

Cours S2 D.1 : Introduction aux diagrammes E – pH

Principe général

Il s'agit de tracer les domaines de prédominance et d'existence des espèces chimiques d'un système constitué de plusieurs phases dont une solution aqueuse en fonction :

- du potentiel d'oxydoréduction E(en Volt) en ordonnée ;
- du pH de la solution en abscisse ;

$$\Rightarrow E = f(\text{pH}).$$

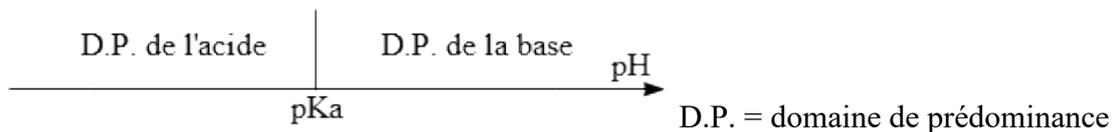
Pour cela on se fixe des conventions pour les frontières de ces différents domaines :

- pour une frontière entre deux solides, cela ne dépend que du potentiel E et/ou du pH, $a(A_{(s)}) = 1$
- pour une frontière entre deux solutés, cela correspond à l'équirépartition en élément ; $[A] = [B]$
- pour une frontière entre un solide et un soluté, cela correspond à la valeur limite d'existence par rapport à la concentration limite C_{lim} du soluté ; $a(A_{(s)}) = 1$ et $[B] = C_{\text{lim}}$
- pour une frontière entre un gaz et un soluté, cela dépend de la pression partielle limite P_{lim} du gaz et de la concentration limite C_{lim} du soluté ; $P(A) = P_{\text{lim}}$ et $[B] = C_{\text{lim}}$

Frontières verticales

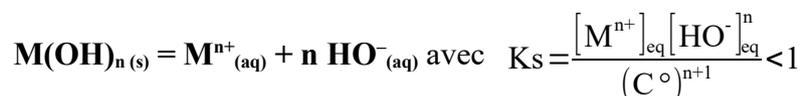
Couple acide faible / base faible :

On représente les DP des différentes espèces en fonction de leur pKa respectifs.



À la frontière : $[\text{acide}] = [\text{base}] = \frac{C_{\text{lim}}}{2} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pKa}$

Domaine d'existence des précipités : pH de précipitation des hydroxydes métalliques :



Soit C_{lim} la concentration en cation métallique, alors on peut écrire à l'apparition de $M(\text{OH})_{n(s)}$:

$$K_S = C_{\text{lim}} \left(\frac{K_e}{(h)_{\text{pr}}} \right)^n \Leftrightarrow (h)_{\text{pr}} = K_e \left(\frac{C_{\text{lim}}}{K_S} \right)^{\frac{1}{n}} \Leftrightarrow (\text{pH})_{\text{pr}} = \text{p}K_e - \frac{1}{n} (\log(C_{\text{lim}}) + \text{p}K_S)$$

- Si $\text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr}}$; alors le milieu ne contient pas assez d'ions hydroxyde $\text{HO}^{-}_{(aq)}$ et le précipité d'hydroxyde métallique n'existe pas ; exemple Fe^{3+} ci-contre;
- Si $\text{pH} > (\text{pH})_{\text{pr}}$; alors le milieu contient assez d'ions hydroxyde $\text{HO}^{-}_{(aq)}$ et le précipité d'hydroxyde métallique existe ; exemple $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ci-contre.



À la frontière : $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{lim}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ existe ($\text{pKs} = 38$) $\Leftrightarrow \text{pH} = (\text{pH})_{\text{pr}} = 2,0$

Frontières horizontales : couple Redox dont le potentiel est indépendant du pH :



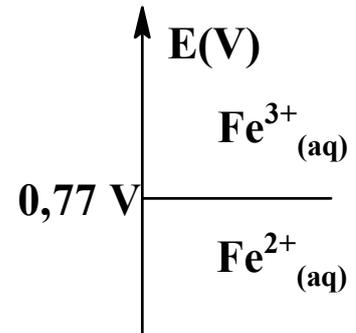
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention l'équirépartition par :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C}{2} \text{ avec } C = C_{\text{lim}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$\Rightarrow E(\text{pH}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \times \log\left(\frac{C/2}{C/2}\right) = 0,77 \text{ V}$$



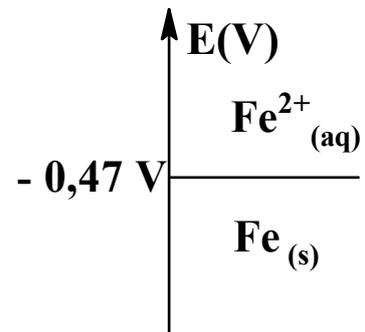
$E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention pour le soluté :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C \text{ avec } C = C_{\text{lim}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$\Rightarrow E(\text{pH}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \times \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right) = -0,47 \text{ V}$$



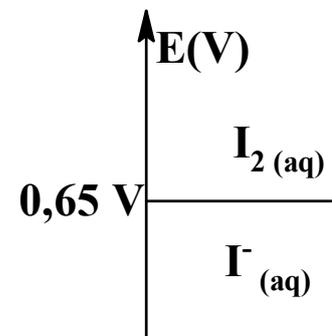
$E^\circ(\text{I}_2_{(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,62 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention l'équirépartition par :

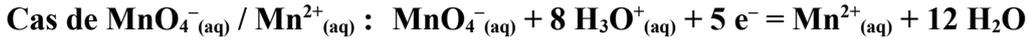
$$2 \times [\text{I}_2] = [\text{I}^-] = \frac{C}{2} \text{ avec } C = C_{\text{lim}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{[\text{I}_2] \times C^\circ}{[\text{I}^-]^2}\right)$$

$$\Rightarrow E(\text{pH}) = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + 0,03 \times \log\left(\frac{C/4 \times C^\circ}{(C/2)^2}\right) = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + 0,03 \times \log\left(\frac{C^\circ}{C}\right) = 0,62 + 0,03 = 0,65 \text{ V}$$



Frontières « obliques » : couple Redox dont le potentiel dépend du pH :

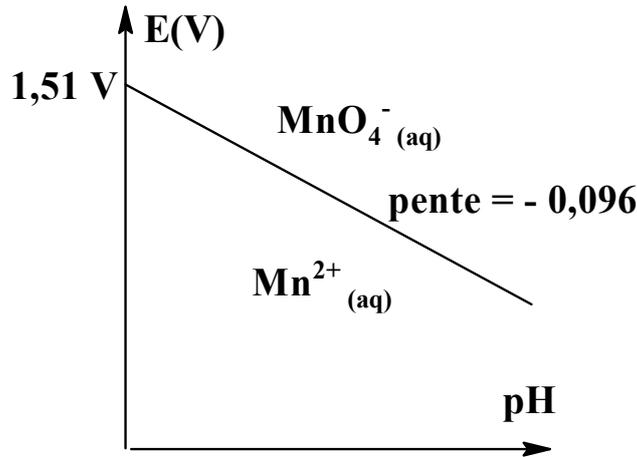


$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ = 1,51 \text{ V}$ à pH = 0 et 298 K

On fixe par convention l'équirépartition par : $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = \frac{C}{2}$ avec $C = C_{\text{lim}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \times h^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$\Rightarrow E(\text{pH}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + 0,012 \times \log \left(\frac{C/2}{C/2} \right) - (0,012 \times 8) \text{pH} = 1,51 - 0,096 \text{pH}$$



Cas de l'eau : les espèces considérées sont H_2O (ou H_3O^+), H_2 et O_2

$E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = E^\circ_1 = 0 \text{ V}$ à pH = 0 et 298 K

$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = E^\circ_2 = 1,23 \text{ V}$ à pH = 0 et 298 K

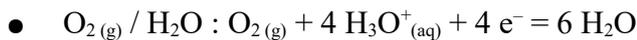
On fixe par convention :

$P_{\text{lim}}(\text{H}_2) = P^\circ = 1,0 \text{ bar}$ et $P_{\text{lim}}(\text{O}_2) = P^\circ = 1,0 \text{ bar}$.



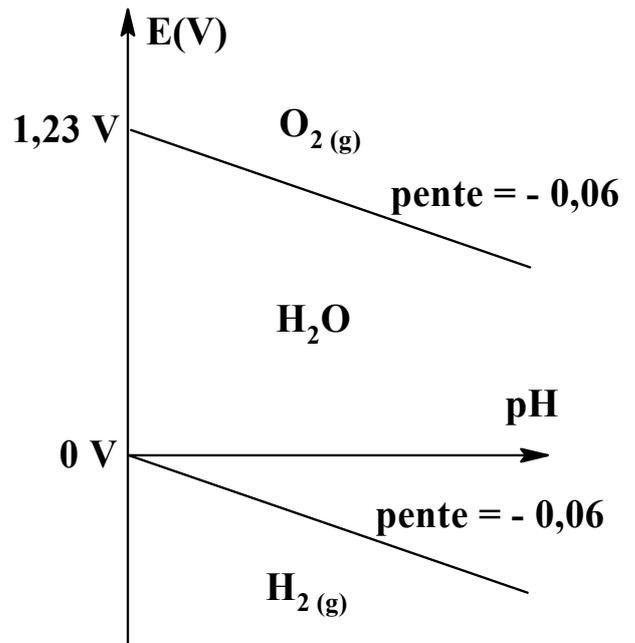
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{h^2 \times P^\circ}{P(\text{H}_2)} \right)$$

$$\Rightarrow E_1(\text{pH}) = E_1^\circ - 0,06 \text{pH} = -0,06 \text{pH}$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \times \log \left(\frac{P(\text{O}_2) \times h^4}{P^\circ} \right)$$

$$\Rightarrow E_2(\text{pH}) = E_2^\circ - 0,06 \text{pH} = 1,23 - 0,06 \text{pH}$$



N.B. : Le domaine compris entre les deux droites parallèles de pente $- 0,06 \text{pH}$ est appelé domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Réactions de dismutation en oxydoréduction :

Soit une espèce chimique A qui joue à la fois le rôle d'oxydant A_{Ox} et de réducteur A_{Red} dans deux couples redox. On peut alors écrire une réaction de dismutation où cette espèce chimique sera le seul réactif et ses espèces associées les seuls produits. Si la constante d'équilibre K° de cette réaction est plus grande que 1, la réaction sera dite spontanée et l'espèce A qui se dismute ne possédera pas de domaine de prédominance.

Cela peut se prévoir à partir des frontières horizontales (ou obliques) si la droite où l'espèce chimique est l'oxydant A_{Ox} est au-dessus de celle où la même espèce chimique est le réducteur A_{Red} .

Cas des espèces du cuivre $Cu_{(s)}$; $Cu^+_{(aq)}$ et $Cu^{2+}_{(aq)}$

Pour $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu^+_{(aq)}$: $Cu^{2+}_{(aq)} + e^- = Cu^+_{(aq)}$ et $E^\circ(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu^+_{(aq)}) = 0,16 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention l'équirépartition par : $[Cu^{2+}] = [Cu^+] = \frac{C}{2}$ avec $C = C_{lim} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

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

$$\Rightarrow E_1(\text{pH}) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06 \times \log\left(\frac{C/2}{C/2}\right) = 0,16 \text{ V}$$

Pour $Cu^+_{(aq)} / Cu_{(s)}$: $Cu^+_{(aq)} + e^- = Cu_{(s)}$ et $E^\circ(Cu^+_{(aq)} / Cu_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention pour le soluté : $[Cu^+] = C$ avec $C = C_{lim} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E = E^\circ(Cu^+/Cu) + 0,06 \times \log\left(\frac{[Cu^+]}{C^\circ}\right) \Rightarrow E_2(\text{pH}) = E^\circ(Cu^+/Cu) + 0,06 \times \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right) = 0,46 \text{ V}$$

$E_2(\text{pH}) > E_1(\text{pH}) \Rightarrow$ la dismutation est spontanée : $2 Cu^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ avec $K^\circ = 10^6 > 1$

\Rightarrow nouveau couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$

On fixe par convention pour le soluté : $[Cu^{2+}] = C$ avec $C = C_{lim} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{C^\circ}\right) \Rightarrow E_3(\text{pH}) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + 0,03 \times \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right)$$

Ici on peut démontrer que : $E_3(\text{pH}) = \frac{E_1(\text{pH}) + E_2(\text{pH})}{2} = 0,31 \text{ V}$

