

# **S-11 : E-pH, E-pL**

**I- késako**

**II- Comment assigner chaque domaine : le diagramme primitif**

**III- Conventions de tracé**

**IV- Frontières A/B**

**V- Frontières rédox : formule de NERNST**

**VI- Domaines d'immunité, de corrosion, de passivation**

**VII- Réactivité**

**VIII- Stabilité dans l'eau**

**IX- dismutation - médiamutation**

**X- Diagramme E-pL**

# I- Késako ?

## Diagramme E-pH de Al

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sur chaque frontière (figures 14 et 15). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

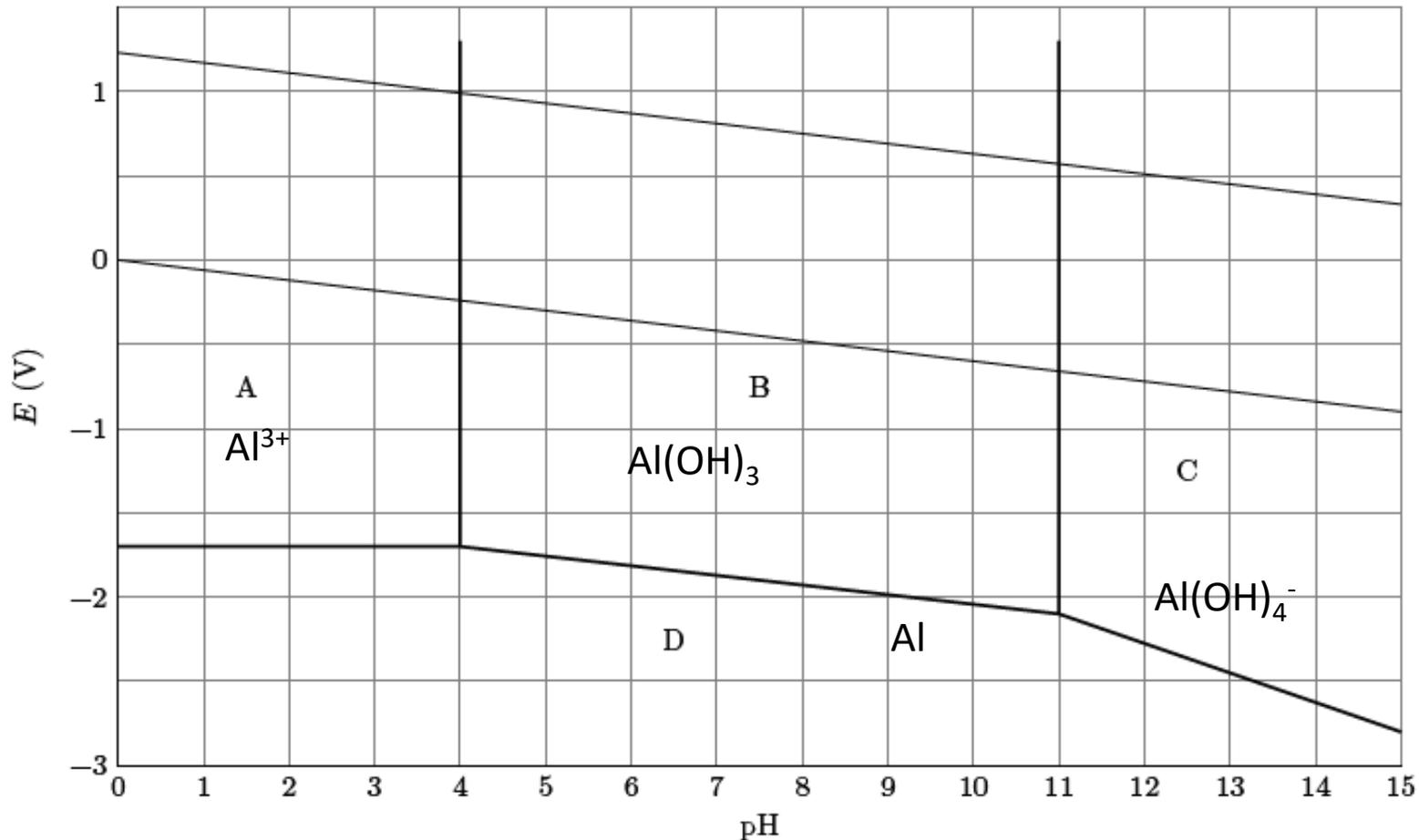


Figure 14 Diagrammes potentiel-pH superposés de l'aluminium et de l'eau

- Donne les domaines de stabilité des espèces contenant Al
  - domaine de prédominance si l'espèce est en solution ou gazeuse **Prep**
  - domaine d'existence pour une espèce solide **Exis**
- frontières verticales :
  - frontières acido-basiques
  - acide à gauche, base à droite (amphotère éventuel au milieu)
  - ici
- frontières horizontales ou obliques (NON verticales):
  - frontières redox
  - entre 2 espèces de no  $\neq$ , plus on monte plus le no est élevé.
  - ici
- Intérêt :
  - trouver par lecture graphique les espèces stable à 1 potentiel et 1 pH donné
  - trouver les réactions qui ont lieu, en superposant 2 diagrammes E-pH

# II- Comment assigner chaque domaine : le diagramme primitif

- *a) Indiquer pour chacun des domaine (A, B, ...) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.*
- Il faut tracer le diagramme primitif :  $no = f(pH)$ 
  - $no(\text{Mo})$  dans  $\text{HMoO}_4^-$  :
  - $no(\text{Mo})$  dans  $\text{MoO}_4^{2-}$  :
- Couples A/B : ils possèdent le même  $no$  :
  - 
  - 
  -

$no(\text{Mo})$			
+VI			
+IV		$\text{MoO}_2$	
+III		$\text{Mo}^{3+}$	
0		Mo	

Espèces	Mo(s)	$\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$	$\text{MoO}_2(\text{s})$	$\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{HMoO}_4^-(\text{aq})$	$\text{MoO}_3(\text{s})$
No(Mo)	0	+III	+IV			+VI
Domaine						
Existence						
Prédominance						4

### III- Conventions de tracé

- **Espèces solides :**

- $a_{\text{solide}}=1$

- **Espèces gazeuses :**

- On définit une pression de travail :  $p_{\text{tra}}$

- $a_{\text{igaz}}=p_{\text{tra}}/p^\circ$ , on prend souvent  $p_{\text{tra}}=p^\circ$

- **Espèces en solution**

- a- 1<sup>ère</sup> convention**

- Chaque espèce dissoute est à la concentration  $C_{\text{tra}}$  sur la frontière.

- Frontière  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sur la frontière  $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{Fe}^{3+}]=C_{\text{tra}}$

- Frontière  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ , alors la seule espèce dissoute est  $\text{Fe}^{2+}$ , donc  $[\text{Fe}^{2+}]=C_{\text{tra}}$

- Frontière  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$  sur la frontière  $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = C_{\text{tra}}$

## b- 2<sup>ème</sup> convention

- La concentration atomique totale de l'élément étudié :  $c_{tra}$ .
- Frontière  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur la frontière  $[Fe^{3+}]=[Fe^{2+}]$  et  $[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}]=C_{tra}$   
⇒ Donc  $[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]=C_{tra}/2$
- Frontière  $Fe^{2+}/Fe$ , alors la seule espèce dissoute est  $Fe^{2+}$ , donc  $[Fe^{2+}]=C_{tra}$
- Frontière  $I_2(aq)/I^-$  sur la frontière  $2 [I_2]=[I^-]$  et  $2 [I_2] + [I^-]= C_{tra}$   
⇒  $[I^-]=C_{tra}/2$  et  $[I_2]=C_{tra}/4$

## c- conclusion

- Se laisser guider par les énoncés qui fixent leur règle du jeu et leur convention.
- Le choix de la convention ne change l'équation des frontières que si l'élément a une atomicité différente pour chacun des membres du couple. L'allure reste la même.

## d- Choix de $C_{tra}$

- Si on veut minimiser la corrosion, cad à dire étudier le système où le métal reste préférentiellement sous la forme M alors on choisira  $C_{tra}$  petite  $\sim 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
- Si on étudie un cas où on sait que l'on a  $10^{-2} \text{ mol}$  de  $M^+$  alors on choisit  $C_{tra}=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

# IV- Frontières A/B

- Elles sont **verticales** !
  - Leur valeur dépend du pKa ou du pKs et éventuellement de  $C_{\text{tra}}$ . Cela revient dans le cas de précipités à trouver le pH de début de précipitation ou de dissolution : cf. **S8**.
  - Ici: il y a en a ....
  - ***b) Trouver le pKs de  $\text{MoO}_3$  et le pKa associé à l'ion molybdate.***
  - pKs ( $\text{MoO}_3$ )
- 
- $\text{pKa}(\text{HMoO}_4^-/\text{MoO}_4^{2-})$

# V- Frontières rédox : formule de NERNST

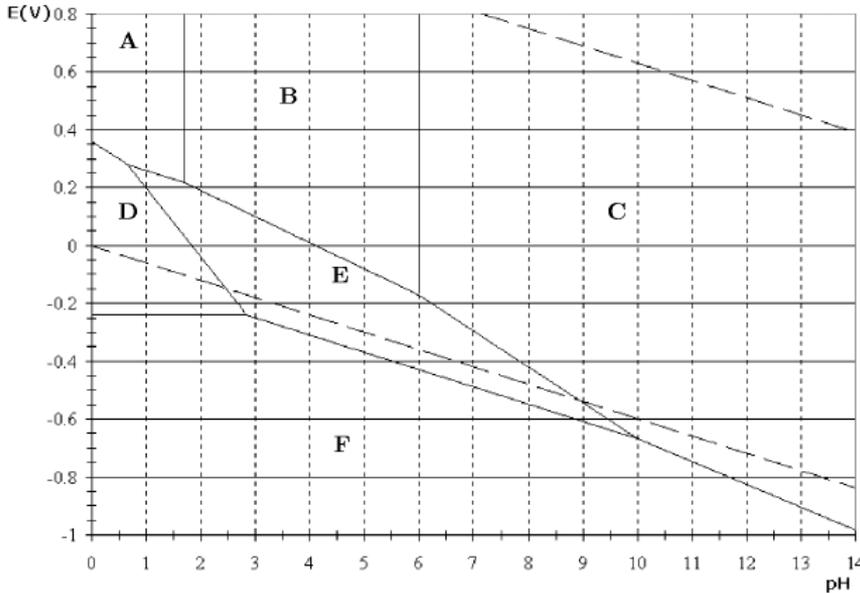
- Toutes les droites non verticales : horizontales et obliques
- Ici, il y en a .....
- Equations
  - On utilise la formule de NERNST, il faut alors connaître le  $E^\circ$  ou calculer le  $E^\circ$  du couple considéré.
- ***c) Déterminer l'équation de la frontière D/E :***

- Pentes
- ***d) calculer la pente de la frontière C/E***
  - frontière  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_2$
  - $\text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{MoO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
  -

- $O_o$ 
  - L' $o_o$  dépend de  $E^\circ$  et éventuellement de  $C_{tra}$ .

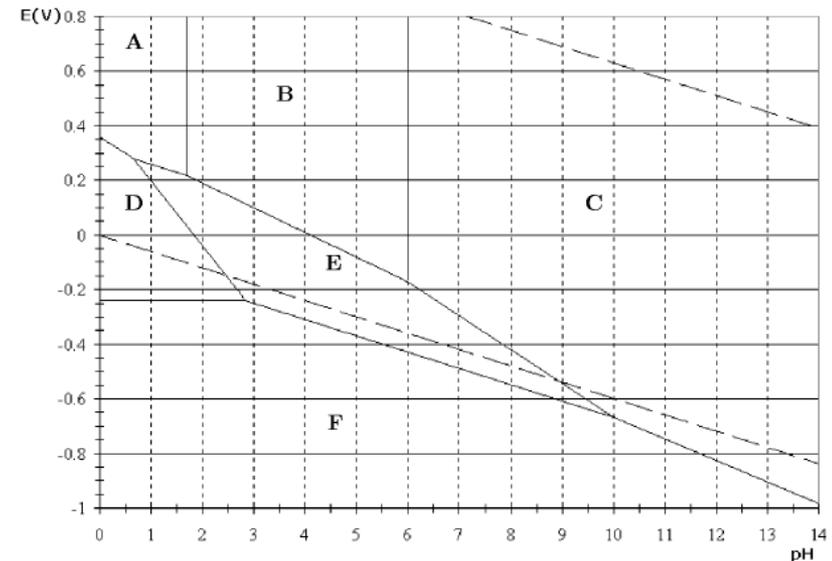
**e) retrouver la valeur de  $C_{tra}$**

- On prend une frontière dont on a le  $E^\circ$  et qui dépend de  $C_{tra}$  :
- Au choix :



# VI- Domaines d'immunité, de corrosion, de passivation

- On appelle **point de fonctionnement**, le point (pH, E) auquel on se place.
- On peut définir 3 zones :
  - - la **zone d'immunité** du métal : points de fonctionnement où M est stable.
  - - la **zone de corrosion** du métal : où M est oxydé sous forme **soluble**.
  - - la **zone de passivation** du métal : où M est oxydé sous forme d'un oxyde où d'un hydroxyde **solide**, qui forme une couche protectrice.
- *f) Identifier les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation dans le cas du molybdène.*



## VII- Réactivité

- Il faut superposer les diagrammes E-pH des 2 espèces. Si les domaines de stabilité des espèces considérées sont :
  - Conjointes : les 2 espèces peuvent coexister  $\Rightarrow$  pas de réaction
  - Disjointes : les 2 espèces ne peuvent coexister majoritairement  $\Rightarrow$  réaction
    - il faut écrire les 2  $\frac{1}{2}$  équations et les combiner de manière à éliminer les e-
    - prendre en compte le pH de la réaction :
      - pH < 7 : des H<sup>+</sup>
      - pH > 7 : des HO<sup>-</sup>

# VIII- Stabilité dans l'eau

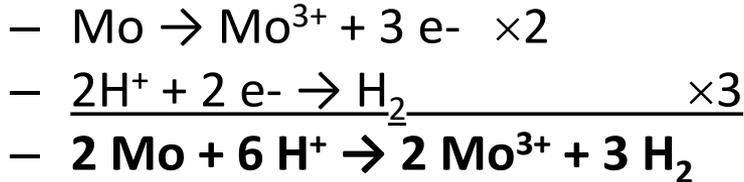
## A- Diagramme E-pH de l'eau\*\*\*

- **Eau réducteur: ( $O_2/H_2O$ )**  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ 
  - Alors  $E_1 = E_1^\circ + = E_1^\circ + 0.06/4 \times \log(p_{tra}/p^\circ) - 0.06pH$
  - Si  $p_{tra} = p^\circ$
  - **$E_1 = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$**
  
- **Eau oxydante : ( $H^+/H_2$ )**  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 
  - Alors  $E_2 = E_2^\circ + = E_2^\circ - 0.03 \log(p_{tra}/p^\circ) - 0.06pH$
  - Si  $p_{tra} = p^\circ$
  - **$E_2 = - 0.06 \text{ pH}$**

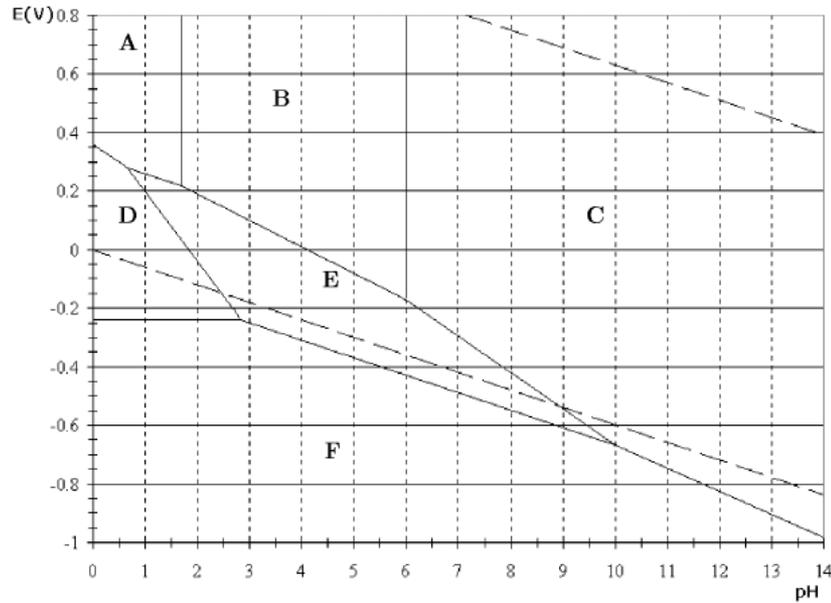
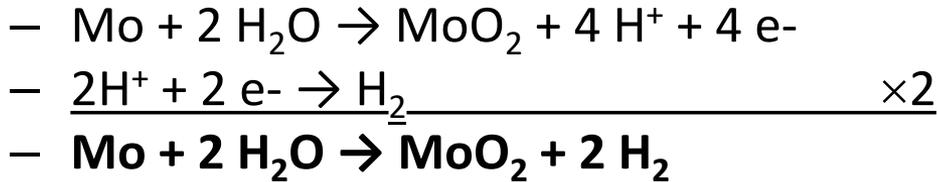
### B- Stabilité de Mo(s) dans H<sub>2</sub>O

• *g) Discuter la stabilité de Mo en fonction du pH. Calculer la constante associée à la réaction de pH > 9.*

• Pour pH < 2.5, Mo oxydé en Mo<sup>3+</sup>



• Pour 2.5 < pH < 9, Mo est oxydé en MoO<sub>2</sub>



- **Pour  $\text{pH} > 9$ , Mo est oxydé en .....**

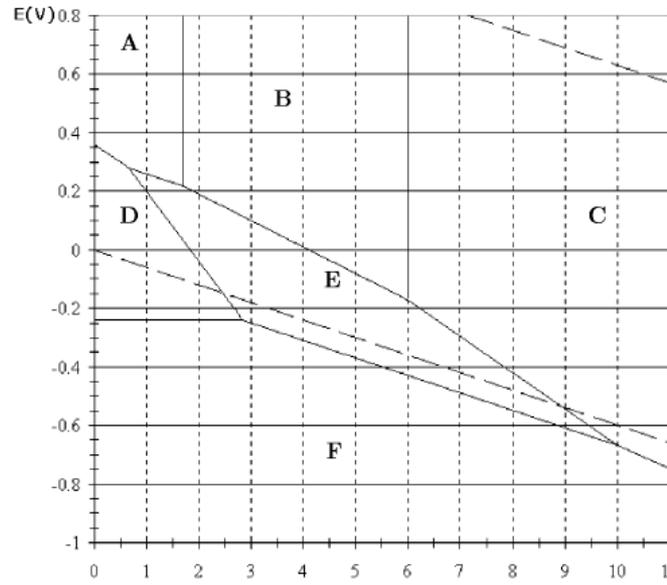
# IX- dismutation - médiamutation

- La **dismutation** est une réaction faisant intervenir une espèce chimique qui joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur pour former 2 espèces l'une de nombre d'oxydation inférieur, l'autre de no supérieur.
- La **médiamutation** appelée aussi **rétro-dismutation** est l'obtention d'un degré d'oxydation intermédiaire à partir de composés de degrés d'oxydation différents : c'est la réaction inverse de la **dismutation**.
- **Sur le diagramme E-pH : intersection de 3 frontières redox.**
- Il y a ..... dismutations/médiamutations :
  - 
  - 
  -

- ***h) Que se passe-t-il si on ajoute un acide fort à une solution désaérée d'une suspension de  $\text{MoO}_2$  ? Ecrire l'équation correspondante. Même question à l'ajout d'une base forte.***

- Ajout d'acide fort  $\Rightarrow$ 
  - 
  - 
  -

- Ajout de base forte  $\Rightarrow$ 
  - 
  - 
  -



# X- Diagramme E-pL

- Il faut connaître les définitions de :
  - pKs
  - $\beta_i$  ou pKd<sub>i</sub>
  - La formule de NERNST
- Analogie E-pH, E-pL : mêmes techniques
-  , plus pL est grand moins il y a de complexes ou de précipité.
- Ex 2, 3