

COURS

NOTATIONS : \underline{p} : activité du proton $p = \frac{[H^+]}{c^\circ} = \frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$
 \underline{w} : activité de OH^- $w = \frac{[OH^-]}{c^\circ}$

I – LECTURE ET CONSTRUCTION DE DIAGRAMMES

A – OBJECTIFS ET RAPPELS

DEFINITION : Un diagramme potentiel-pH d'un élément est une représentation des zones de stabilité des espèces de cet élément en solution aqueuse, en fonction du pH en abscisse et du potentiel de solution E en ordonnée.

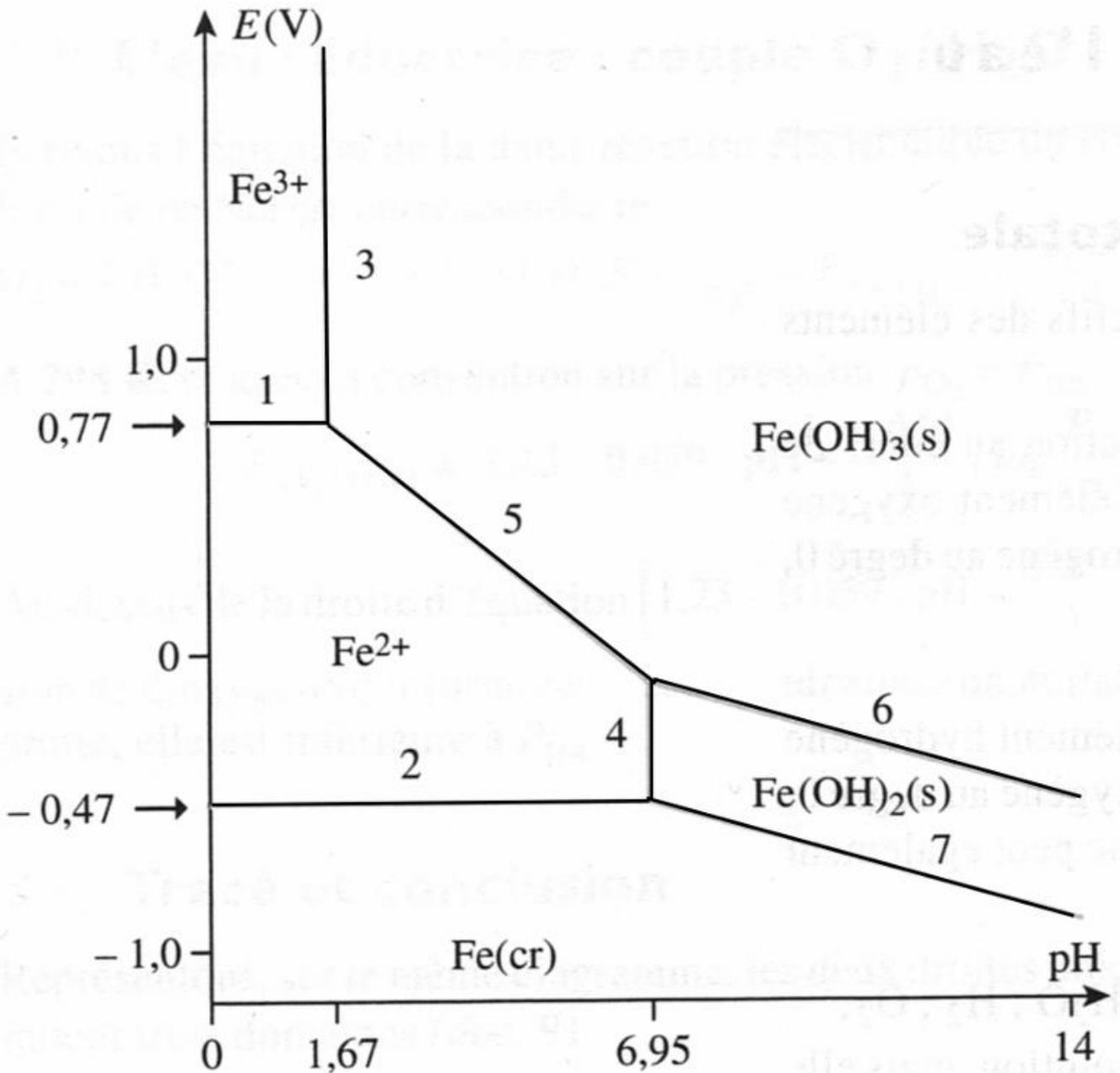
- On retrouve toutes les notions déjà introduites dans les diagrammes des chapitres précédents, à savoir :
- Nature des frontières : frontière de prédominance entre deux solutés ; frontière d'existence si au moins une espèce du couple est un corps condensé pur ;
 - Nécessité de définir pour le diagramme une concentration de tracé, qui est la concentration totale de cet élément lorsqu'il est intégralement dissous ;

Si le diagramme est utilisé pour travailler dans une solution aqueuse courante du laboratoire, on choisit C usuellement de l'ordre de 0,1 ou 0,01 mol/L. Si on travaille dans le domaine de la corrosion, les concentrations sont généralement prises plus faibles (10^{-6} mol/L), car il s'agit d'oxydation dans de grands volumes d'eau, ou des volumes renouvelés, si bien que la concentration en élément dissous reste généralement très faible.

- à frontière prédominante d'espèces en solution*
- Convention de frontière :
 - * C de 2 espèces = C_{trace}
 - * C de 2 espèces sont égales, leur $\Sigma = C_{trace}$
 - * C atomique de l'élément étudié égaux et souvent celle *trace* → $\Sigma = C_{trace}$.

B – L'EXEMPLE DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER

- Objectifs principaux de cette partie :
- Retrouver les équations théoriques des frontières, et notamment les « pentes » ;
 - Retrouver les valeurs des constantes thermodynamiques des différents couples (E° , K_a , K_s) à partir du diagramme.



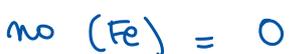
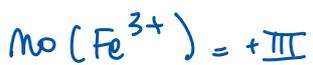
Concentration de trace : $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$pK_{s,1} (Fe(OH)_3) = 38$$

$$pK_{s,2} (Fe(OH)_2) = 15$$

METHODE :

1. Faire un tableau « organisationnel » recensant toutes les espèces à considérer. On détermine pour cela tout d'abord les nombres d'oxydation de toutes les espèces et on place les espèces par n.o. croissant dans chaque ligne... et lorsqu'il y a plusieurs espèces de même n.o. dans une ligne, on les organise dans l'ordre de stabilité par pH croissant de gauche à droite...



no	pH	
+ III	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$
+ II	Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$
0	Fe	

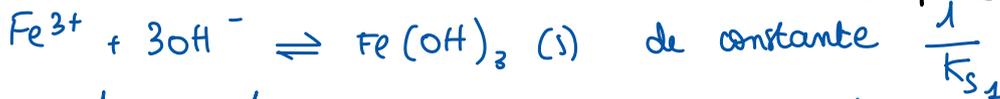
↑
présents quand
il y a des OH^-
2
donc à haut pH.
(milieu basique)

2. Déterminer pour chaque frontière (numérotées de 1 à 7) :

- s'il s'agit d'une frontière d'existence ou de prédominance
- quelle est la nature du couple mis en jeu : est-ce un couple d'oxydoréduction ? Sinon, de quel type de couple s'agit-il, quelle constante thermodynamique lui est associée ?
- L'équation de la frontière

1 - FRONTIÈRES VERTICALES

* Frontière (3) : couple $Fe^{3+} / Fe(OH)_3$ → on cherche à quel pH on passe de l'un à l'autre



$$\text{D'où } \frac{1}{K_{s1}} = \frac{1}{[Fe^{3+}][OH^-]^3} \quad \Leftrightarrow \quad K_s = [Fe^{3+}] \frac{K_e^3}{h^3}$$

$$\Leftrightarrow \quad pH = pK_e + \frac{1}{3} (p[Fe^{3+}] - pK_{s1})$$

$$= 14 + \frac{1}{3} (-\log(C_{trace}) - pK_{s1})$$

$$= 14 + \frac{1}{3} (1 - pK_{s1})$$

$$pH = 14,7 - \frac{1}{3} pK_{s1}$$

↑ applique convention de trace

Remarque : * soit pK_s est donné et on retrouve le pH frontière.

* soit le pH est donné et on retrouve pK_s , comme ici :

$$pH = 1,67 \quad \Leftrightarrow \quad pK_s = 3 \times (14,7 - 1,67) = \underline{38}$$

* Frontière (4) : $Fe^{2+} / Fe(OH)_2$:

on procède de la même manière.

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (p(C_{trace}) - pK_{s2})$$

$$pH = 7,0$$

Remarque : étape qu'on peut faire directement dans le tableau organisationnel.

À retenir : Une frontière verticale correspond à un couple entre espèces de n.o. identiques (ce n'est pas un couple Ox/Red), échangeant la particule H^+ ou la particule HO^- (couple acide-base ou de précipitation avec l'anion HO^-).

2 - FRONTIÈRES HORIZONTALES

* Frontière ① : couple Fe^{3+}/Fe^{2+} $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

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

À la frontière, $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C_{trace}$ (convention 3)

D'où $E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$ (lecture graphique ou donnée énoncé)

* Frontière ② : couple $Fe^{2+}/Fe(s)$ $Fe^{2+} + 2e^- = Fe(s)$

$$E = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log [Fe^{2+}]$$

$$E = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log C_{trace}$$

$$E = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 = -0,47V \rightarrow \underline{E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V}$$

À retenir : Une frontière horizontale correspond à un couple Ox/Red ne faisant apparaître ni H^+ ni HO^- dans sa demi-équation électronique.

3 - FRONTIÈRES OBLIQUES

Ici, l'équation de la frontière est de la forme $E = a \times pH + b$, avec $a \neq 0$. Elle découle donc d'une loi de Nernst (c'est un couple Ox/Red), dans laquelle la concentration de H intervient... D'où :

À retenir : Une frontière oblique correspond à un couple Ox/Red où apparaît H^+ ou bien HO^- dans la demi-équation électronique.

* Frontière ⑤ : Fe^{2+} et $Fe(OH)_3(s)$



$$E = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[H_3O^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$\underline{E = cste - 0,18 pH}$$

↳ peut raffiner pour la construction par continuité

Méthode 2 : si on veut la cste. on repart du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

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

et si $Fe(OH)_3$ existe : $K_{S1} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$

D'où $E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{K_{S1}}{[OH^-]^3 [Fe^{2+}]} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{K_{S1} [H^+]^3}{[Fe^{2+}] K_e^3}$

À faire pour frontière ⑥ :

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{K_{S1}}{K_e^3} - 0,06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

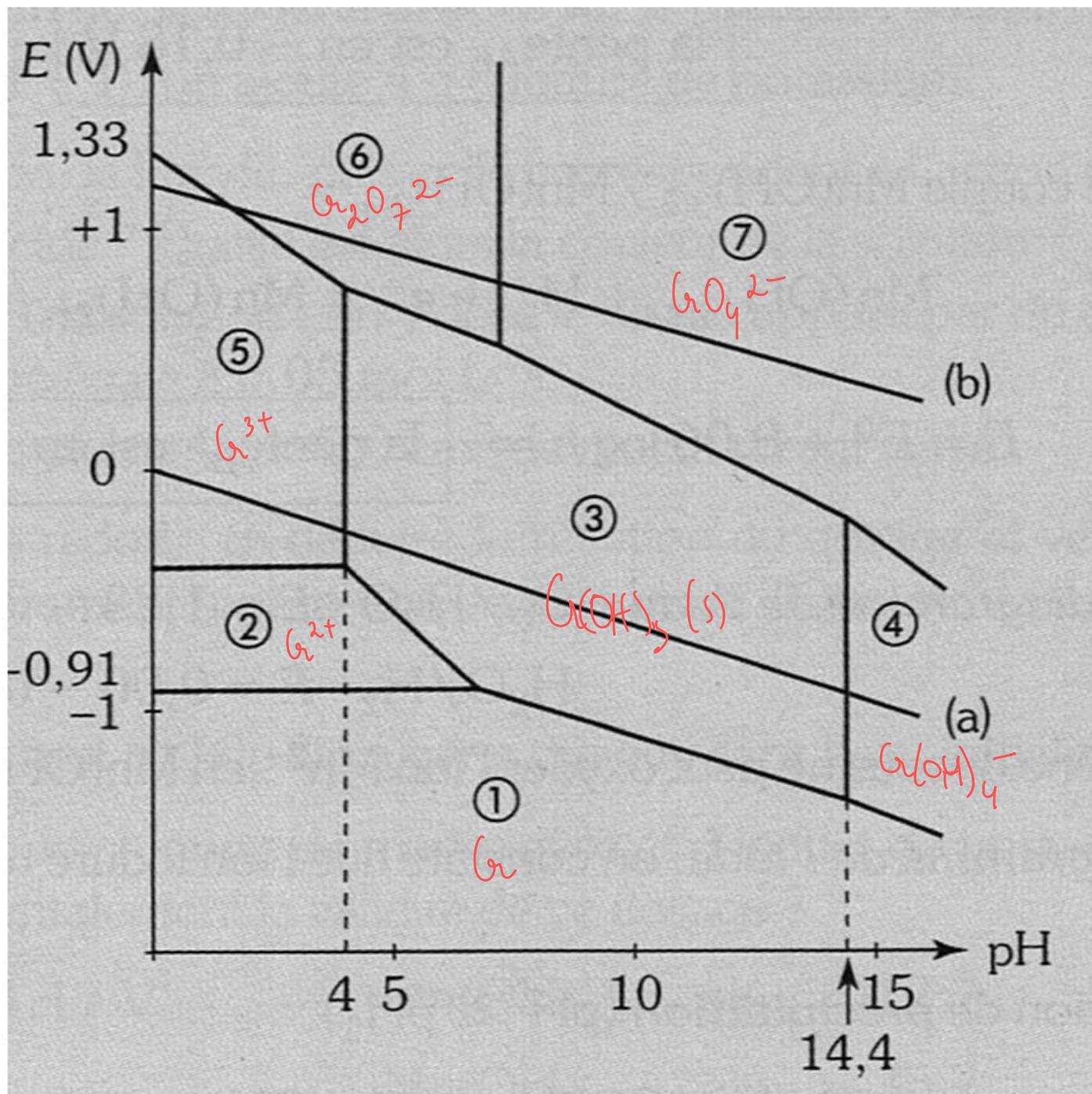
Permet de calculer la fameuse constante

$$E = 1,01 + 0,06 \log \frac{1}{C_{trace}} - 0,18 pH = \underline{1,07 - 0,18 pH = E}$$

Remarque : la pente dépend du nombre de H^+ (ou OH^-) échangés.

C - DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU CHROME, ATTRIBUTION DES DOMAINES

Objectif principal de cette partie : attribuer les domaines. C'est-à-dire retrouver à quelle espèce, dans une liste fournie, correspond chaque domaine de stabilité.



Espèces du chrome à considérer :

Solutés : Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$

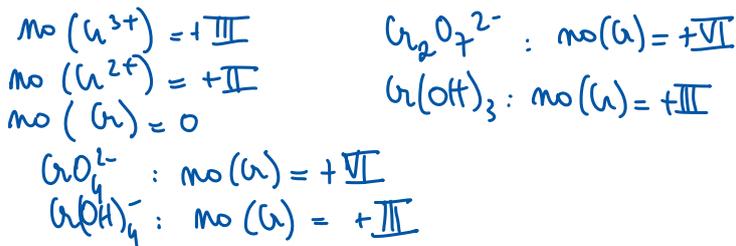
Solides : Cr , $Cr(OH)_3$

$Cr(OH)_4^-$

Remarque : les droites (a) et (b) correspondent aux frontières de stabilité de l'eau. Ne pas les prendre en considération pour l'instant... Nous y reviendrons dans le paragraphe II.

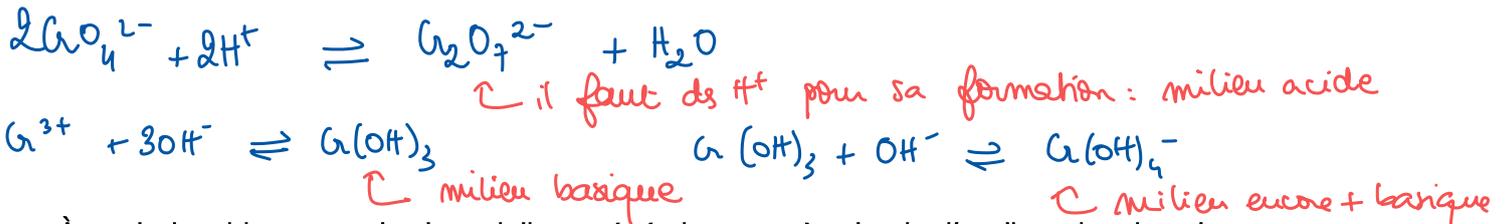
METHODE :

1. Tableau organisationnel



no	pH	
+VI	$Cr_2O_7^{2-}$	CrO_4^{2-}
+III	Cr^{3+} et $Cr(OH)_3$ et CrO_2^-	
+II	Cr^{2+}	
0	Cr	

Pour des n.o. identiques, comment savoir quelle espèce est à gauche et quelle espèce est à droite ? Écrire l'équation d'échange de H^+ ou de HO^- et en déduire quelle espèce est le donneur et quelle espèce est l'accepteur (cela revient à faire un diagramme de prédominance A/B).



À partir du tableau organisationnel, il est généralement très simple d'attribuer les domaines :

Les espèces de n.o. le plus élevé sont nécessairement « tout en haut » et celles de n.o. le plus bas « tout en bas ».

Entre les deux, on attribue les domaines en appliquant ce que l'on a dit précédemment sur le caractère vertical, horizontal, ou oblique des frontières.

Remarque : il peut arriver que le nombre d'espèces données dans l'énoncé soit supérieur au nombre de domaines disponibles ! Cela signifie que certaines espèces ne figurent pas dans le diagramme car elles ne sont jamais les plus stables ! Nous avons déjà rencontré des situations de ce type, dans le cas d'espèces ayant tendance à la dismutation... (exemple de Cu^+ dans le chapitre 1... et dans le paragraphe suivant).

D – DIAGRAMME DU CUIVRE

Objectif principal de cette partie : tracer un diagramme complet ! A faire sur la page blanche p.8

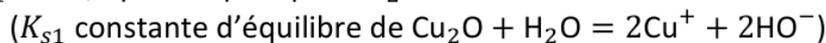
Données

On dispose des données suivantes :

$E^{\circ}_1 = +0,52 \text{ V}$ pour le couple Cu^+/Cu

$E^{\circ}_2 = +0,16 \text{ V}$ pour le couple Cu^{2+}/Cu^+

$pK_{s1} = 30,0$ pour le précipité Cu_2O

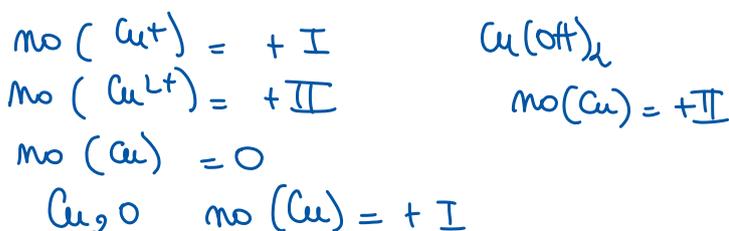


$pK_{s2} = 20,0$ pour le précipité $Cu(OH)_2$

On doit également choisir une concentration de tracé. On prend, par exemple,

$C_{tra} = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

1. Tableau organisationnel



no	pH	
+II	Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$
+I	Cu^+	Cu_2O
0	Cu	

2. Détermination des frontières

• Frontière en milieu acide

→ Ce sont les frontières horizontales entre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^+/Cu .
 Déjà fait au ch. 1 ! Diag de stabilité \Rightarrow Cu^+ non stable

qui se diminue totalement. Donc uniquement
 frontière Cu^{2+}/Cu

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

incertain

$$\text{or } E_1 = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

$$E_2 = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$\text{D'où } E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) = \frac{1}{2} E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{1}{2} E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,03 \log C_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E = 0,28 \text{ V}$$

• Frontières en milieu basique

* Entre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O : cf cas du fer. On n'a pas le E de ce couple, or on en a besoin ici ; il faut passer par le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$

$$E = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad \text{or } K_{s1} = [\text{Cu}^+]^2 [\text{OH}^-]^2 \quad \text{et } K_{s2} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$E_{\text{fr}} = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2} [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2 \sqrt{K_{s1}}} \right) = E_2^\circ - 0,06 pK_{s2} + \frac{1}{2} pK_{s1} + pK_e - 0,06 p\text{H}$$

$$E_{\text{fr}} = 0,70 - 0,06 p\text{H}$$

* Entre Cu_2O et Cu on fait pareil, en passant par le couple Cu^+/Cu .

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+] \quad \text{et } K_{s1} = [\text{Cu}^+]^2 [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{D'où } E_{\text{fr}} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{\sqrt{K_{s1}}}{[\text{OH}^-]^2} = E_1^\circ - 0,03 pK_{s1} + 0,06 pK_e - 0,06 p\text{H}$$

$$E_{\text{fr}} = 0,46 - 0,06 p\text{H}$$

• Frontières verticales

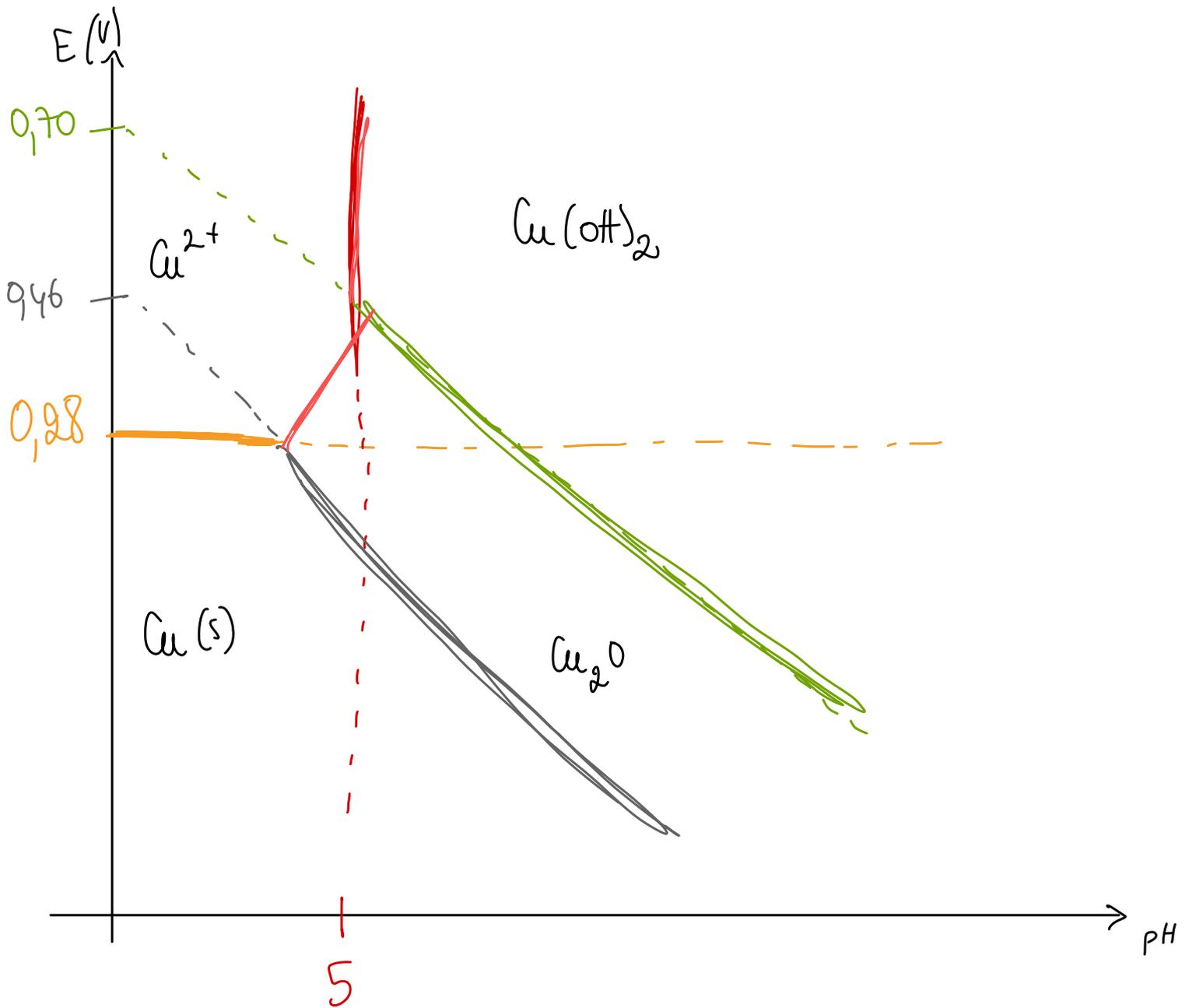
* Entre Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2 \quad \frac{1}{K_s}$

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = [\text{Cu}^{2+}] \frac{K_w^2}{K_e^2}$$

$$p\text{H} = pK_e - \frac{1}{2} pK_{s2} - \frac{1}{2} \log C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{5,0}{1}$$

$$p\text{H} = 5,0$$

Diagramme de stabilité du cuivre en solution aqueuse pour $C_{\text{tracé}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



Pour la frontière $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$, il suffit de "raccorder" les frontières déjà faites. On peut aussi la déterminer par le calcul:



$$E = E_r^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{fr} = E_s^\circ + 0,06 \log C_{\text{tracé}} + 0,06 \text{pH}$$

⏟
pente
positive.