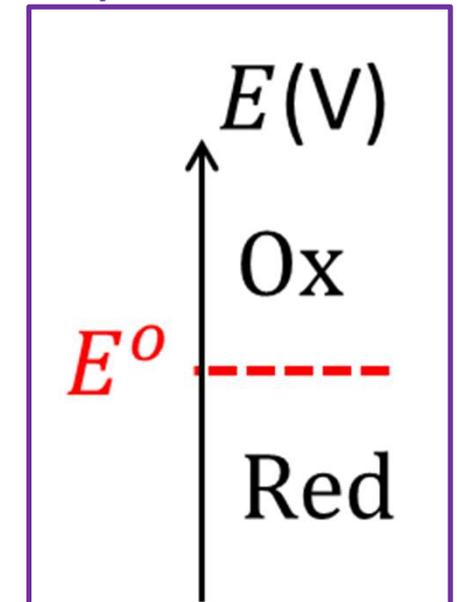
Chapitre C4



Chapitre C5

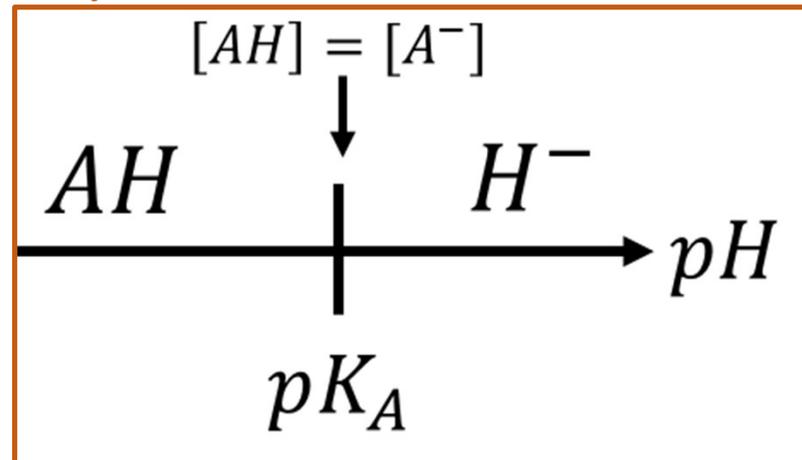


Chapitre C6

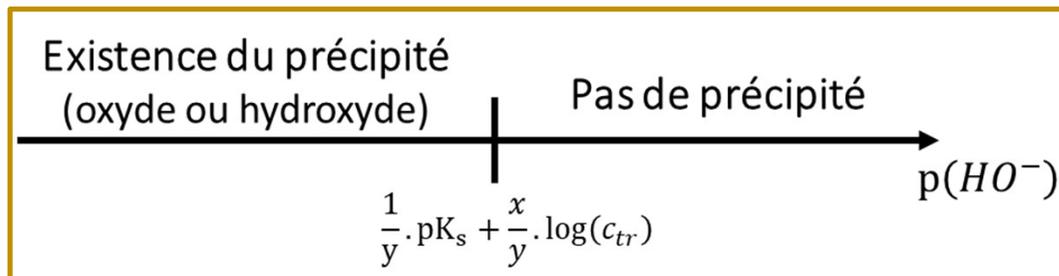


Résumé des épisodes précédents

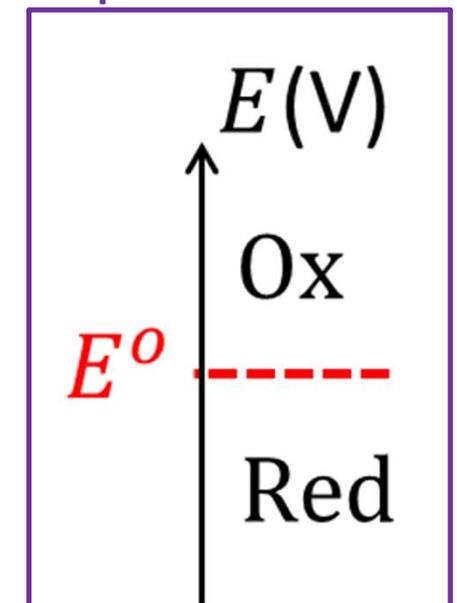
Chapitre C4



Chapitre C5

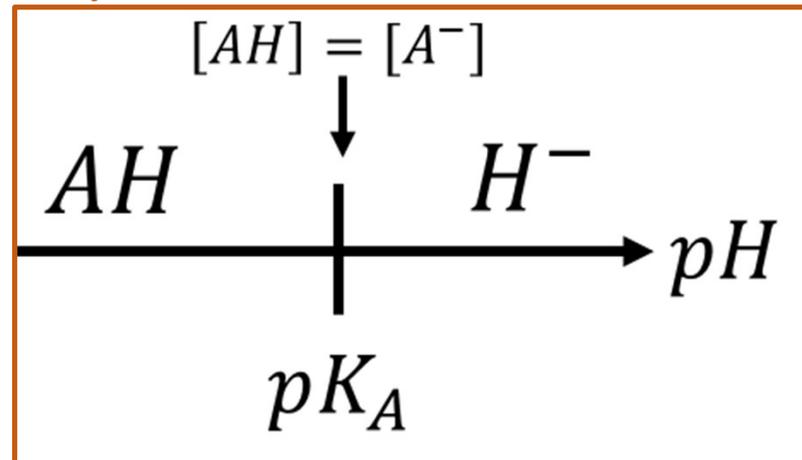


Chapitre C6

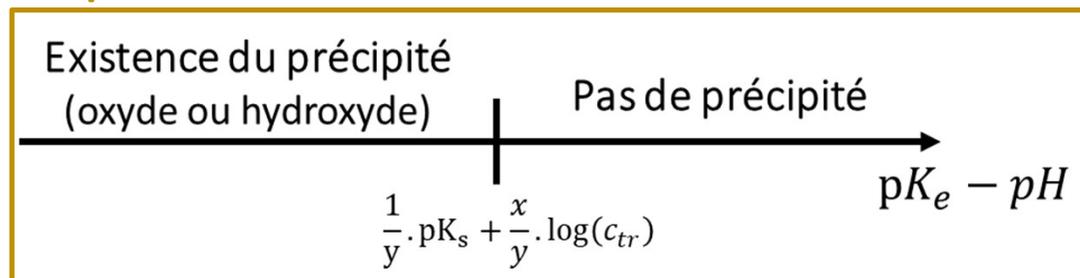


Résumé des épisodes précédents

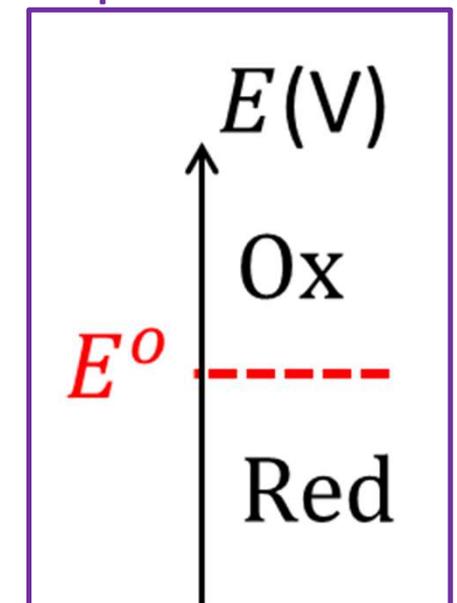
Chapitre C4



Chapitre C5



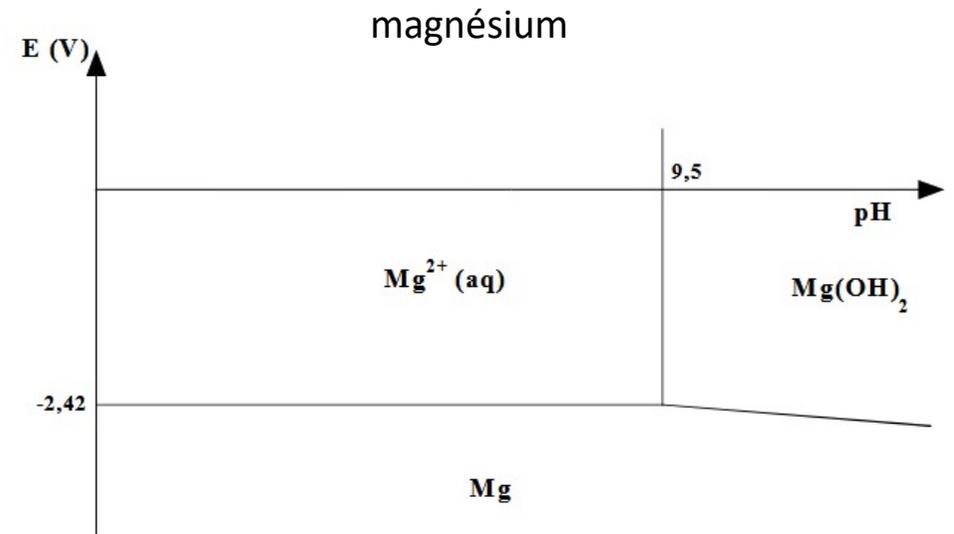
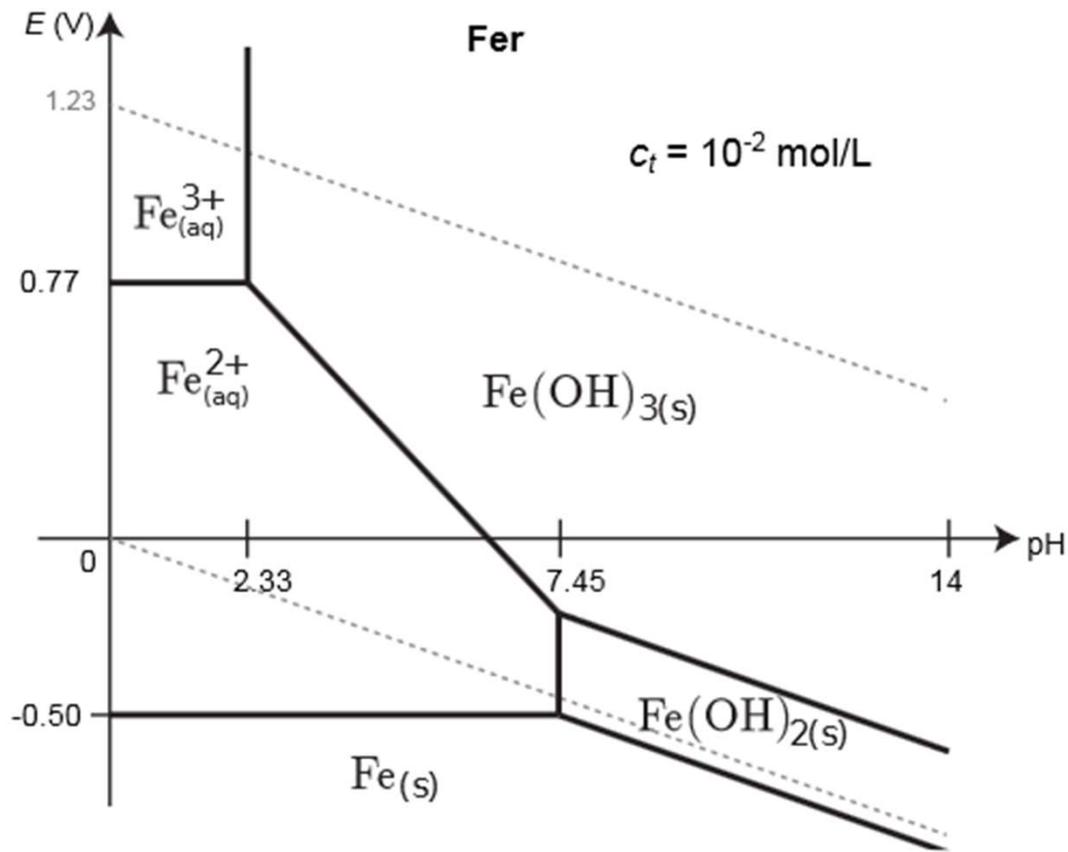
Chapitre C6



3 en 1 : le diagramme E-pH

Définition : Diagramme E-pH ou diagramme de Pourbaix

Un *diagramme E-pH* (lire « potentiel pH ») représente les **domaines d'existence des précipités** et de **prédominance des solutés** contenant le **même élément chimique**.



Exemple du magnésium : construction du diagramme

Trois espèces à placer : $Mg_{(aq)}^{2+}$, $Mg(OH)_{2(s)}$ et $Mg_{(s)}$

Méthode : Placement des espèces dans un diagramme E-pH

1. Je détermine le nombre d'oxydation du métal dans chaque espèce.
2. Dans le cas où le métal possède le même nombre d'oxydation dans plusieurs espèces, je détermine l'acide et la base.
3. Dans un tableau, je place de bas en haut les espèces de nombres d'oxydation croissants. Sur une même ligne, je place les acides à gauche et les bases à droite.
4. Je m'aide de ce tableau pour placer les espèces dans le diagramme. Je m'aide également
 - des frontières horizontales séparant deux espèces d'un couple purement rédox (oxydant en haut, réducteur en bas) ;
 - des frontières verticales séparant deux espèces d'un couple purement acide-base (acide à gauche, base à droite, les oxydes et hydroxydes sont généralement à droite).

Exemple du magnésium : construction du diagramme

Trois espèces à placer : $Mg_{(aq)}^{2+}$, $Mg(OH)_{2(s)}$ et $Mg_{(s)}$

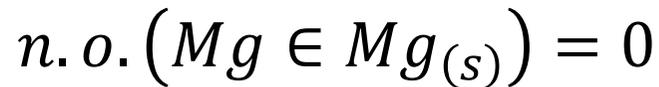
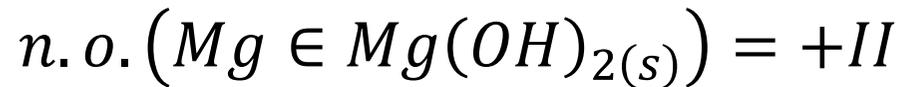
$$n. o. (Mg \in Mg_{(aq)}^{2+}) = +II$$

$$n. o. (Mg \in Mg(OH)_{2(s)}) = +II$$

$$n. o. (Mg \in Mg_{(s)}) = 0$$

Exemple du magnésium : construction du diagramme

Trois espèces à placer : $Mg_{(aq)}^{2+}$, $Mg(OH)_{2(s)}$ et $Mg_{(s)}$

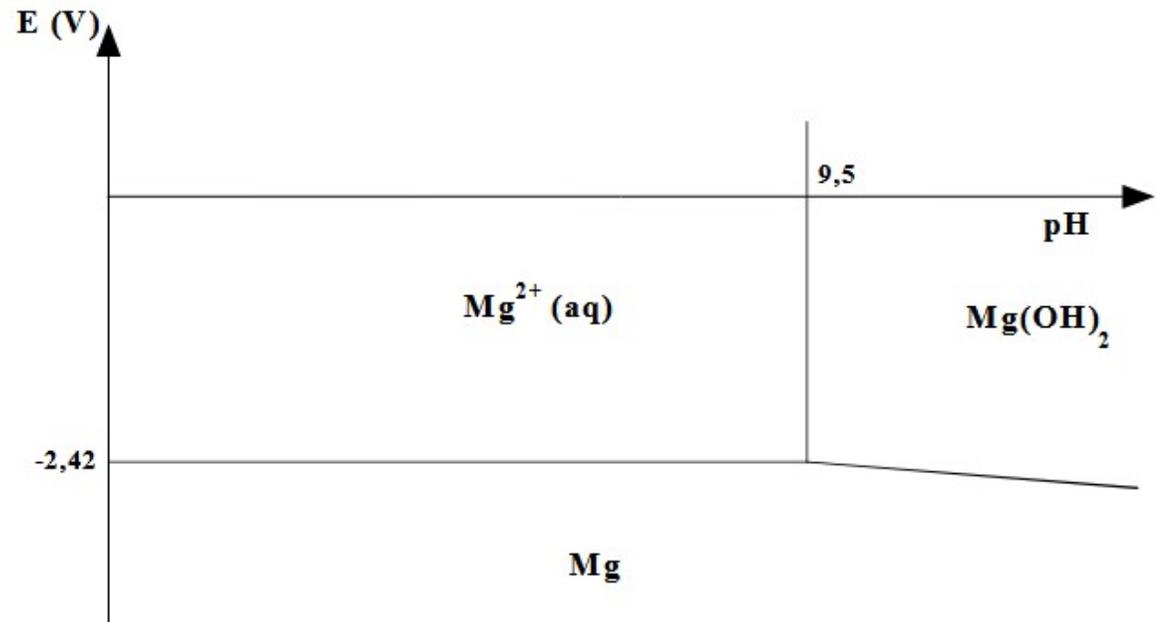
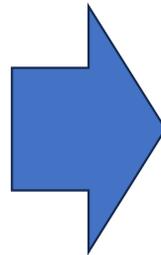
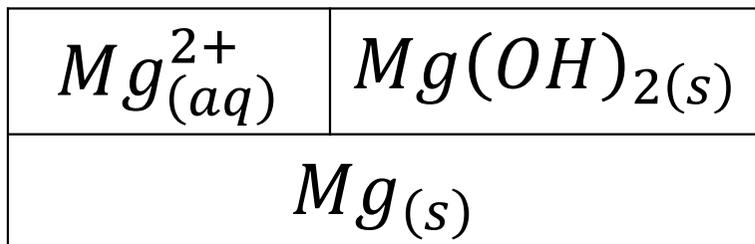


les oxydes et hydroxydes
sont généralement à droite



$Mg_{(aq)}^{2+}$	$Mg(OH)_{2(s)}$
$Mg_{(s)}$	

Exemple du magnésium : construction du diagramme



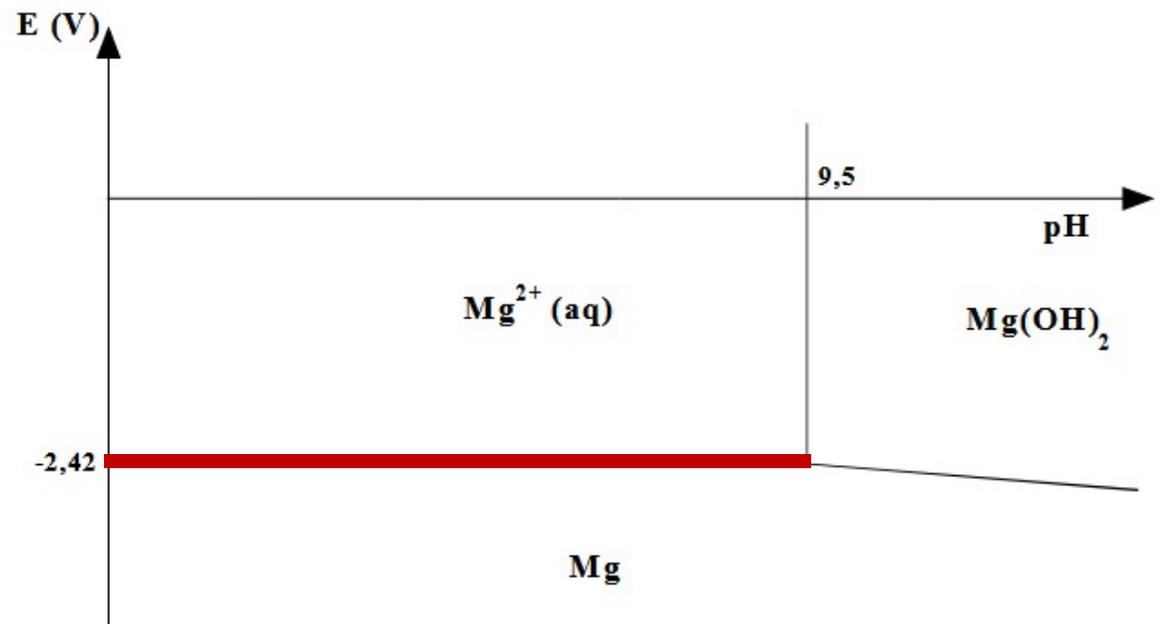
Dans les exercices les frontières sont toujours tracées.

Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

Pour justifier:

- une **pente horizontale**, je donne la demi-équation rédox du couple et souligne le fait qu'il n'y a pas d'échange de proton : elle sépare un couple purement rédox ;



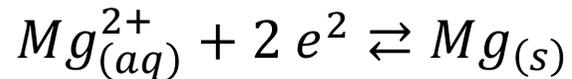
Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

Pour justifier:

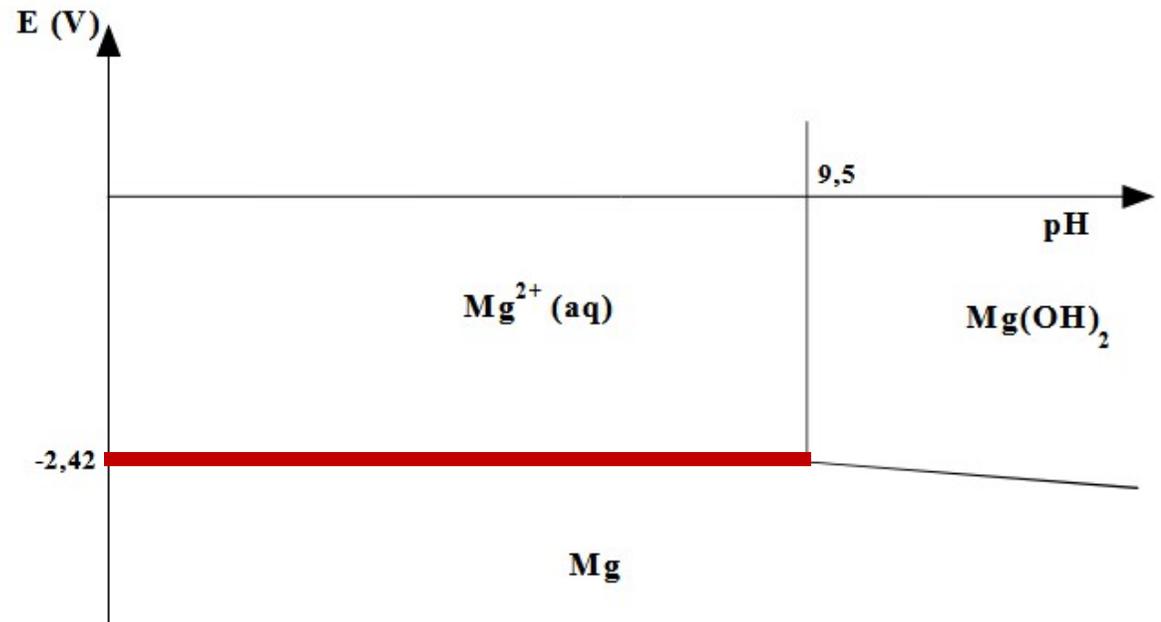
- une **pente horizontale**, je donne la demi-équation rédox du couple et souligne le fait qu'il n'y a pas d'échange de proton : elle sépare un couple purement rédox ;

$$E^0(Mg_{(aq)}^{2+}/Mg_{(s)}) = -2,37 V$$



Formule de Nernst :

$$E = E^0(Mg_{(aq)}^{2+}/Mg_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Mg_{(aq)}^{2+}]}{1} \right)$$



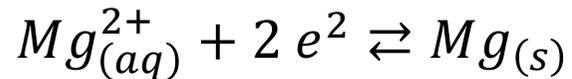
Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

Pour justifier:

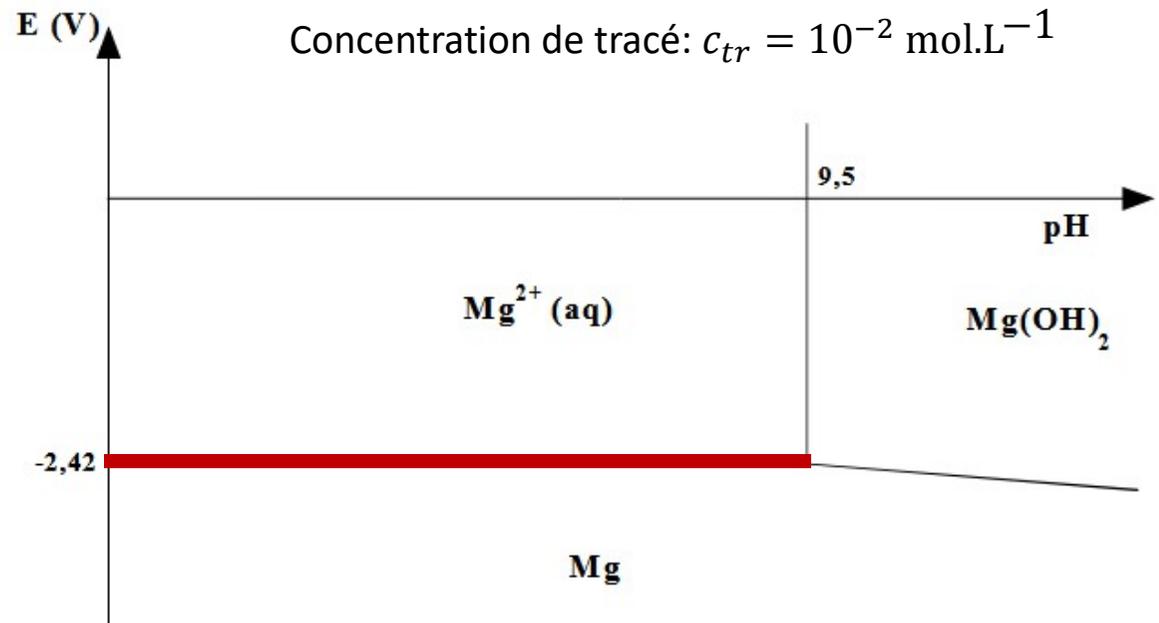
- une **pente horizontale**, je donne la demi-équation rédox du couple et souligne le fait qu'il n'y a pas d'échange de proton : elle sépare un couple purement rédox ;

$$E^0(Mg_{(aq)}^{2+}/Mg_{(s)}) = -2,36 V$$



Formule de Nernst :

$$E = E^0(Mg_{(aq)}^{2+}/Mg_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c_{tr}}{1}\right) = -2,42 \quad (\text{valeur indépendante du pH})$$



Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

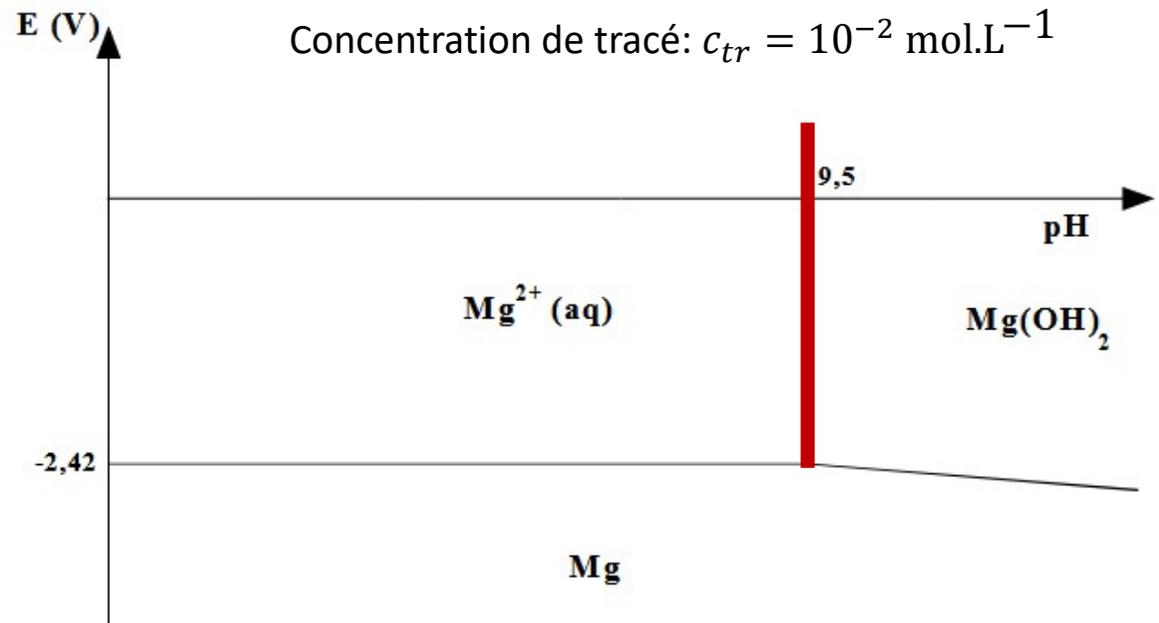
Pour justifier une **pente verticale**, je donne la demi-équation acide-base du couple et souligne le fait qu'il n'y a pas d'échange d'électron ou je montre que le métal dans les deux espèces à le même nombre d'oxydation : elle sépare un couple purement acide-base ;

Donnée : $pK_s(Mg(OH)_{2(s)}) = 11$



A gauche de la frontière, pas de précipité :

$$[Mg^{2+}_{(aq)}] \cdot [HO^{-}_{(aq)}]^2 < K_s \Rightarrow [HO^{-}_{(aq)}] < \sqrt{\frac{K_s}{c_{tr}}} \Rightarrow 10^{pH-pk} < \sqrt{\frac{K_s}{c_{tr}}} \Rightarrow \boxed{pH < -\frac{1}{2} \cdot pK_s - \frac{1}{2} \cdot \log(c_{tr}) + pkE}$$



Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

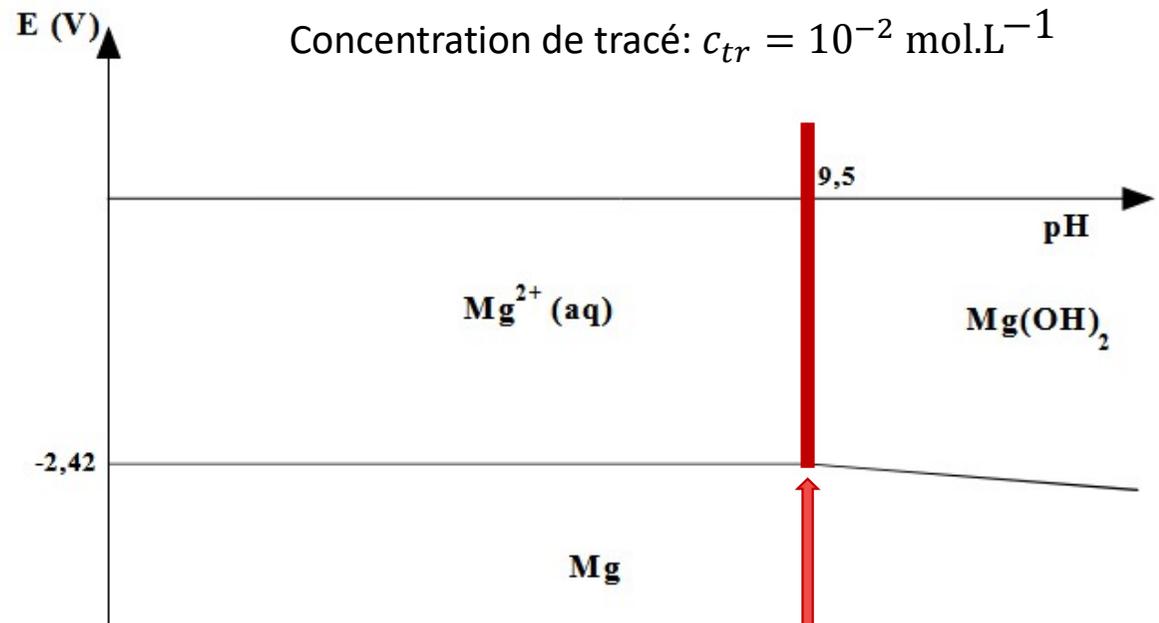
Pour justifier une **pente verticale**, je donne la demi-équation acide-base du couple et souligne le fait qu'il n'y a pas d'échange d'électron ou je montre que le métal dans les deux espèces a le même nombre d'oxydation : elle sépare un couple purement acide-base ;

Donnée : $pK_s(Mg(OH)_{2(s)}) = 11$



A gauche de la frontière, pas de précipité :

$$[Mg^{2+}_{(aq)}] \cdot [HO^{-}_{(aq)}]^2 < K_s \Rightarrow [HO^{-}_{(aq)}] < \sqrt{\frac{K_s}{c_{tr}}} \Rightarrow 10^{pH-pk} < \sqrt{\frac{K_s}{c_{tr}}} \Rightarrow \boxed{pH < -\frac{1}{2} \cdot pK_s - \frac{1}{2} \cdot \log(c_{tr}) + pkE}$$

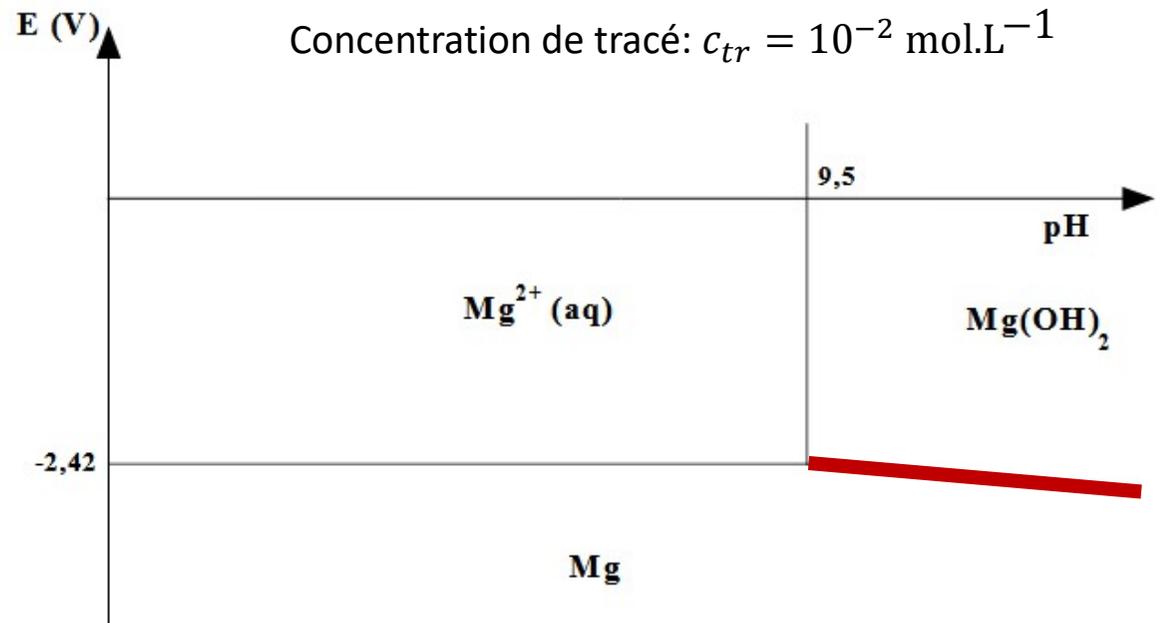


Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

Pour justifier une **pente inclinée** :

- je donne la demi-équation rédox,
- je repère le nombre n d'électrons échangés
- et le nombre y de protons échangés ($y > 0$ si H^+ est du même côté que e^- , $y < 0$ sinon),
- j'écris la formule de Nernst en soulignant la pente de $-0,06 \frac{y}{n}$.

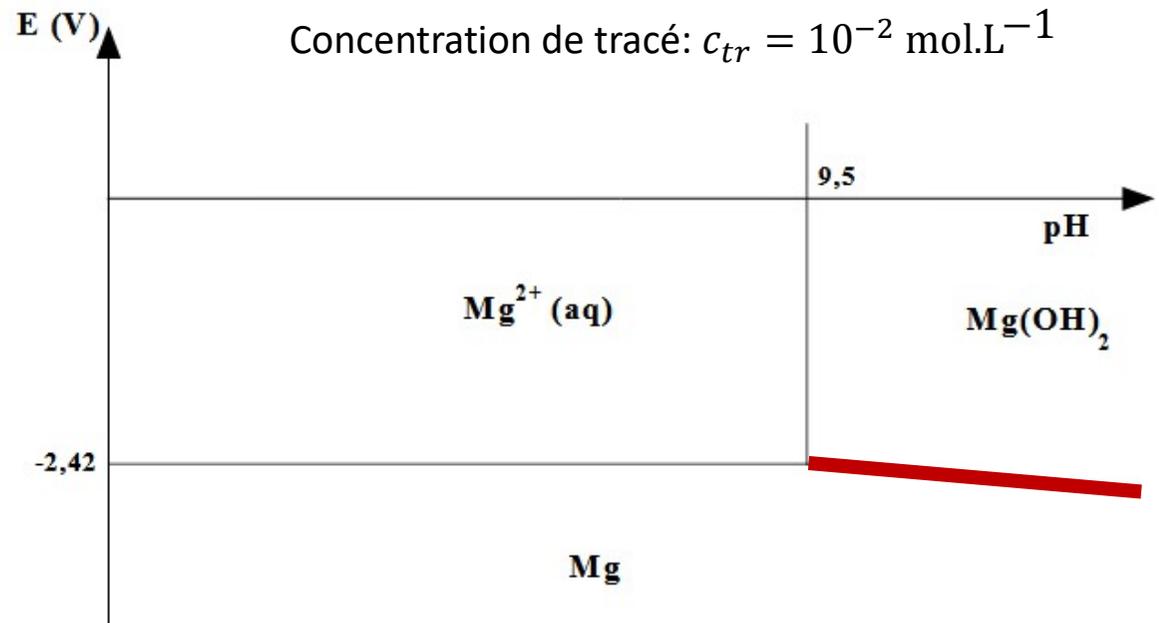
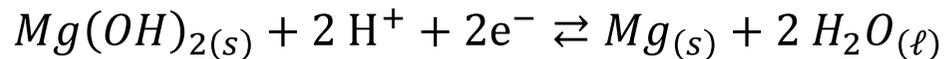


Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

Pour justifier une **pente inclinée** :

- je donne la demi-équation rédox,
- je repère le nombre n d'électrons échangés
- et le nombre y de protons échangés ($y > 0$ si H^+ est du même côté que e^- , $y < 0$ sinon),
- j'écris la formule de Nernst en soulignant la pente de $-0,06 \frac{y}{n}$.

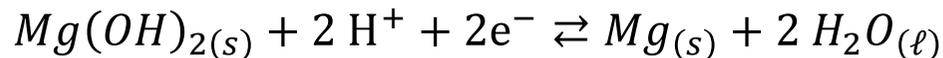


Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

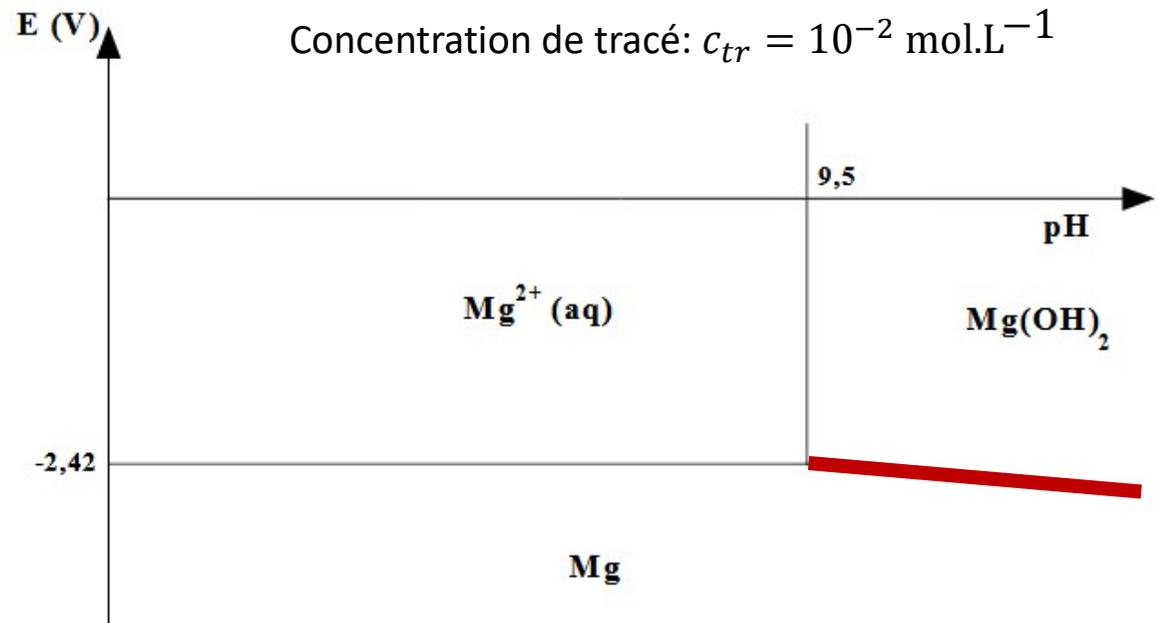
Pour justifier une **pente inclinée** :

- je donne la demi-équation rédox,
- je repère le nombre n d'électrons échangés
- et le nombre y de protons échangés ($y > 0$ si H^+ est du même côté que e^- , $y < 0$ sinon),
- j'écris la formule de Nernst en soulignant la pente de $-0,06 \frac{y}{n}$.



$$E = E^0(Mg(OH)_{2(s)}/Mg_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{1} \right)$$

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

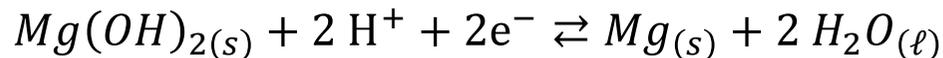


Exemple du magnésium : construction du diagramme

Méthode : Justification des pentes des frontières

Pour justifier une **pente inclinée** :

- je donne la demi-équation rédox,
- je repère le nombre n d'électrons échangés
- et le nombre y de protons échangés ($y > 0$ si H^+ est du même côté que e^- , $y < 0$ sinon),
- j'écris la formule de Nernst en soulignant la pente de $-0,06 \frac{y}{n}$.

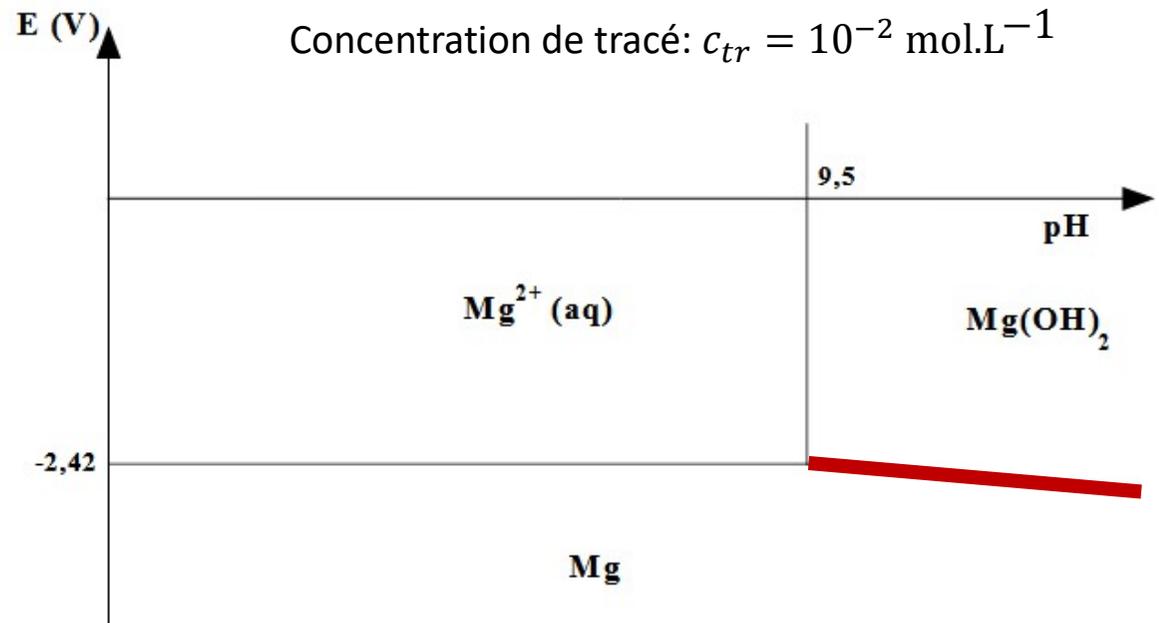


$$E = E^0(Mg(OH)_{2(s)}/Mg_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{1} \right)$$

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

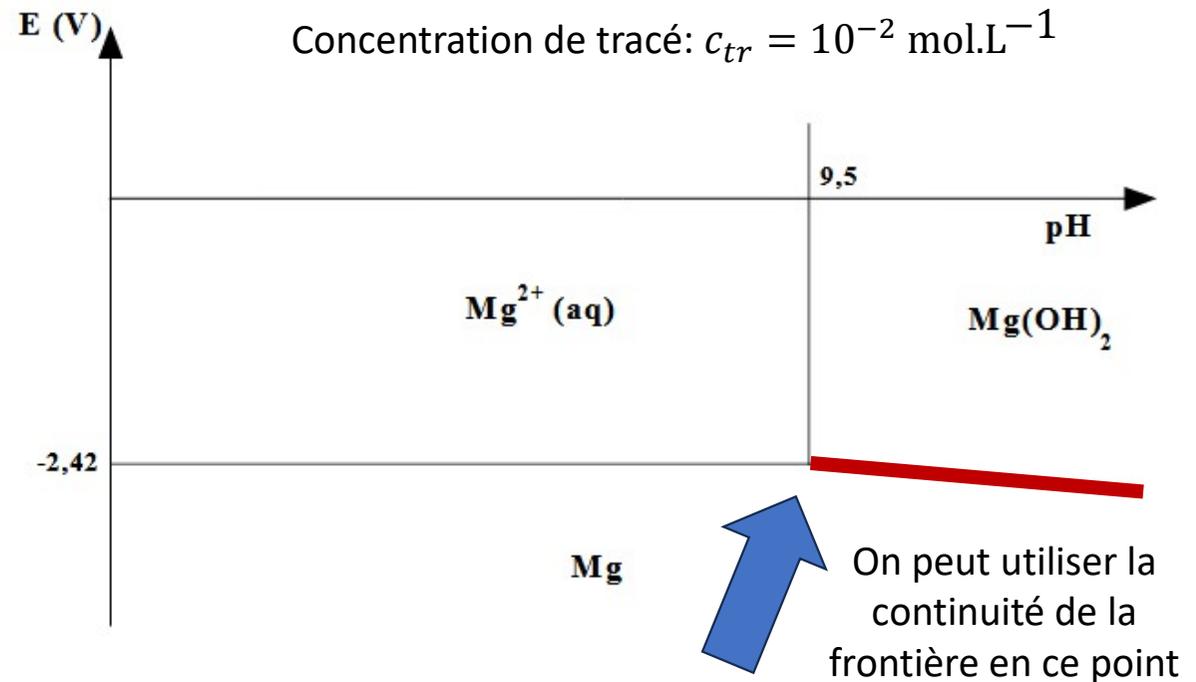


Concentration de tracé: $c_{tr} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



Pente de **-0,06 V par unité de pH**

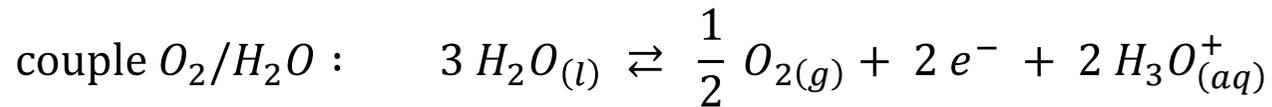
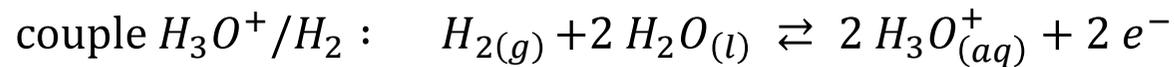
Exemple du magnésium : une remarque



$$E = \underbrace{E^0(\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Mg}(\text{s}))}_{\text{inutile}} - 0,06 \cdot \text{pH}$$

Diagramme E-pH de l'eau (par ♥)

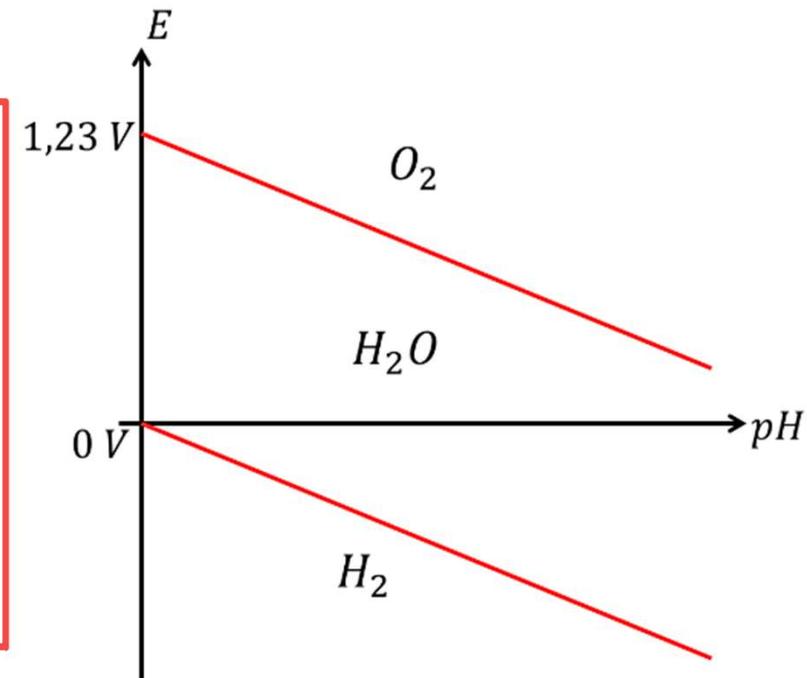
- Couples rédox de l'eau en milieu acide :



- Équations des pentes pour les frontières :

$$E_{H_3O^+/H_2}(pH) = 0,00 - 0,06pH \text{ pour } P(H_2) = 1 \text{ bar ;}$$

$$E_{O_2/H_2O}(pH) = 1,23 - 0,06pH \text{ pour } P(O_2) = 1 \text{ bar.}$$

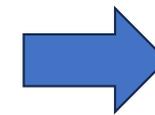
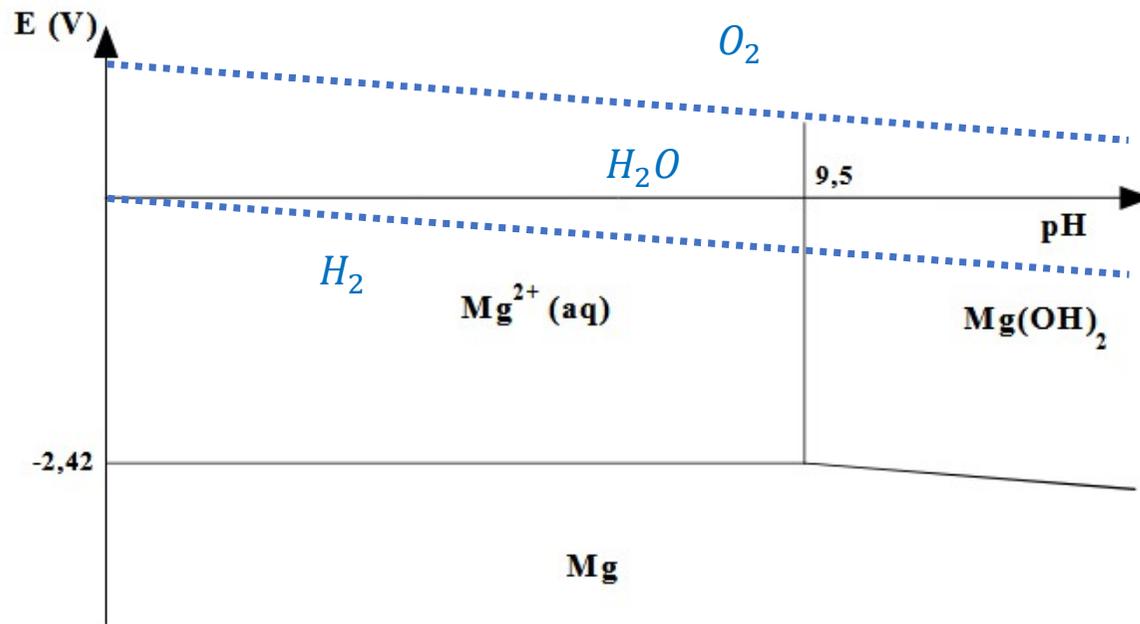


convention de tracé $P(O_2) = P(H_2) = 1 \text{ bar}$

Superposition de diagramme : stabilité dans l'eau

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

- Deux espèces possédant des domaines de prédominance ou d'existence disjoint ne sont pas stables ensembles. Elles réagissent selon une réaction favorisée (règle du gamma).
- Deux espèces possédant des domaines de prédominance ou d'existence joints sont stables ensembles. Elles ne réagissent pas ou réagissent selon une réaction défavorisée (règle du gamma).

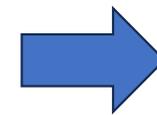
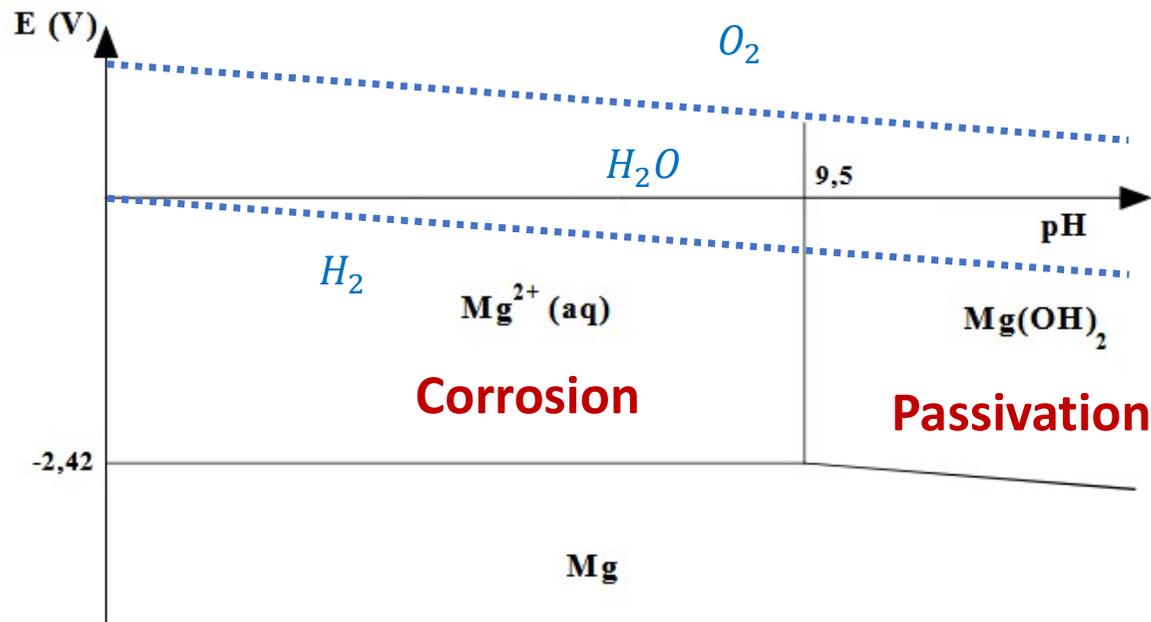


Le magnésium n'est pas stable dans l'eau

Superposition de diagramme : stabilité dans l'eau

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

- Deux espèces possédant des domaines de prédominance ou d'existence disjoint ne sont pas stables ensembles. Elles réagissent selon une réaction favorisée (règle du gamma).
- Deux espèces possédant des domaines de prédominance ou d'existence joints sont stables ensembles. Elles ne réagissent pas ou réagissent selon une réaction défavorisée (règle du gamma).



Le magnésium n'est pas stable dans l'eau

Méthode : Prévoir une médiamutation ou une dismutation

On peut prévoir une *médiamutation* ou une *dismutation* lorsqu'un diagramme potentiel-pH présente un *point d'intersection* entre *trois espèces* ayant des *nombre d'oxydation différents*.

La **figure 2** correspond au diagramme E-pH de l'iode, tracé avec une concentration de chacune des espèces iodées de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sur les frontières. Les espèces prises en compte sont I_2 , IO_3^- et I^- .

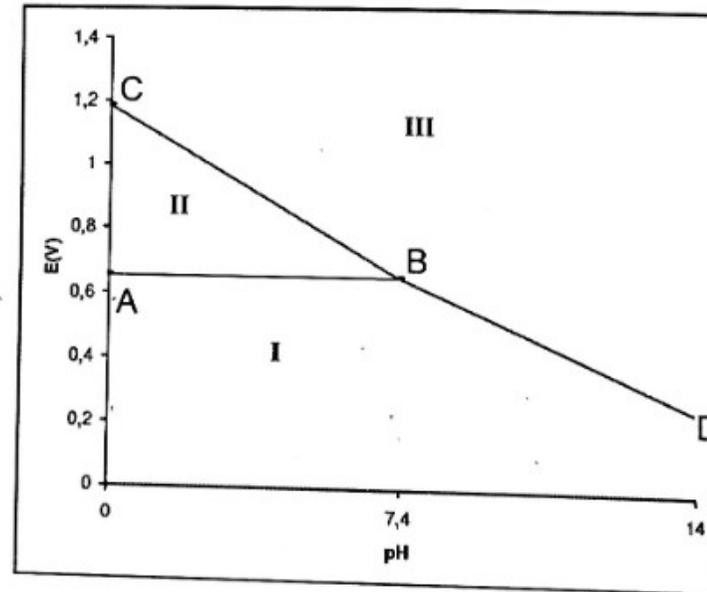


Figure 2 - Diagramme E-pH de l'iode

- Q6. Déterminer le nombre d'oxydation de l'iode dans chacune de ces espèces, puis associer un domaine à chacune de ces espèces.
- Q7. En prenant à $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$ en V, déterminer la pente du segment BD.

I.1 - Déchromatation

La **figure 1** correspond au diagramme E-pH du chrome, tracé pour une concentration totale en élément chrome dissous de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Cr}_{(s)}$ et CrO_4^{2-} .

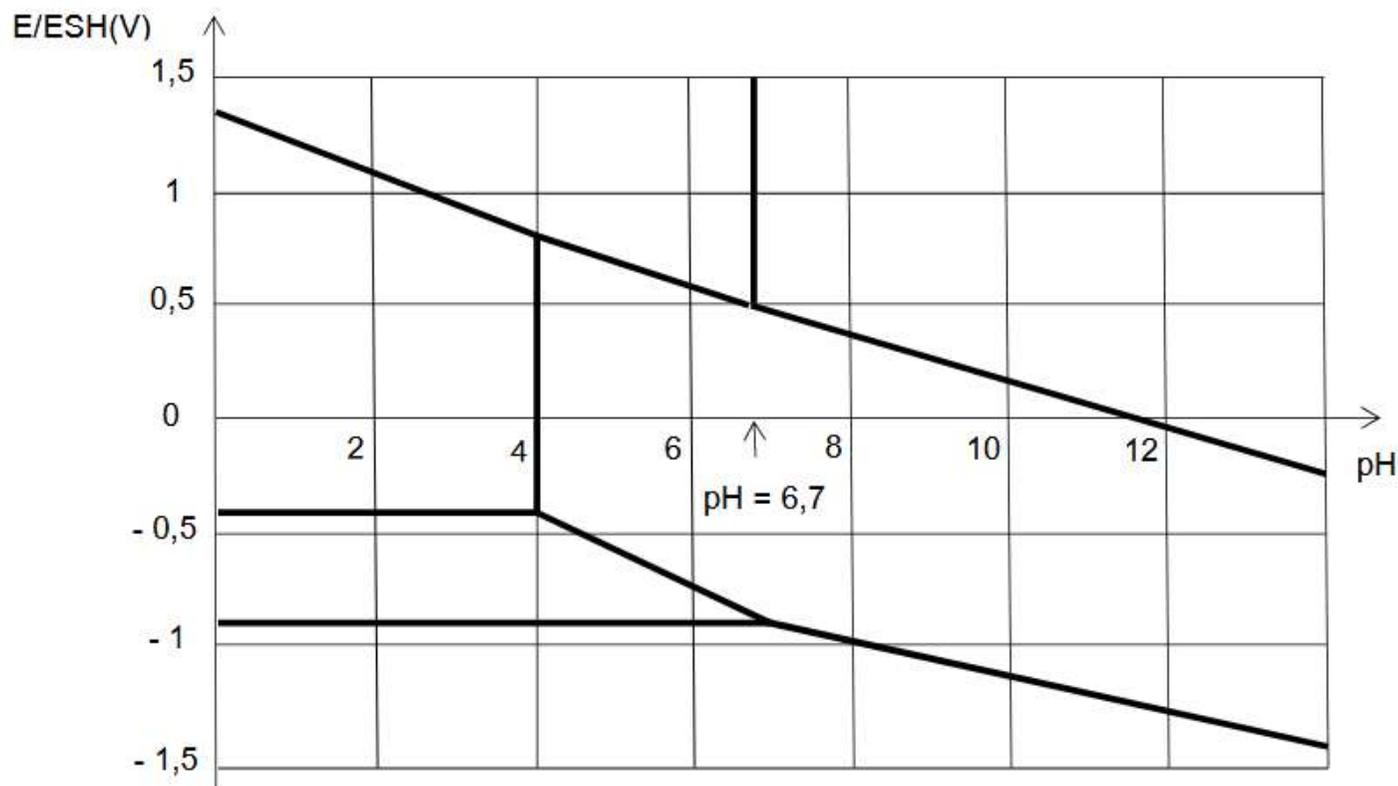


Figure 1 - Diagramme E-pH du chrome

Diagramme potentiel –pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (**figure 19**) sont respectivement HClO , Cl^- , ClO^- , $\text{Cl}_{2(aq)}$ et $\text{I}_{2(aq)}$, IO_3^- , I^- .

Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

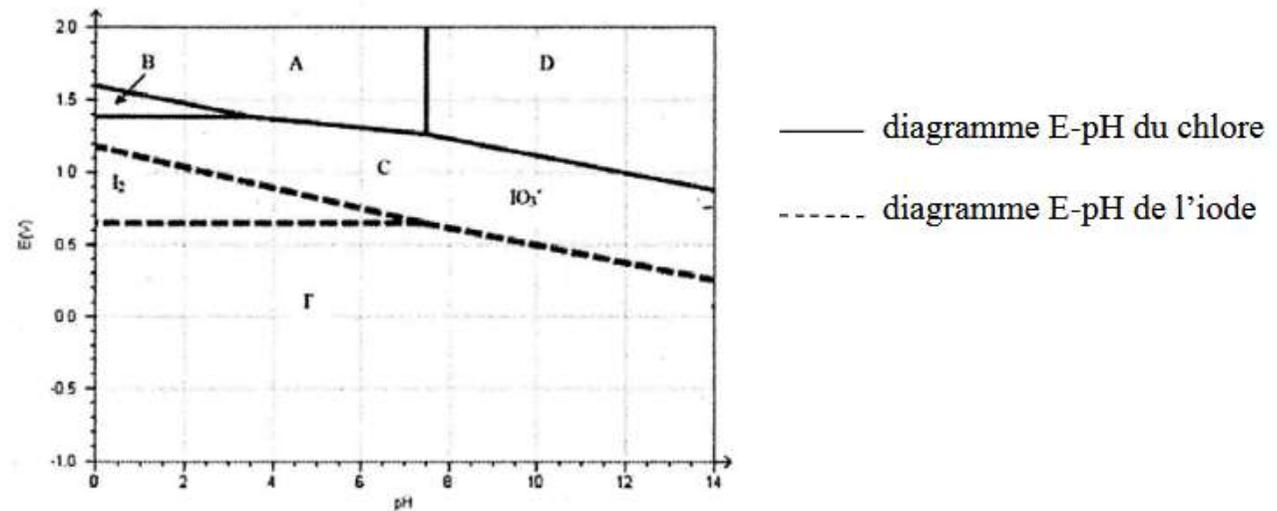


Figure 19 - Diagrammes E-pH du chlore et de l'iode

Savoir-faire : application au cuivre

Sur ce diagramme sont représentées les espèces $Cu_{(s)}$, $Cu_{(aq)}^{2+}$, $Cu(OH)_{2(s)}$ et $Cu_2O_{(s)}$.

On donne : $pK_s(Cu(OH)_2) = 19$

On travaille avec une convention de tracé de $c_{tr} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

