

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 ;

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

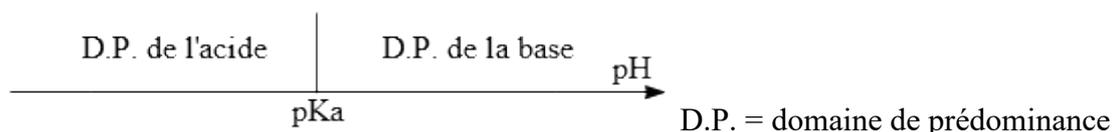
Pour cela on se fixe des conventions pour les frontières de ces différents domaines :

- 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

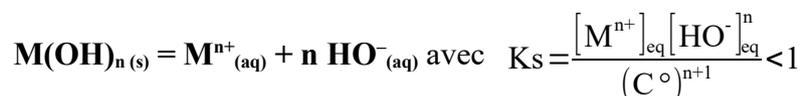
Couple acide faible / base faible :

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 $\mathbf{M(OH)}_{n(s)}$:

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

- 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 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 :



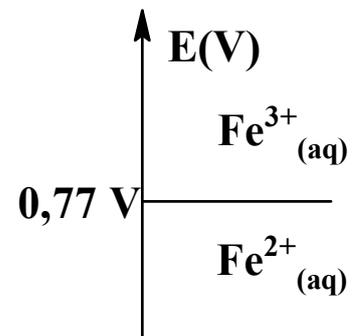
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention l'équirépartition par :

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

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

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



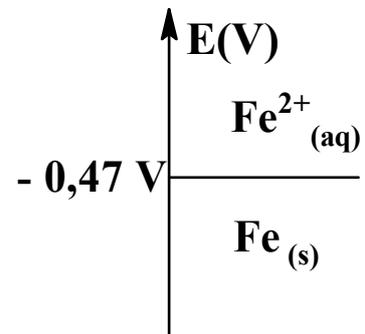
$E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention pour le soluté :

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

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

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



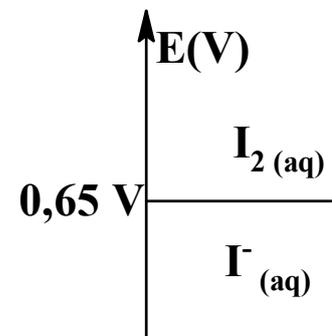
$E^\circ(\text{I}_2_{(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,62 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 298 K

On fixe par convention l'équirépartition par :

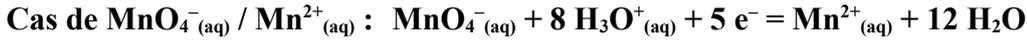
$$2 \times [\text{I}_2] = [\text{I}^-] = \frac{C}{2} \text{ avec } C = C_{\text{lim}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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



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

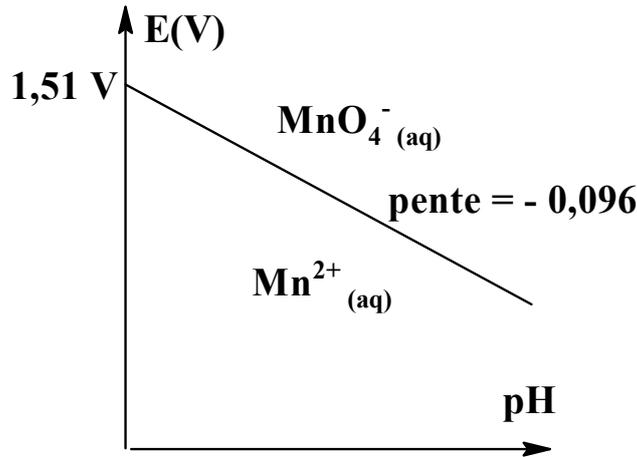


$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ = 1,51 \text{ V}$ à pH = 0 et 298 K

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

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

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



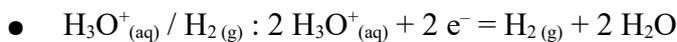
Cas de l'eau : les espèces considérées sont H_2O (ou H_3O^+), H_2 et O_2

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

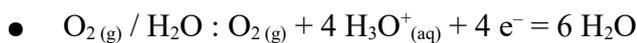
On fixe par convention :

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



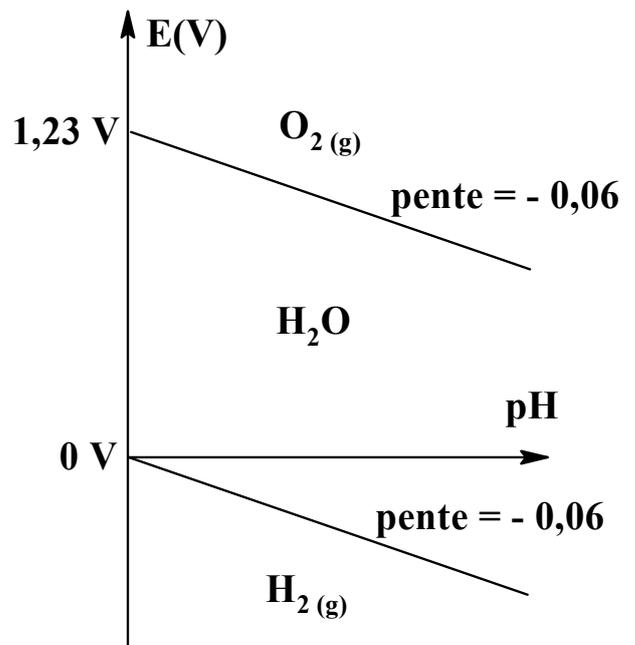
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{h^2 \times P^\circ}{P(\text{H}_2)} \right)$$

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



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

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



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 $pH = 0$ et 298 K

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

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

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

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 K

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

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

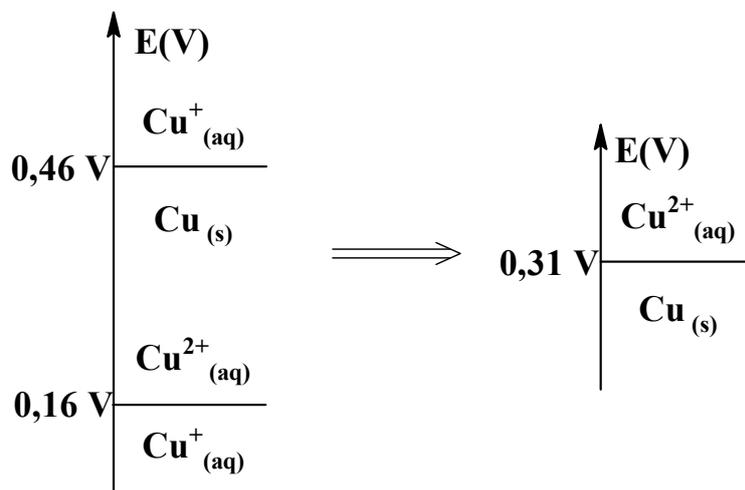
$E_2(pH) > E_1(pH) \Rightarrow$ la dismutation est spontanée : $2 Cu^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ avec $K^\circ = 10^6 > 1$

\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 pH_1 $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ précipite ; pour calculer 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 pH_2 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ précipite ; pour calculer pH_2 on considère qu'à la frontière le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ existe et que $[\text{Fe}^{3+}] = C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, 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 pH_2 et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ à droite de pH_2 .

+ III	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$
+ II	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$
0	$\text{Fe}_{(\text{s})}$	

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^- 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



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



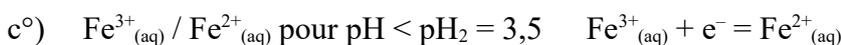
$$E_1' = E_1'^\circ + \frac{0,06}{2} \log(h^2) \Rightarrow E_1'(\text{pH}) = E_1'^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

Par continuité, à $\text{pH}_1 = 9,5$: $-0,62 = E_1'^\circ - 0,06 \times 9,5 \Rightarrow E_1'^\circ = -0,62 + 0,06 \times 9,5 = -0,05 \text{ V}$

N.B. : pour $\text{pH} > \text{pH}_1$: $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{Ks_1}{\omega^2} = \frac{Ks_1 h^2}{Ke^2}$

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

or $E_1 = E_1' \Rightarrow E_1'^\circ = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} (\text{p}Ks_1 - 2 \text{p}Ke) = -0,44 - 0,03 (15,0 - 2 \times 14,0) = -0,05 \text{ V}$



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



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

Par continuité, à $\text{pH}_2 = 3,5$: $+0,77 = E_2'^\circ - \frac{0,06}{1} \log(C) - 0,18 \times 3,5$

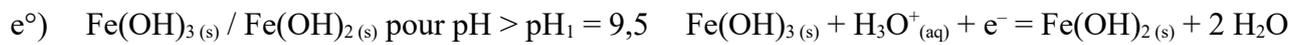
$$\Rightarrow E_2'^\circ - \frac{0,06}{1} \log(C) = +0,77 + 0,18 \times 3,5 = +1,40 \text{ V} \text{ et } E_2'(\text{pH}) = +1,40 - 0,18 \text{ pH}$$

N.B. : pour $\text{pH} > \text{pH}_2$: $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{Ks_2}{\omega^3} = \frac{Ks_2 h^3}{Ke^3}$

$$\Rightarrow E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{K_{s2} h^3}{K_e^3 [\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$\Rightarrow E_2 = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s2} - 3 pK_e) - \frac{0,06}{1} \log(C) - 0,18 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E_2' = E_2'^\circ - \frac{0,06}{1} \log(C) - 0,18 \text{ pH}$$

$$\text{or } E_2 = E_2' \Rightarrow E_2'^\circ = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s2} - 3 pK_e) = +0,77 - 0,06(37,5 - 3 \times 14,0) = 1,04 \text{ V}$$



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

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

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

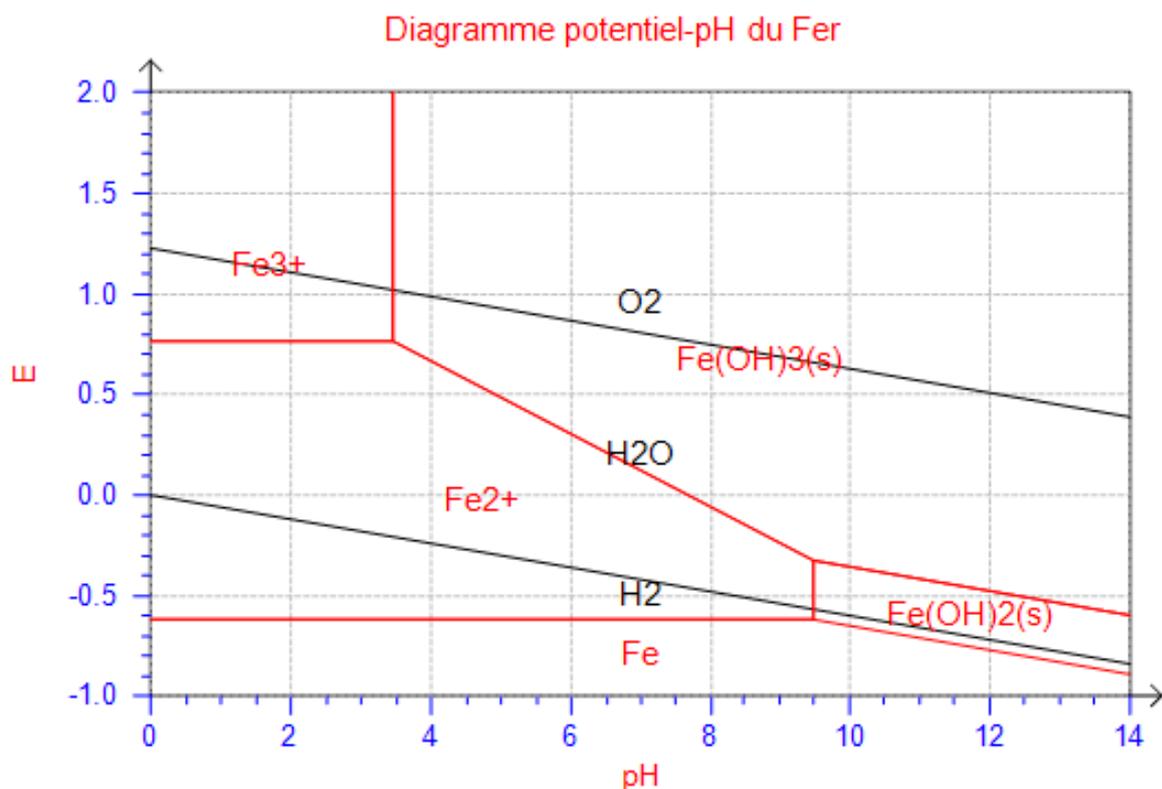
N.B. : pour $\text{pH} > \text{pH}_2$: $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s2}}{\omega^3} = \frac{K_{s2} h^3}{K_e^3}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s1}}{\omega^2} = \frac{K_{s1} h^2}{K_e^2}$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{K_{s2} h}{K_e K_{s1}}\right) = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s2} - pK_{s1} - pK_e) - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{or } E_2 = E_2'' \Rightarrow E_2''^\circ = E_2^\circ - \frac{0,06}{1} (pK_{s2} - pK_{s1} - pK_e) = +0,77 - 0,06(37,5 - 15 - 14,0) = 0,26 \text{ V}$$

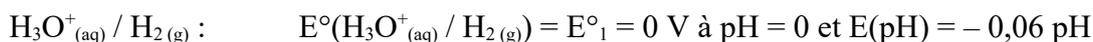
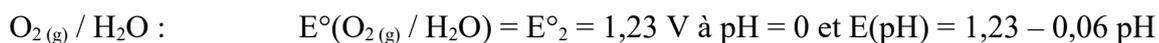
Diagramme E – pH du fer

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 M_xO_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 H_3O^+) 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

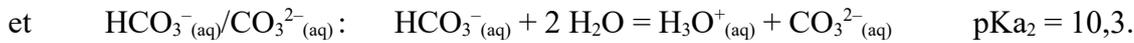
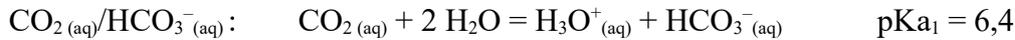
Si lors de la construction d'un diagramme, on observe qu'un composé chimique doit prédominer (ou exister) dans deux domaines disjoints pour un certain intervalle de pH \Rightarrow il y aura donc une réaction spontanée de dismutation qui va former deux autre espèces (l'une de n.o. plus grand et l'autre 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 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

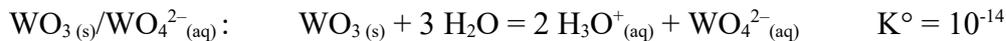
C a le même n.o. dans chaque espèce (n.o.(C) = +IV), donc il s'agit de couple acide/base :



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 HO^- qui consomme les H_3O^+) ; 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 pH_{pr} .

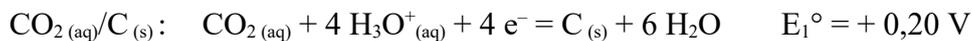
On écrit $K^\circ = [\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} h^2$ et $[\text{WO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = C_{\text{lim}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

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

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 :

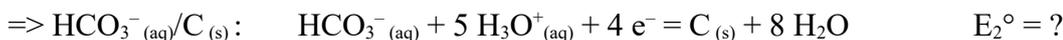


$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^\circ} \times h^4\right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^\circ}\right) - 0,06 \text{ pH}$$

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 :

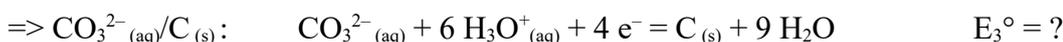


$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C^\circ} \times h^5\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C^\circ}\right) - 0,075 \text{ pH}$$

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 :

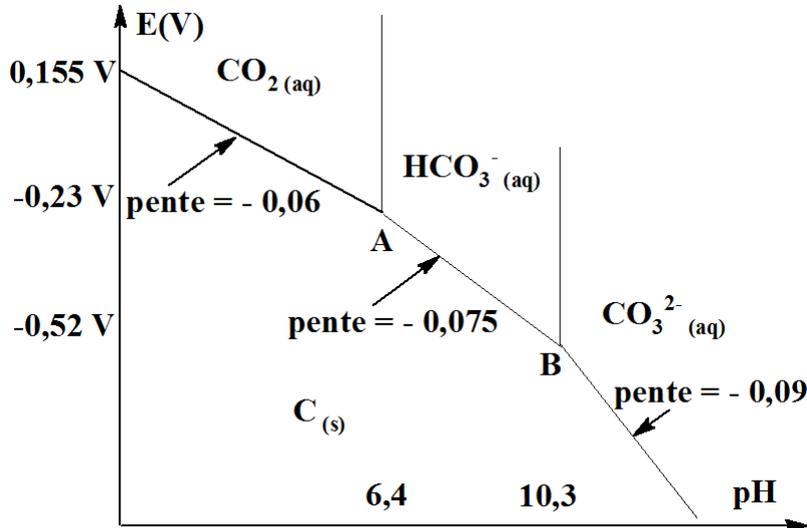


$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C^\circ} \times h^6 \right) = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C^\circ} \right) - 0,09 \text{ pH}$$

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

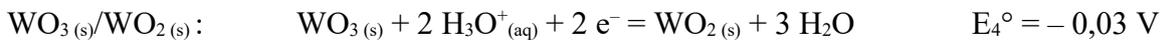
$$\text{et } E_2(\text{pH}_B) = E_3(\text{pH}_B) = -0,23 - 0,075 \times (10,3 - 6,4) = -0,52 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_3(\text{pH}) = E_3^\circ + 0,015 \times \log \left(\frac{C_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) - 0,09 \text{ pH} = b - 0,09 \text{ pH} \quad \text{pour } \text{pH} > \text{pKa}_2 = 10,3$$



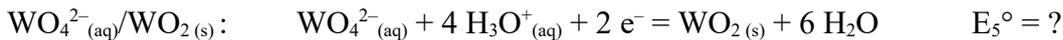
Les espèces considérées au départ sont $\text{WO}_3(\text{s})$ et $\text{WO}_2(\text{s})$

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 $E_5(\text{pH}_C) = E_4(\text{pH}_C) = -0,03 - 0,06 \times 4,0 = -0,27 \text{ V}$

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

