

Soutien : Diagramme E-pH

Un élément donné en solution (par exemple le fer), peut exister sous différentes formes, en fonction du potentiel et du pH de la solution ($\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, Fe^{3+} , etc...).

Un **diagramme E-pH** est une représentation graphique ayant de multiples intérêts :

- C'est une représentation des **domaines de prédominance ou d'existence** de différents composés d'un même élément en fonction du potentiel E (en ordonnée) et du pH (en abscisse) de la solution.
- De plus, la lecture d'un diagramme E-pH d'un élément permet de **retrouver les constantes thermodynamiques des différents composés qui y figurent** (E° , pK_A , pK_S , etc...), c'est donc une mine d'informations, si on sait le lire !
- Enfin, la superposition de 2 diagrammes E-pH permet de **prédire si 2 composés vont réagir ou non ensemble**.

Dans la plupart des exercices, on ne vous donnera pas les données thermodynamiques, mais on vous fournira un diagramme E-pH. A partir de ce diagramme, on vous demandera plusieurs choses :

- Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité
- Retrouver graphiquement toutes les grandeurs standard : E° , pK_A , pK_S
- Vérifier les pentes des diverses frontières

• Frontière dans un diagramme E-pH :

Il existe 2 types de frontières dans un diagramme E-pH :

- **Les frontières de potentiel** entre 2 espèces ayant 2 N.O. différents


--> elles sont horizontales si aucun H^+ n'est échangé, ou inclinée si des H^+ sont échangés

- **Les frontières acido-basiques** entre 2 espèces de même N.O.

--> elles sont toujours verticales.

Conventions aux frontières, à bien retenir :

- La pression des espèces à l'état gazeux est fixée à une pression arbitraire $p^\circ = 1 \text{ bar}$.
- La concentration d'une forme dissoute dans son domaine de prédominance est fixée arbitrairement à une concentration appelée **concentration de travail**, notée c_0 (définition donnée pour chaque diagramme).
- Les "segments frontières" entre une forme en solution et une forme solide correspondent à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute ayant la concentration c_0 .

 La concentration de travail c_0 pourra être définie de **différentes façons**, en fonction de l'exercice ! Il convient de **faire attention à sa définition** car cela change ensuite les calculs à effectuer aux frontières.

• Méthode pour attribuer les différents domaines d'un diagramme à des espèces données :

1. Faire l'**inventaire des espèces étudiées** et les classer par **nombre d'oxydation croissant** de l'élément choisi
 - Les espèces ayant un N.O. plus grand seront présentes à de plus grands potentiels.
2. Pour chaque N.O., **classer les différentes espèces acido-basiques**.
 - La forme la plus protonée correspond au pH le plus faible.

• Stabilité d'espèces dans l'eau

Pour prévoir la stabilité thermodynamique d'une espèce dans l'eau, il suffit de superposer le diagramme E-pH de l'eau à celui de l'élément considéré.

Règles pour prévoir des réactions spontanées :

Deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints réagissent l'une sur l'autre spontanément selon la thermodynamique.

Application 1 : Diagramme E-pH du fer

Le diagramme E-pH du fer est fourni ci-contre.

Concentration de tracé : La concentration aux frontières est prise telle que la **concentration en espèces dissoutes** est égale à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

1. Le diagramme E-pH de l'eau a été superposé au diagramme E-pH du fer. A partir des données ci-dessous, retrouver les équations des droites frontières des couples de l'eau dans le diagramme E-pH.

L'eau est un ampholyte rédox appartenant à deux couples rédox :

- Le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (noté H^+/H_2 en milieu acide) de potentiel standard $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$
- Le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ de potentiel standard $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

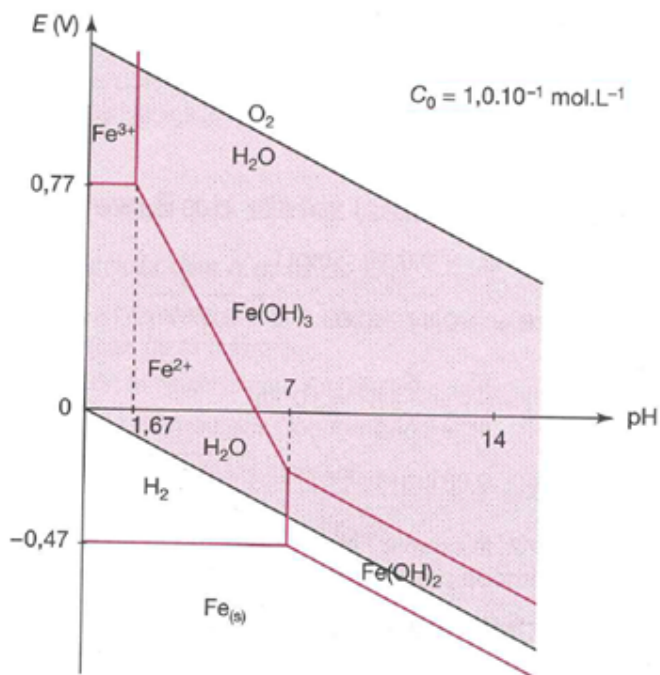
2. Comment évolue le fer :

- dans l'eau désaérée, à pH basique ?
- dans l'eau désaérée, à pH acide ?
- dans l'air ?

3. Déterminer le potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})$.

4. Déterminer le produit de solubilité $\text{p}K_s$ de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s) et de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s).

5. Calculer les pentes des segments $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$.

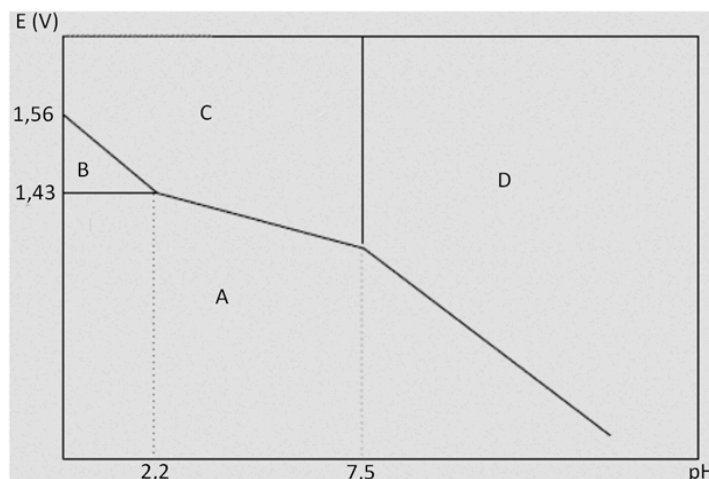


Application 2 : Diagramme E-pH du chlore – Cas d'une dismutation

On donne ci-dessous diagramme E-pH du chlore relatifs aux composés : $\text{Cl}_2(\text{aq})$, Cl^- , HClO et ClO^- .

Concentration de tracé : La concentration aux frontières est prise telle que la **concentration en "élément chlore total"** est égale à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

soit $c_0 = 2 [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



1. Attribuer les domaines A, B C et D à l'espèce correspondante.

2. On considère une solution aqueuse de dichlore (Cl_2 (g) dissous dans l'eau) à $\text{pH} = 1$. Que se passera-t-il si on augmente le pH ?

3. On considère une solution contenant des ions Cl^- et des ions ClO^- en quantités égales à $\text{pH} = 10$. Que se passera-t-il si on diminue le pH jusqu'à $\text{pH} = 1$?