

## 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 ;

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

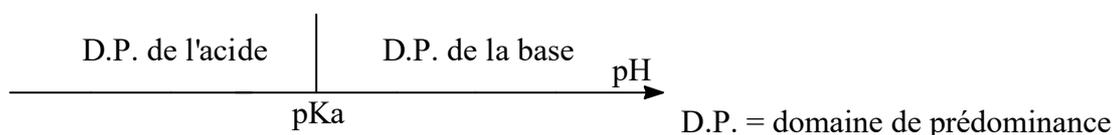
Pour cela on se fixe des conventions pour les frontières de ces différents domaines :

- pour une frontière entre deux solides, cela ne dépend que du potentiel E et/ou du pH ;  $(A_{(s)}) = 1$
- 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  $C_{\text{lim}}$  du soluté ;  $(A_{(s)}) = 1$  et  $[B] = C_{\text{lim}}$
- pour une frontière entre un gaz et un soluté, cela dépend de la pression partielle limite  $P_{\text{lim}}$  du gaz et de la concentration limite  $C_{\text{lim}}$  du soluté ;  $P(A) = P_{\text{lim}}$  et  $[B] = C_{\text{lim}}$

### Frontières verticales

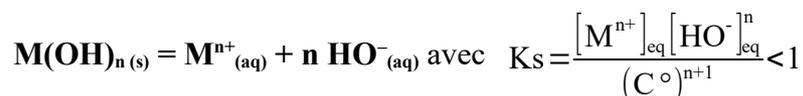
#### Couple acide faible / base faible :

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

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

- 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$  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 :**



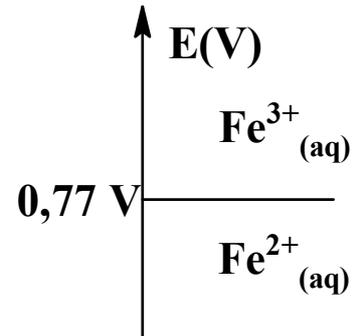
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$  et  $298 \text{ K}$

On fixe par convention l'équirépartition par :

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

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

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



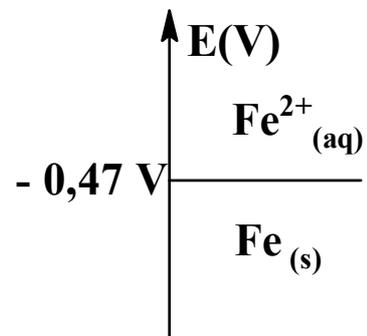
$E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$  et  $298 \text{ K}$

On fixe par convention pour le soluté :

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

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

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



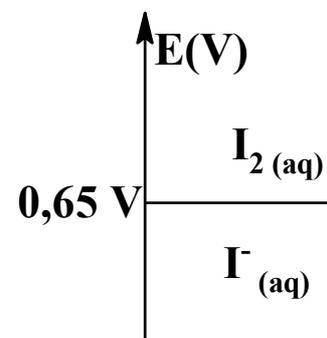
$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^{-}_{(\text{aq})}) = 0,62 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$  et  $298 \text{ K}$

On fixe par convention l'équirépartition par :

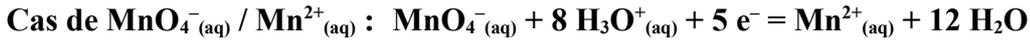
$$2 \times [\text{I}_2] = [\text{I}^-] = \frac{C}{2} \text{ avec } C = C_{\text{lim}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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



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

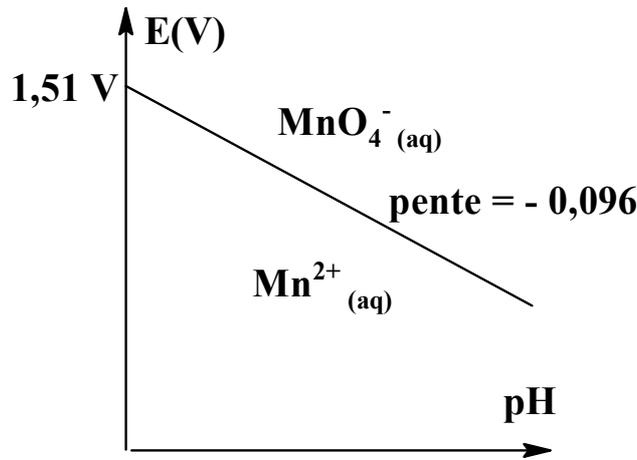


$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ = 1,51 \text{ V}$  à pH = 0 et 298 K

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

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

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



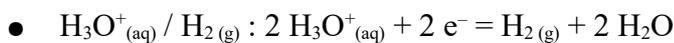
**Cas de l'eau :** les espèces considérées sont  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ),  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$

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

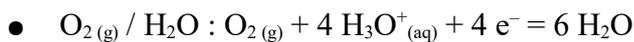
On fixe par convention :

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



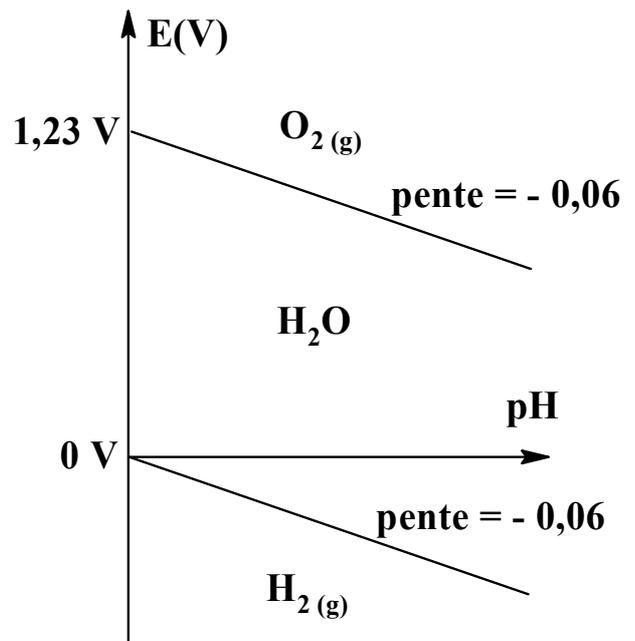
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{h^2 \times P^\circ}{P(\text{H}_2)}\right)$$

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



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

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



**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  $K^\circ$  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  $pH = 0$  et  $298 \text{ K}$

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

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

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

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

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

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

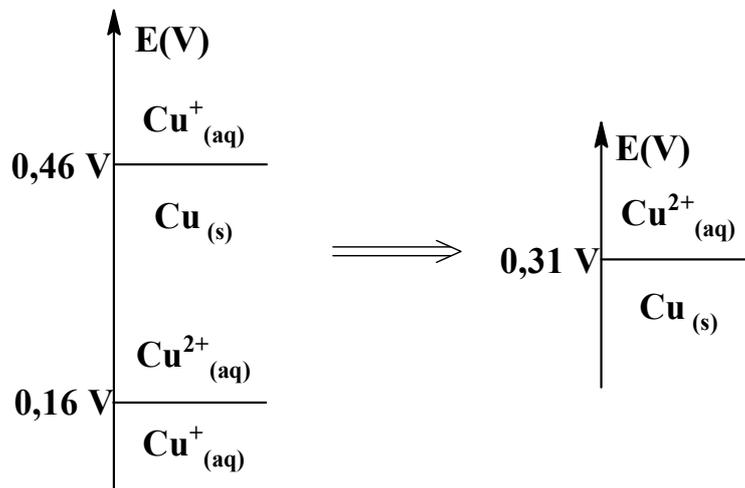
$E_2(pH) > E_1(pH) \Rightarrow$  la dismutation est spontanée :  $2 Cu^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$  avec  $K^\circ = 10^6 > 1$

$\Rightarrow$  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  $C = C_{lim} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

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

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



## Cours S2 D.2 : Construction et utilisation d'un diagramme E – pH d'un élément

### Cas du diagramme complet du fer

Les espèces considérées sont  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}) = E^\circ_1 = -0,44 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$  ;

$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = K_{s1} = 10^{-15}$  ;  $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = K_{s2} = 10^{-37,5}$ .

On fixe par convention l'équirépartition par :  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C}{2}$  avec  $C = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

**N.B.** : pour la frontière avec un solide et une espèce dissoute on prendra  $C = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

### Classement des différentes espèces en fonction de leur nombre d'oxydation (n.o.)

Pour positionner les espèces en fonction des frontières définies dans le cours précédent, on doit tout d'abord classer les espèces en fonction de leur nombre d'oxydation pour l'élément chimique en commun (ici Fe) ; exemple n.o.(Fe).

Pour faciliter l'utilisation du diagramme on fait un tableau en plaçant les espèces de plus grand n.o. en haut (forme les plus oxydées) et en changeant de ligne quand le n.o. diminue (frontières horizontales ou obliques) ; cela pour tous les n.o. :

Exemple du fer :

+ III	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} ; \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
+ II	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} ; \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
0	$\text{Fe}_{(s)}$

### Frontière verticale entre deux espèces de même nombre d'oxydation

Par définition pour le fer II à  $\text{pH}_1$   $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  précipite ; pour calculer  $\text{pH}_1$  on considère qu'à la frontière le précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  existe et que  $[\text{Fe}^{2+}] = C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit :

$$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)} \Rightarrow K_{s1} = [\text{Fe}^{2+}] \omega^2 = [\text{Fe}^{2+}] \left( \frac{K_e}{h} \right)^2 \Rightarrow h = K_e \sqrt{\frac{C}{K_{s1}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_1 = \text{p}K_e - \frac{1}{2} (\log(C) + \text{p}K_{s1}) = 14,0 - \frac{1}{2} (-6,0 + 15,0) = 9,5$$

De même pour le fer III à  $\text{pH}_2$   $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  précipite ; pour calculer  $\text{pH}_2$  on considère qu'à la frontière le précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  existe et que  $[\text{Fe}^{3+}] = C = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit :

$$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{HO}^-_{(aq)} \Rightarrow K_{s2} = [\text{Fe}^{3+}] \omega^3 = [\text{Fe}^{3+}] \left( \frac{K_e}{h} \right)^3 \Rightarrow h = K_e \sqrt[3]{\frac{C}{K_{s2}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_2 = \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\log(C) + \text{p}K_{s2}) = 14,0 - \frac{1}{3} (-6,0 + 37,5) = 3,5$$

Ensuite pour un même n.o., on positionne dans une ligne les espèces en fonction des frontières verticales qui dépendent du pH ; exemple n.o.(Fe) = + III :  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  à gauche de  $\text{pH}_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  à droite de  $\text{pH}_2$ .

+ III	Fe <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub> (s)
+ II	Fe <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub> (s)
0	Fe (s)	

Il ne reste plus qu'à déterminer les frontières des espèces qui ont des segments horizontaux en commun dans le tableau ci-dessus.

### Équilibrage des demi-équations électroniques

Pour établir les équations des frontières d'un diagramme E-pH, il ne faut jamais équilibrer les demi-équations électroniques avec des ions hydroxydes HO<sup>-</sup> lorsque les potentiels standards E° (donnés ou recherchés) sont définis à pH = 0 sous peine d'écrire des formules de Nernst erronées.

Par contre, pour trouver une réaction chimique en milieu basique cette possibilité demeure valable !

### Frontière entre deux espèces de nombre d'oxydation différent



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ} \right) \Rightarrow E_1(\text{pH}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log(10^{-6}) = -0,44 + \frac{0,06}{2} \times (-6) = -0,62 \text{ V}$$



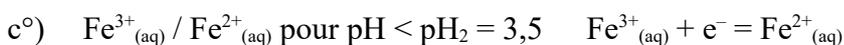
$$E_1' = E_1'^\circ + \frac{0,06}{2} \log(h^2) \Rightarrow E_1'(\text{pH}) = E_1'^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

Par continuité, à pH<sub>1</sub> = 9,5 : -0,62 = E<sub>1</sub>'° - 0,06 × 9,5 ⇒ E<sub>1</sub>'° = -0,62 + 0,06 × 9,5 = -0,05 V

**N.B. :** pour pH > pH<sub>1</sub> :  $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{Ks_1}{\omega^2} = \frac{Ks_1 h^2}{Ke^2}$

$$\Rightarrow E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ} \right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{Ks_1 h^2}{Ke^2} \right) = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} (pKs_1 - 2 pKe) - 0,06 \text{ pH}$$

or E<sub>1</sub> = E<sub>1</sub>' ⇒ E<sub>1</sub>'° = E<sub>1</sub>'° -  $\frac{0,06}{2} (pKs_1 - 2 pKe) = -0,44 - 0,03 (15,0 - 2 \times 14,0) = -0,05 \text{ V}$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \Rightarrow E_2(\text{pH}) = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{C/2}{C/2} \right) = E_2^\circ = +0,77 \text{ V}$$



$$E_2' = E_2'^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{h^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \Rightarrow E_2'(\text{pH}) = E_2'^\circ - \frac{0,06}{1} \log(C) - 0,18 \text{ pH}$$

Par continuité, à pH<sub>2</sub> = 3,5 : +0,77 = E<sub>2</sub>'° -  $\frac{0,06}{1} \log(C) - 0,18 \times 3,5$

$$\Rightarrow E_2'^\circ - \frac{0,06}{1} \log(C) = +0,77 + 0,18 \times 3,5 = +1,40 \text{ V} \text{ et } E_2'(\text{pH}) = +1,40 - 0,18 \text{ pH}$$

**N.B. :** pour pH > pH<sub>2</sub> :  $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{Ks_2}{\omega^3} = \frac{Ks_2 h^3}{Ke^3}$

$$\Rightarrow E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{K_{s_2} h^3}{K_e^3 [\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$\Rightarrow E_2 = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s_2} - 3 pK_e) - \frac{0,06}{1} \log(C) - 0,18 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E_2' = E_2'^\circ - \frac{0,06}{1} \log(C) - 0,18 \text{ pH}$$

$$\text{or } E_2 = E_2' \Rightarrow E_2'^\circ = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s_2} - 3 pK_e) = +0,77 - 0,06(37,5 - 3 \times 14,0) = 1,04 \text{ V}$$

e°)  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  pour  $\text{pH} > \text{pH}_1 = 9,5$   $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$E_2'' = E_2''^\circ + \frac{0,06}{1} \log(h) \Rightarrow E_2''(\text{pH}) = E_2''^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

Par continuité, à  $\text{pH}_1 = 9,5$  :  $+1,40 - 0,18 \times 9,5 = E_2''^\circ - 0,06 \times 9,5 \Rightarrow E_2''^\circ = +0,26 \text{ V}$

$$\Rightarrow E_2''(\text{pH}) = +0,26 - 0,06 \text{ pH}$$

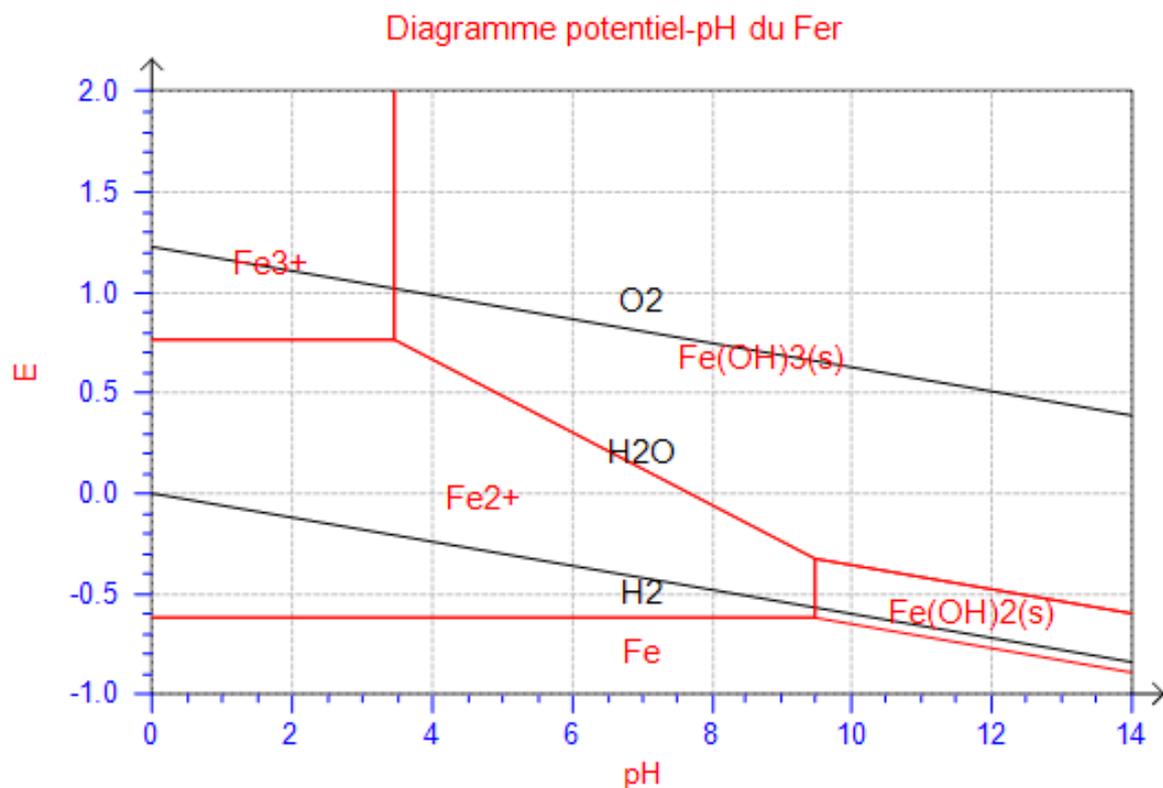
**N.B.** : pour  $\text{pH} > \text{pH}_2$  :  $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s_2}}{\omega^3} = \frac{K_{s_2} h^3}{K_e^3}$  et  $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s_1}}{\omega^2} = \frac{K_{s_1} h^2}{K_e^2}$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{K_{s_2} h}{K_e K_{s_1}}\right) = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s_2} - pK_{s_1} - pK_e) - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{or } E_2 = E_2'' \Rightarrow E_2''^\circ = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s_2} - pK_{s_1} - pK_e) = +0,77 - 0,06(37,5 - 15 - 14,0) = 0,26 \text{ V}$$

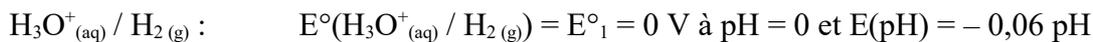
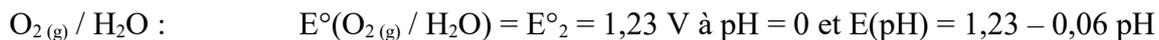
### Diagramme E – pH du fer

Il ne reste plus qu'à faire coïncider les différents domaines du diagramme E – pH avec la position des espèces dans le tableau ci-dessus ; pour cela il faut trouver les autres frontières.



## Couples redox de l'eau

En positionnant les deux couples de l'eau en fonction de leur droite  $E = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$  :



on définit le domaine de stabilité thermodynamique dans l'eau compris entre ces deux droites.

## Domaine d'immunité, de corrosion et de passivation

On peut alors observer s'il existe des parties communes entre le domaine de stabilité thermodynamique dans l'eau et les différents domaines d'existence ou de prédominance des espèces chimiques d'un élément. En fonction des situations, on définit si les différentes espèces chimiques d'un élément métallique sont stables ou pas.

- **Domaine d'immunité  $\Leftrightarrow$  domaine d'existence du métal solide ;**  
**s'il est en partie commun avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau :** l'attaque du métal est thermodynamiquement impossible dans cette partie commune, sinon il est oxydé.
- **Domaine de corrosion  $\Leftrightarrow$  domaine de prédominance d'une espèce soluble du métal ;**  
**s'il est en partie commun avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau :** l'espèce soluble est stable.
- **Domaine de passivité  $\Leftrightarrow$  domaine d'existence d'un composé ionique solide (précipité), en général, il s'agit d'un hydroxyde métallique  $\text{M}(\text{OH})_n$  ou d'un oxyde métallique  $\text{M}_x\text{O}_y$  ;**  
**s'il est en partie commun avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau :** le précipité formé est stable.
- Si le précipité est imperméable, l'eau ne peut pas le traverser et cela rend une oxydation en profondeur infiniment lente on parle alors de passivation (couche protectrice à la surface du métal).
- Si le précipité est perméable, l'eau peut le traverser et cela permet la poursuite de l'oxydation ; on ne peut plus parler de passivation effective, dans ce cas l'oxydation peut se poursuivre.
- D'après le diagramme le fer solide est oxydé par l'eau (ou ces ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) pour donner les ions fer II. Mais le dioxygène dissout dans l'eau peut aussi contribuer à des réactions d'oxydation et à ce moment-là, les ions fer II s'oxydent en ions fer III.
- Les observations expérimentales peuvent contredire ces prédictions ; en effet, les vitesses des réactions peuvent être très lentes (contrôle cinétique) ou même les réactions peuvent ne pas avoir lieu (blocage cinétique), on parle alors d'espèce métastable.

## Médiamutation

On observe que le domaine d'existence du fer solide et des ions fer III n'ont pas de partie commune quel que soit le pH  $\Rightarrow$  il y aura donc une réaction spontanée de médiamutation qui va former des ions fer II jusqu'à disparition totale du réactif limitant.

## Dismutation

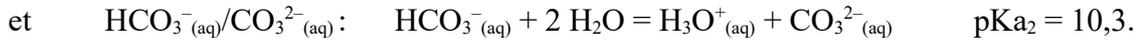
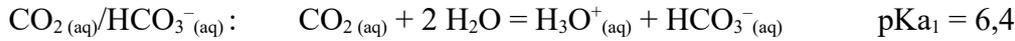
Si lors de la construction d'un diagramme, on observe qu'un composé chimique doit prédominer (ou exister) dans deux domaines disjoints pour un certain intervalle de pH  $\Rightarrow$  il y aura donc une réaction spontanée de dismutation qui va former deux autres espèces (l'une de n.o. plus grand et l'autre de n.o. plus petit). Il faudra alors étudier une nouvelle frontière entre ces deux espèces dans l'intervalle de pH où se produit la dismutation.

## Cours S2 D.3 : Diagramme E – pH en présence d'oxyde

### Couple acide/base

Les espèces considérées sont  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

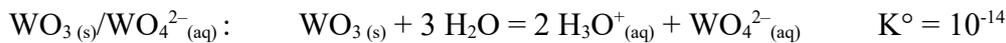
C a le même n.o. dans chaque espèce (n.o.(C) = +IV), donc il s'agit de couple acide/base :



Ils sont faibles, car leurs pKa respectifs sont compris entre 0 et 14,0 et on les utilise pour tracer des frontières verticales et déterminer leur domaine de prédominance.

Les espèces considérées sont  $\text{WO}_3(\text{s})$  et  $\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$

W a le même n.o. dans chaque espèce (n.o.(W) = +VI), donc il s'agit d'un couple acide/base :



$K^\circ < 1$  la réaction est limitée mais favorisée par une augmentation du pH (ajout de  $\text{HO}^-$  qui consomme les  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ; il faut déterminer la frontière verticale qui est associée à la limite d'existence du précipité et à son domaine d'existence, ici on doit calculer  $\text{pH}_{\text{pr}}$ .

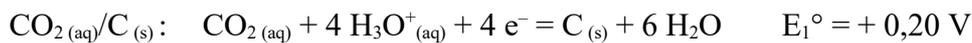
On écrit  $K^\circ = [\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} h^2$  et  $[\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{K^\circ}{C_{\text{lim}}}} \Leftrightarrow \text{pH}_{\text{pr}} = \frac{1}{2}(-\log(K^\circ) + \log(C_{\text{lim}})) = \frac{1}{2}(14 - 6) = 4,0$$

### Couple oxydant/réducteur

Les espèces considérées au départ sont  $\text{CO}_2(\text{aq})$  et  $\text{C}(\text{s})$

C n'a pas le même n.o. (n.o.(C) = +IV dans  $\text{CO}_2(\text{aq})$  et n.o.(C) = 0 dans  $\text{C}(\text{s})$ ), donc il s'agit de couple oxydant/réducteur :

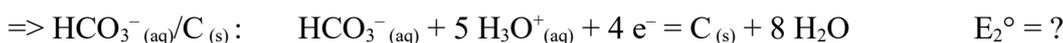


$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^\circ} \times h^4\right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^\circ}\right) - 0,06 \text{ pH}$$

à la frontière  $[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\text{pH} < \text{pKa}_1 = 6,4$

$$\Rightarrow E_1(\text{pH}) = E_1^\circ + 0,015 \times \log\left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ}\right) - 0,06 \text{ pH} = 0,20 - 0,015 \times 3 - 0,06 \text{ pH} = 0,155 - 0,06 \text{ pH}$$

Pour  $\text{pH} > \text{pKa}_1 = 6,4$  il faut changer de couple :

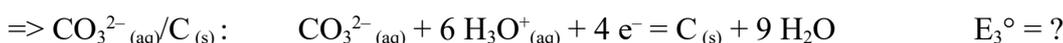


$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C^\circ} \times h^5\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C^\circ}\right) - 0,075 \text{ pH}$$

à la frontière  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $E_1(\text{pH}_A) = E_2(\text{pH}_A) = 0,155 - 0,06 \times 6,4 = -0,23 \text{ V}$

$$\Rightarrow E_2(\text{pH}) = E_2^\circ + 0,015 \times \log\left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ}\right) - 0,075 \text{ pH} = A - 0,075 \text{ pH} \quad \text{pour } \text{pKa}_1 < \text{pH} < \text{pKa}_2$$

Pour  $\text{pH} > \text{pKa}_2 = 10,3$  il faut changer de couple :

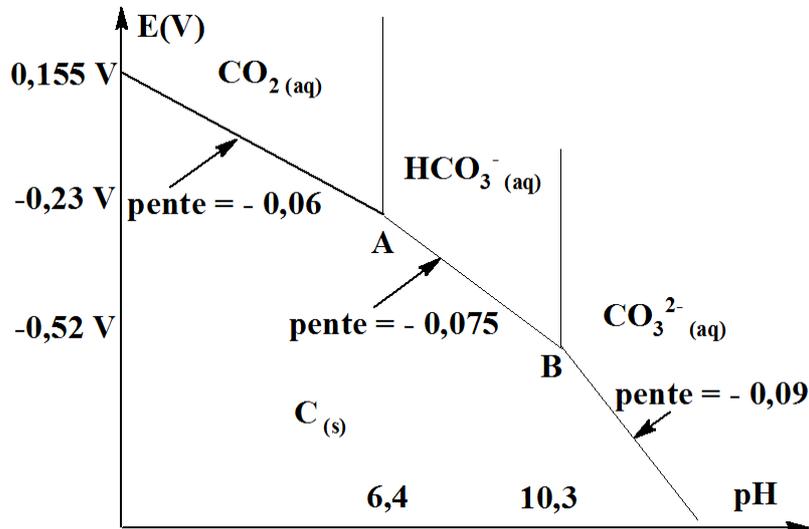


$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C^\circ} \times h^6 \right) = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C^\circ} \right) - 0,09 \text{ pH}$$

à la frontière  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

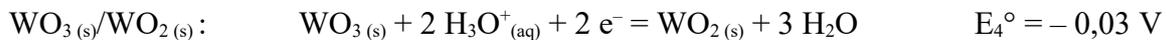
$$\text{et } E_2(\text{pH}_B) = E_3(\text{pH}_B) = -0,23 - 0,075 \times (10,3 - 6,4) = -0,52 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_3(\text{pH}) = E_3^\circ + 0,015 \times \log \left( \frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) - 0,09 \text{ pH} = B - 0,09 \text{ pH} \quad \text{pour } \text{pH} > \text{pK}_{a2} = 10,3$$



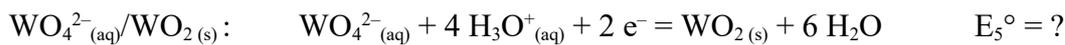
Les espèces considérées au départ sont  $\text{WO}_3(\text{s})$  et  $\text{WO}_2(\text{s})$

W n'a pas le même n.o. (n.o.(W) = +VI dans  $\text{WO}_3(\text{s})$  et n.o.(W) = +IV dans  $\text{WO}_2(\text{s})$ ), donc il s'agit d'un couple oxydant/réducteur :



$$E_4 = E_4^\circ + \frac{0,06}{2} \log(h^2) = -0,03 - 0,06 \text{ pH} = E_4(\text{pH}) \quad \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_{\text{pr}} = 4,0$$

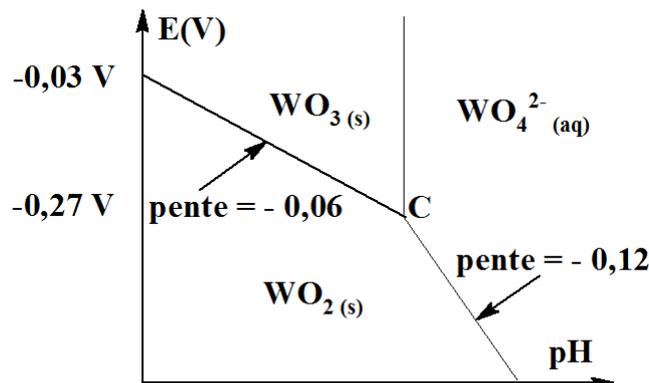
Pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pr}} = 4,0$ , il faut changer de couple :



$$E_5 = E_5^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{WO}_4^{2-}]}{C^\circ} \times h^4 \right) = E_5^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{WO}_4^{2-}]}{C^\circ} \right) - 0,12 \text{ pH}$$

à la frontière  $[\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $E_5(\text{pH}_C) = E_4(\text{pH}_C) = -0,03 - 0,06 \times 4,0 = -0,27 \text{ V}$

$$\Rightarrow E_5(\text{pH}) = E_5^\circ + 0,03 \times \log \left( \frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) - 0,12 \text{ pH} = C - 0,12 \text{ pH} \quad \text{pour } \text{pH} > \text{pH}_{\text{pr}} = 4,0$$



## Activité S2 D.1 : Construction et utilisation des diagrammes E – pH

### activité S2 D.1.1. Diagramme E – pH de l'eau d'iode

On trouve dans l'eau d'iode les espèces suivantes :  $I_{2(aq)}$ ,  $I^-_{(aq)}$  et  $IO_3^-_{(aq)}$ .

On appelle C la concentration totale en élément iode dissous. On prendra  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1°) Exprimer C en fonction de toutes les espèces d'iode présentes dans l'eau.

2°) Classer ces diverses espèces selon leur nombre d'oxydation.

Par la suite, on admettra que la frontière entre deux espèces correspond à la prédominance de ces deux espèces vis-à-vis des autres.

3°) Frontière redox : trouver l'équation de la droite frontière correspondant à l'équirépartition de l'élément iode entre les deux espèces des couples suivants :

a°)  $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$  ;

b°)  $IO_3^-_{(aq)} / I_{2(aq)}$ .

4°) Obtention du diagramme E – pH :

a°) Étudier les dismutations éventuelles.

b°) En déduire le diagramme définitif.

c°) Pourquoi la solubilité du diiode augmente-t-elle fortement en milieu basique ?

d°) Écrire l'équation de la réaction traduisant la dissolution de  $I_{2(s)}$  à  $\text{pH} = 10$ .

### Données à 298 K :

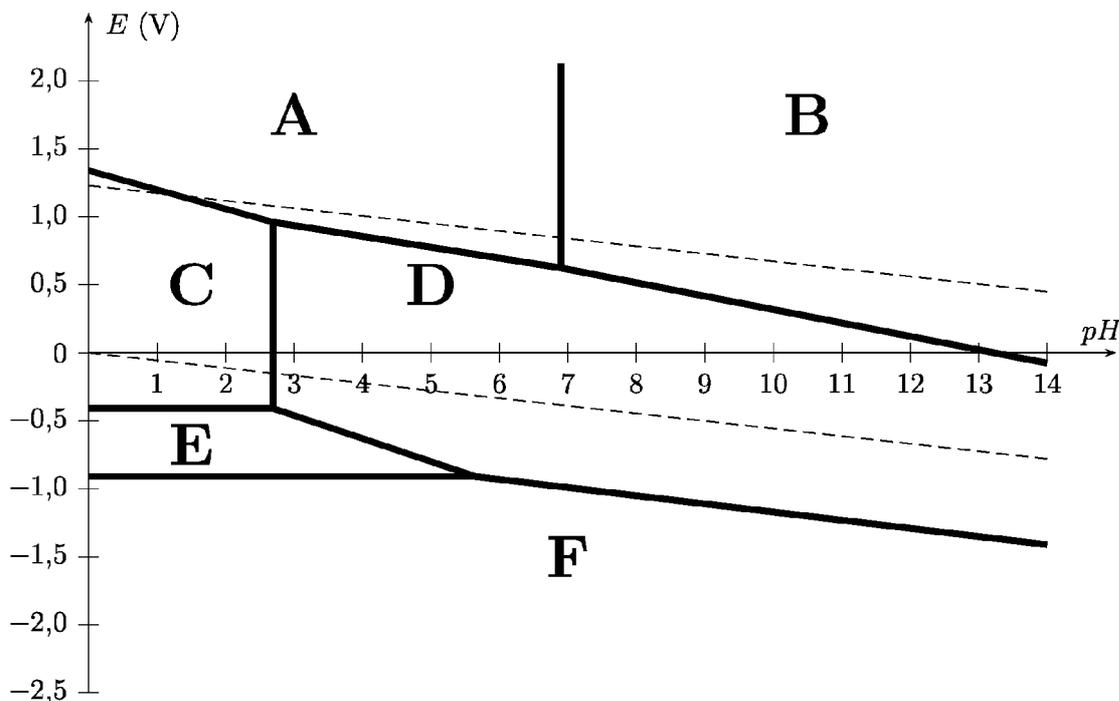
#### Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$ :

Couple	$I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$	$IO_3^-_{(aq)} / I_{2(aq)}$
$E^\circ(\text{V})$	0,62	1,19

### activité S2 D.1.2. Diagramme E – pH simplifié du chrome

La figure ci-dessous présente un diagramme simplifié E – pH du chrome à 298 K.

La concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol.L<sup>-1</sup>, ce dernier fait intervenir 6 espèces :



**Diagramme simplifié E – pH du chrome à 298 K.**

- 1°) Indiquer en vous justifiant pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.
- 2°) Sur ce diagramme ont été portées deux droites en pointillés délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces deux droites en utilisant les conventions habituelles. Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et pH = 0 :

Couple	O <sub>2</sub> (g) / H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq) / H <sub>2</sub> (g)
E°(V)	1,23	0,00

- 3°) Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.
- 4°) Un acier inoxydable est souvent un alliage fer/chrome/carbone. Lorsque celui-ci est en présence d'une solution de pH = 6, l'acier inoxydable résiste toujours très bien à l'oxydation. Quel oxyde de chrome est responsable de la passivation ? Quelle est la conséquence pour l'acier inoxydable étudié ?

### activité S2 D.1.3. Diagramme E – pH du cuivre

Pour étudier la thermodynamique de la corrosion du cuivre, on trace son diagramme E – pH en prenant en compte :

les espèces en solution :  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

les solides :  $\text{Cu}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$  (ou  $\text{Cu}(\text{OH})_{(\text{s})}$ ) et  $\text{CuO}_{(\text{s})}$  (ou  $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$ )

Par convention, toute espèce en solution a une concentration fixée à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

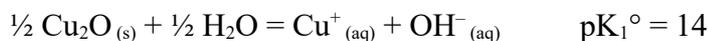
- 1°) Classer les diverses espèces étudiées selon le degré d'oxydation du cuivre.
- 2°) Établir les domaines de prédominance selon le pH.
- 3°) Étudier successivement les couples I/0 et II/I et donner les expressions du potentiel E en fonction du pH.
- 4°) Tracer un premier diagramme et justifier que le cuivre (I) ne peut exister qu'à partir d'un certain pH.
- 5°) En déduire le diagramme définitif et préciser les domaines de corrosion, de passivité et d'immunité du cuivre.
- 6°) Justifier alors que le cuivre n'est pas corrodé par les ions oxonium alors que la corrosion se produit sous l'action de l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs rousses.

#### Données à 298 K :

#### **Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :**

Couple	$\text{Cu}^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{NO}_{(\text{g})}$
$E^\circ(\text{V})$	0,52	0,16	1,23	0,00	0,96

#### **Produits de solubilité :**



## activité S2 D.1.4. Diagramme E – pH du nickel

On se limite aux seules espèces  $\text{Ni}_{(s)}$ ,  $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$  et  $\text{NiO}_{2(s)}$ .

On part d'une solution  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions  $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ .

1°) Étude des couples  $\text{Ni(II)/Ni}$  et  $\text{Ni(III)/Ni(II)}$ . Calculer :

a°) le pH de précipitation de l'hydroxyde de nickel ;

b°) le potentiel des couples  $\text{Ni(II)/Ni}$  selon le pH ;

c°) le potentiel des couples  $\text{Ni(III)/Ni(II)}$  selon le pH ;

d°) Montrer par un premier tracé partiel la stabilité de ces divers nombres d'oxydation du nickel.

2°) Étude du couple  $\text{Ni(IV)/Ni(III)}$ . Calculer :

a°) le potentiel du couple  $\text{NiO}_{2(s)} / \text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$  en fonction du pH.

b°) Montrer l'existence d'une dismutation dans un certain domaine de pH à définir.

c°) Préciser alors dans ce domaine le nouveau couple à considérer et l'expression de son potentiel en fonction du pH.

3°) Étude du diagramme :

a°) Tracer soigneusement le diagramme E – pH général et attribuer les domaines.

b°) Superposer le diagramme potentiel – pH de l'eau et discuter de la stabilité des divers nombres d'oxydation dans l'eau.

4°) Aspect corrosion :

a°) Le métal nickel est-il attaqué par un acide fort (à anion inerte) à  $\text{pH} = 0$  ?

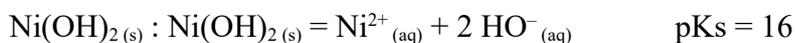
b°) En fait, la corrosion ne se produit quasiment pas. Donner une interprétation.

### Données à 298 K :

#### **Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$ :**

Couple	$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} / \text{Ni}_{(s)}$	$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)} / \text{Ni}^{2+}_{(aq)}$	$\text{NiO}_{2(s)} / \text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_{2(g)}$
$E^\circ(\text{V})$	-0,24	1,74	1,43	1,23	0,00

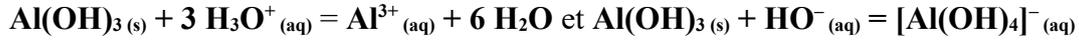
#### **Produit de solubilité :**



## Activité S2 D.2 : Diagrammes E – pH d'un hydroxyde amphotère

### Exemple de l'hydroxyde d'aluminium (III)

Certains hydroxydes métalliques comme  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  sont dits amphotères, car :



On reconnaît trois espèces contenant de l'aluminium (III) : le cation soluble  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  ; le précipité solide  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  et le complexe soluble  $[\text{Al(OH)}_4]^-_{(aq)}$ .

#### Conséquences :

Lorsqu'on prend une solution contenant des ions  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  à la concentration  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et qu'on ajoute progressivement une solution contenant des ions  $\text{HO}^-$ , il se produit les réactions successives suivantes :



=> apparition du précipité pour  $\text{pH} > (\text{pH})_{\text{pr}}$  avec :

$$(\text{pH})_{\text{pr}} = \text{pKe} - \frac{1}{3} (\log(C_0) + \text{pK}_s) = 14,0 - \frac{1}{3} (-2,0 + 32,0) = 4,0$$

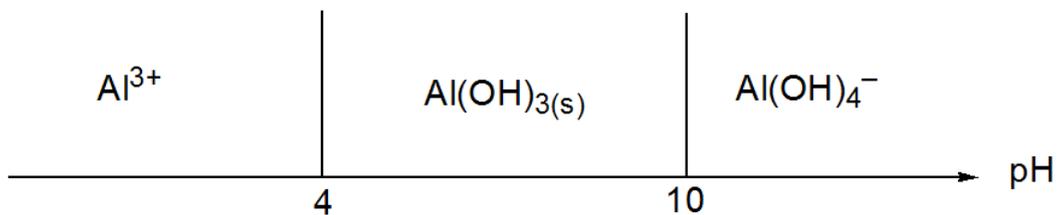


=> disparition du précipité pour  $\text{pH} > (\text{pH})_{\text{rd}}$  à déterminer de telle sorte que le précipité  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  soit totalement consommé pour donner le complexe  $[\text{Al(OH)}_4]^-_{(aq)}$  ; on a dissolution totale lorsque le complexe est à la concentration  $C_0$ , soit :

$$K_2^\circ = \frac{[\text{Al(OH)}_4]_{\text{eq}}}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{C_0}{\left(\frac{\text{Ke}}{(\text{h})_{\text{rd}}}\right)} \Leftrightarrow (\text{h})_{\text{rd}} = \left(\frac{\text{Ke} \times K_2^\circ}{C_0}\right)$$

$$(\text{pH})_{\text{rd}} = \text{pKe} - \log(K_2^\circ) + \log(C_0) = 14,0 - 2,0 - 2,0 = +10,0$$

On en déduit le diagramme d'existence où  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  existe si  $(\text{pH})_{\text{pr}} < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{rd}}$  :

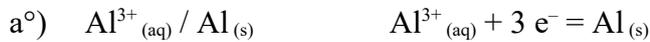


### Étude des frontières redox Al(III) / Al(0) :

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = E^\circ_1 = -1,68 \text{ V à pH} = 0 ;$$

$$E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = E^\circ_2 \text{ à déterminer ;}$$

$$E^\circ([\text{Al}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = E^\circ_3 \text{ à déterminer.}$$



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log \left( \frac{[\text{Al}^{3+}]}{C^\circ} \right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log(10^{-2}) = -1,68 - 0,04 = -1,72 \text{ V}$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log(h^3) = E_2^\circ - 0,06 \text{ pH}$$



$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log \left( \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \times h^4}{C^\circ} \right) = E_3^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log(10^{-2}) - 0,08 \text{ pH}$$

$$E_3 = E_3^\circ - 0,04 - 0,08 \text{ pH}$$

### activité S2 D.2.1. Diagramme E – pH de l'aluminium

- 1°) À partir de l'étude faite ci-dessus représenter le diagramme E – pH de l'aluminium.
- 2°) Positionner les différentes espèces chimiques dans leur domaine d'existence ou de prédominance respectif.
- 3°) Tracer les frontières des deux couples de l'eau sur ce même diagramme et positionner les espèces  $\text{O}_2_{(\text{g})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ) et  $\text{H}_2_{(\text{g})}$ .
- 4°) En déduire les domaines d'immunité, de corrosion ou de passivité de l'aluminium.

### activité S2 D.2.2. Diagramme E – pH du zinc

Une solution A d'ion zinc II peut être obtenue par dissolution de zinc métallique en milieu basique. Afin de comprendre cette dissolution, les diagrammes E – pH du zinc et de l'eau seront tracés.

Pour le zinc, les espèces considérées sont  $Zn_{(s)}$ ,  $Zn^{2+}_{(aq)}$ ,  $Zn(OH)_{2(s)}$  et  $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$ .

On prendra la convention :  $[Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1°) Représenter sur un axe gradué en pH les zones de prédominance des espèces où le zinc se trouve au degré d'oxydation +II.
- 2°) Pour chaque zone de prédominance, préciser les couples oxydoréducteurs mis en jeu.
- 3°) Donner pour chacun de ces couples la variation du potentiel en fonction du pH.
- 4°) Tracer le diagramme E – pH du zinc en précisant pour chaque zone l'espèce.
- 5°) Sur le même diagramme, tracer les variations des potentiels des couples  $H_2O / H_2$  et  $O_2 / H_2O$ .
- 6°) Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors de la formation de la solution A.
- 7°) Quelles conclusions pratiques tirez-vous sur la stabilité du zinc métallique en présence d'une phase aqueuse ?

#### Données à 298 K :

#### Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :

Couple	$Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$	$O_{2(g)} / H_2O$	$H_3O^+_{(aq)} / H_{2(g)}$
$E^{\circ}(V)$	-0,76	1,23	0,00

#### Produit de solubilité :



#### Constante d'équilibre :

