

## Soutien 12 : 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 ( $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 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** ( $E^\circ$ ,  $\text{p}K_A$ ,  $\text{p}K_S$ , 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 :  $E^\circ$ ,  $\text{p}K_A$ ,  $\text{p}K_S$
- 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

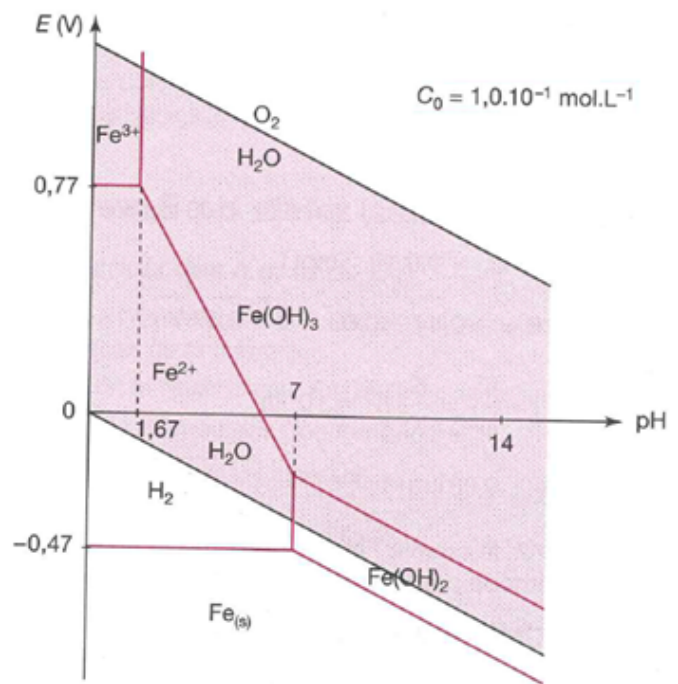
Le diagramme E-pH du fer est fourni ci-contre.

**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  $\text{H}^+/\text{H}_2$  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  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$



Pour trouver les frontières dans un diagramme E-pH, on utilise la **formule de Nernst**.

- **Couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  :**  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{c p_{\text{H}_2}} \right) = \frac{0,06}{2} \left( \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{c} \right) + \log \left( \frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \right) \right) = -0,06 \text{ pH}$$

- **Couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :**  $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}}{c p^\circ} \right) = 1,23 + \frac{0,06}{4} \left( \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{c} \right) + \log \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \right) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

2. Comment évolue le fer :

- dans l'eau désaérée, à pH basique ?

L'eau et le fer (s) ont un domaine disjoint en milieu basique d'après le diagramme E-pH. Ainsi, ils réagissent ensemble. Le fer s'oxyde en  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  à pH basique et l'eau se réduit en  $\text{H}_2(\text{g})$ .

- dans l'eau désaérée, à pH acide ?

L'eau et le fer(s) ont un domaine disjoint en milieu acide d'après le diagramme E-pH. Ainsi, ils réagissent ensemble. Le fer s'oxyde en  $\text{Fe}^{2+}$  ou en  $\text{Fe}^{3+}$  à pH acide et l'eau se réduit en  $\text{H}_2(\text{g})$ .

- dans l'air ?

Le dioxygène et le fer(s) ont un domaine disjoint d'après le diagramme E-pH. Ainsi, ils réagissent ensemble. Le fer s'oxyde en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et le dioxygène se réduit en  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .



Pour équilibrer ces réactions, il faut commencer par écrire les demi-équations électroniques !!

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

- **Couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :**  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

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

Par lecture sur le diagramme E-pH, à la frontière entre ces deux composés du fer,  $E = 0,77 \text{ V}$ .

De plus à la frontière, on sait que :  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c_0$  d'après l'énoncé.

$$\text{Ainsi : } [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_0}{2}$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E - \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{c_0}{\frac{c_0}{2}} \right) = E = 0,77 \text{ V}$$

- Couple  $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ :  $Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} \right)$$

Par lecture sur le diagramme E-pH, à la frontière entre ces deux composés du fer,  $E = 0,77 \text{ V}$  et  $pH = 1,67$ .  
On peut en déduire que :  $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,67} \text{ mol/L}$

De plus à la frontière, le seul composé du fer dissous est  $Fe^{2+}$  donc  $[Fe^{2+}] = c_0$  d'après l'énoncé.

$$E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = E - \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{(10^{-1,67})^3}{c_0} \right) = 1,02 \text{ V}$$

#### 4. Déterminer le produit de solubilité $pK_s$ de $Fe(OH)_2(s)$ et de $Fe(OH)_3(s)$

- Couple  $Fe(OH)_2/Fe^{2+}$ :  $Fe(OH)_2(s) = Fe^{2+} + 2HO^-$

A l'équilibre, on sait que :

$$K_s = \frac{[Fe^{2+}][HO^-]^2}{c}$$

A la frontière entre ces deux composés du fer, on lit :  $pH = 7$ . On peut donc en déduire que :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}.$$

En utilisant le produit ionique de l'eau, on en déduit la concentration en ion hydroxyde :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] \Rightarrow [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

De plus à la frontière, le seul composé du fer dissous est  $Fe^{2+}$  donc  $[Fe^{2+}] = c_0$  d'après l'énoncé.

$$K_s = 10^{-1} \times (10^{-7})^2 = 10^{-15}$$

- Couple  $Fe(OH)_3/Fe^{3+}$ :  $Fe(OH)_3(s) = Fe^{3+} + 3HO^-$

A l'équilibre, on sait que :

$$K_s = \frac{[Fe^{3+}][HO^-]^3}{c}$$

A la frontière entre ces deux composés du fer, on lit :  $pH = 1,67$ . On peut donc en déduire que :

$$[H_3O^+] = 10^{-1,67} \text{ mol/L}.$$

En utilisant le produit ionique de l'eau, on en déduit la concentration en ion hydroxyde :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] \Rightarrow [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1,67}} = 10^{-12,33} \text{ mol/L}$$

De plus à la frontière, le seul composé du fer dissous est  $Fe^{3+}$  donc  $[Fe^{3+}] = c_0$  d'après l'énoncé.

$$K_s = 10^{-1} \times (10^{-12,33})^3 = 10^{-38}$$

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

- Couple  $Fe(OH)_2/Fe$ :  $Fe(OH)_2(s) + 2H^+(aq) + 2e^- = Fe(s) + 2H_2O(l)$

$$E = E^\circ(Fe(OH)_2/Fe) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2}{c^0} \right) = E^\circ(Fe(OH)_2/Fe) + \frac{0,06}{2} \times 2 \log \left( \frac{[H^+]}{c^0} \right)$$

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

La pente vaut -0,06 V par unité pH.

- Couple  $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ :  $Fe(OH)_3(s) + 3 H^+(aq) + e^- = Fe^{2+} + 3 H_2O$

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[H^+]^3 c^\circ}{c^\circ [Fe^{2+}]} \right) = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \left( \log \left( \frac{[H^+]^3}{c^\circ} \right) + \log \left( \frac{c^\circ}{[Fe^{2+}]} \right) \right)$$

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0,06 \log \left( \frac{c^\circ}{[Fe^{2+}]} \right) - 0,18 pH$$

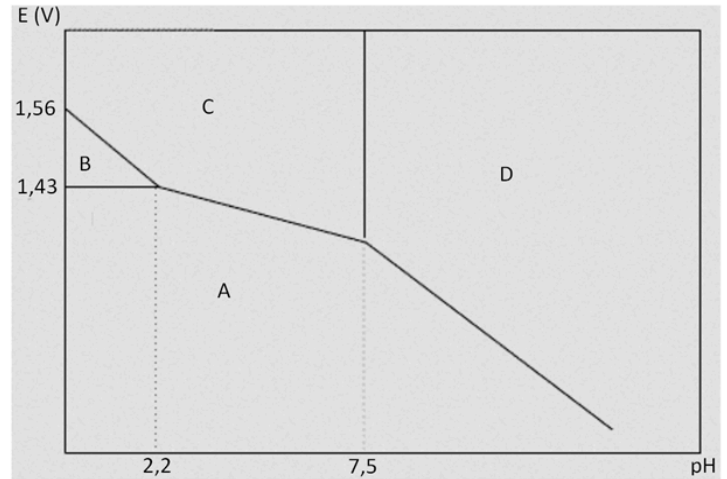
La pente vaut -0,18 V par unité pH.

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

On donne ci-dessous diagramme E-pH du chlore relatifs aux composés :  $Cl_2(aq)$ ,  $Cl^-$ ,  $HClO$  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  $c_0 = 2 [Cl_2] + [HClO] + [ClO^-] + [Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



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

Pour attribuer les domaines d'un diagramme E-pH, on commence par déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chimique (ici le chlore) dans chacune des espèces chimiques.

Les espèces à haut degré d'oxydation sont présentes à haut potentiel.



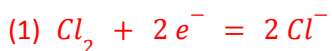
2. On considère une solution aqueuse de dichlore ( $Cl_2(g)$ ) dissous dans l'eau à  $pH = 1$ . Que se passera-t-il si on augmente le pH ?

On observe sur le diagramme E-pH que le dichlore n'est pas stable en milieu basique. Il se transforme en  $Cl^-$  et en  $HClO$ .

On parle d'une réaction de **dismutation**.

**Dismutation** : réaction chimique dans laquelle une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Les deux demi-équations électroniques associées aux couples  $HClO/Cl_2$  et  $Cl_2/Cl^-$  sont :



On a donc (3) = (1) + (2)



Qui peut se réécrire:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{HClO} + \text{H}^+$

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

Si on acidifie une solution contenant des ions  $\text{Cl}^-$  et des ions  $\text{ClO}^-$ , les ions  $\text{ClO}^-$  se protonent en  $\text{HClO}$  selon la réaction

: (1)  $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HClO}$  puis on peut avoir la réaction inverse de la dismutation précédente (une

**médiamutation** ici): (2)  $\text{Cl}^- + \text{HClO} + \text{H}^+ = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

On peut donc écrire la réaction globale comme étant (1) + (2)

