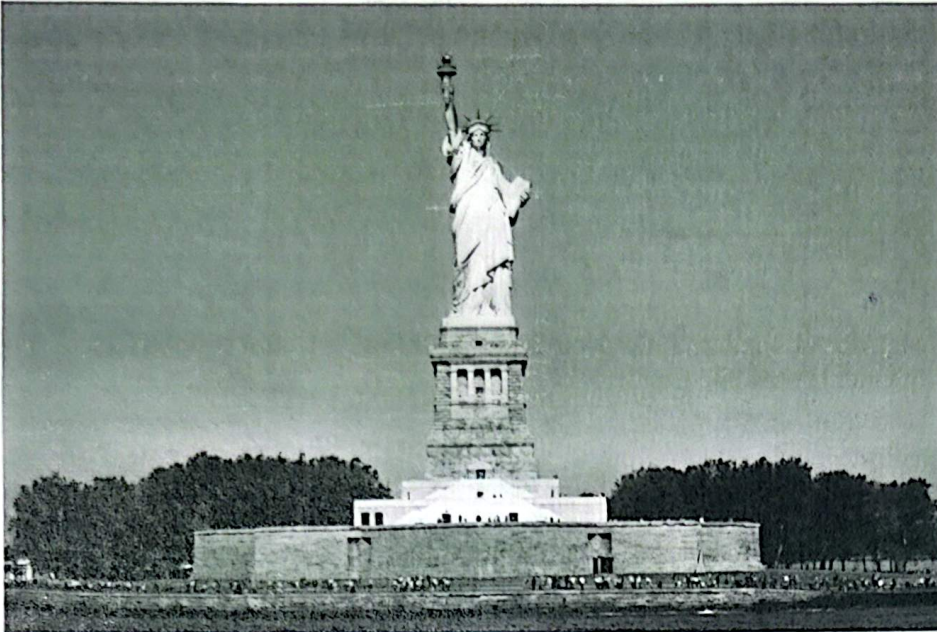


Transformation de la matière TM6 Diagrammes potentiel-pH

I Principe.....	2
II Tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau.....	2
III Tracé du diagramme potentiel-pH du fer.....	3
IV Lecture de diagramme. Exemple du diagramme potentiel-pH du zinc.....	6



La statue de la Liberté est un célèbre monument situé à New-York, aux Etats-Unis. Elle en impressionne plus d'un avec ses 46,50 mètres de haut, et son socle de 46,90 mètres. Elle a été inaugurée le 28 octobre 1886 et se trouve sur l'île Liberty Island.

Cette célèbre statue représente une femme drapée. De sa main droite, elle brandit une torche, et tient une tablette de sa main gauche. Elle est située à l'entrée du port de New-York. Cela faisait d'elle la toute première image qu'avaient les migrants à leurs arrivées, en bateau. Elle est un symbole de liberté et de démocratie. Elle fut construite en France, et a été offerte à l'occasion du centenaire de la Déclaration d'indépendance américaine.

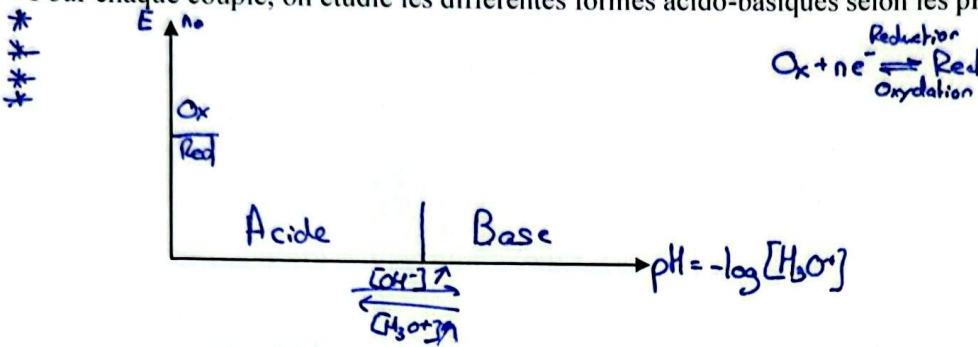
À l'origine, elle était de couleur cuivre, ce qui n'est plus le cas aujourd'hui. La statue de la Liberté est devenue verte à cause de l'oxydation du cuivre. En effet, ce métal s'oxyde lorsqu'il est au contact de l'air. Ainsi, pendant les 30 premières années de son existence, elle fut d'un rouge-orangé, avant de progressivement perdre cette teinte. Ce phénomène peut s'observer sur de nombreux monuments, tels que des églises ou autres statues. Cette nuance verte est très spécifique, et est nommée vert-de-gris.

I Principe

Le but est de trouver les domaines de prédominance ou d'existence d'un même élément en solution aqueuse. On trace le potentiel en ordonnée et le pH en abscisse. On se place à T = 25°C.

1.) Construction

- On étudie les couples redox séparément dans l'ordre des nombres d'oxydation croissants.
- Pour chaque couple, on étudie les différentes formes acido-basiques selon les pH croissants.



Remarque : Si une même espèce a deux domaines de prédominance disjoints, il y aura dismutation. Il faut faire disparaître cette espèce et calculer la nouvelle frontière. *réagit sur elle-même pour former de nouveaux corps*

2.) Conventions

Conditions standard : $a_{solide} = 1$ $a_{solvant} = 1$ $P_{gaz} = P^0 = 1,00 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$

Convention aux frontières : Entre une forme dissoute en solution et une forme solide, à la frontière correspondant à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute a pour concentration c_T fixée, dite "concentration de tracé". *cf diagramme de prédominance TMS*

On choisit une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (ou toute autre valeur donnée dans l'énoncé).

II Tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau

$E^0(H^+/H_2) = 0$ $E^0(O_2/H_2O) = 1,23V$
(conven → ref)

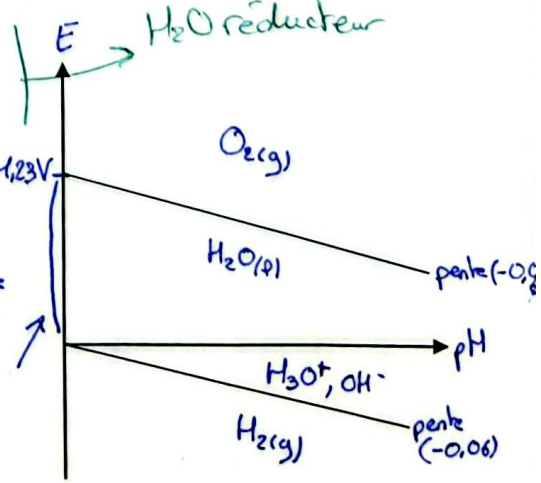
1) H⁺/H₂ :

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O + H_2(g)$
 $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a(H_3O^+)^2}{a(H_2)} \right) = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left([H_3O^+]^2 \times \frac{P^0}{P(H_2)} \right)$
 $\Rightarrow P(H_2) = P^0$
 $E = 0,06 \log [H_3O^+] \Rightarrow E = -0,06 \text{ pH}$ droite de pente -0,06

H₂O oxydant → forme H₃O⁺

2) O₂/H₂O :

$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$
 $E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{a(O_2) a(H_3O^+)^4}{a(H_2O)^6} \right) = E^0 + \frac{0,06}{4} \log \left([H_3O^+]^4 \frac{P(O_2)}{P^0} \right)$
 $\text{Or } P(O_2) = P^0$ donc $E = E^0 + 0,06 \log [H_3O^+]$
 $\Rightarrow E = E^0 - 0,06 \text{ pH}$ Droite d'ordonnée à l'origine $E^0 = 1,23V$ et de pente -0,06



⚠ : potentiels standards (E⁰) sont donnée à pH=0
 ⇒ Formule de Nernst écrite en milieu acide

Domaine de validité de l'eau

→ L'eau a 1 seul domaine de prédominance, elle ne se dismute pas.

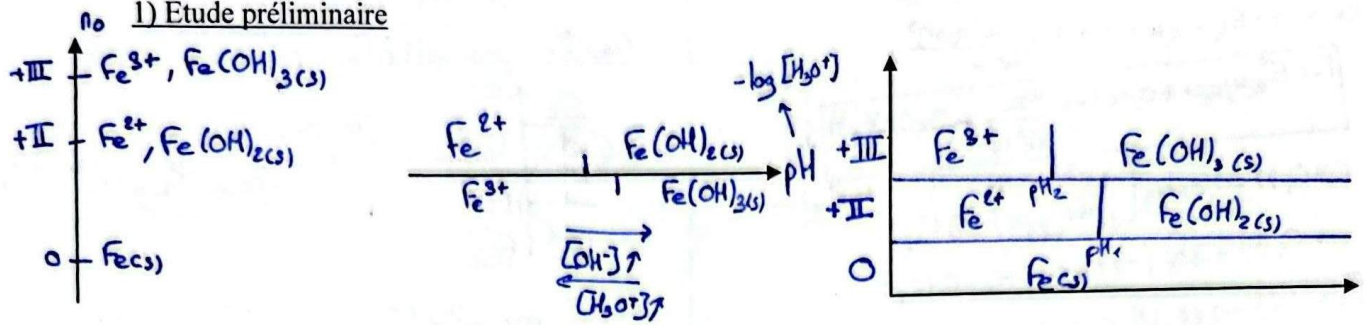
III Tracé du diagramme potentiel-pH du fer

Les espèces étudiées sont le fer métal $Fe_{(s)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$) *hy domée*

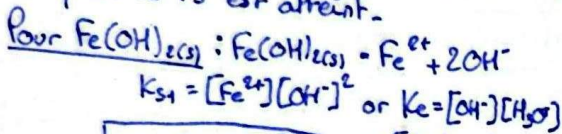
* On choisit une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

** $E^{\circ}_1 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^{\circ}_2 (Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$
 $pK_{s1} (Fe(OH)_2(s)) = 15$ $pK_{s2} (Fe(OH)_3(s)) = 37$

1) Etude préliminaire



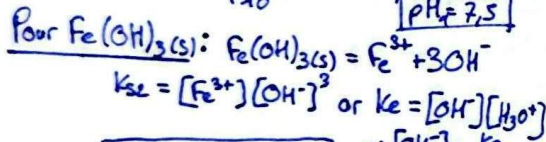
pH de début de précipitation: Le précipité apparaît quand le K_s est atteint.



$\Rightarrow K_{s1} = [Fe^{2+}] \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$ $\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$
 $\Rightarrow [H_3O^+] = \left(\frac{K_e}{[Fe^{2+}]} \right)^{1/2}$

A la frontière: $[Fe^{2+}] = C_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Rightarrow [H_3O^+] = \left(\frac{C_T K_e^2}{K_{s1}} \right)^{1/2}$ (concentration de trace)

A.N.: $[H_3O^+] = \left(\frac{10^{-2} \times 10^{-14}}{10^{-15}} \right)^{1/2} = 10^{-7,5}$
 $pH = 7,5$



$\Rightarrow K_{s2} = [Fe^{3+}] \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^3$ $\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$
 $\Rightarrow [H_3O^+] = \left(\frac{K_e^3}{[Fe^{3+}] K_{s2}} \right)^{1/3}$

A la frontière: $[Fe^{3+}] = C_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Rightarrow [H_3O^+] = \left(\frac{C_T \times K_e^3}{K_{s2}} \right)^{1/3}$

A.N. $[H_3O^+] = \left(\frac{10^{-2} \times (10^{-14})^3}{10^{-37}} \right)^{1/3} = 10^{-9,3} \approx 10^{-9,33}$
 $pH = 9,33$

2) Mise en équation pour chaque couple

a) $Fe(III)/Fe(0)$



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

Pour $pH < pH_1$: $pH < 7,5$

A la frontière entre Fe^{2+} et $Fe_{(s)}$ $[Fe^{2+}] = C_T$

(3) $E_{Fe^{2+}/Fe} = E^{\circ}_2 + 0,03 \log C_T$
 $= -0,44 + 0,03 \times (-2) = -0,5 \text{ V}$

Pour $pH > pH_1$ il y a existence de $Fe(OH)_2(s)$

Alors: Fe^{2+} vérifie (4)

(4) $[Fe^{2+}] = \frac{K_{s1} [H_3O^+]^2}{K_e^2}$

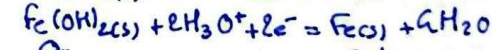
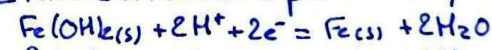
(3) $\Rightarrow E_{Fe^{2+}/Fe} = E^{\circ}_2 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{s1} [H_3O^+]^2}{K_e^2} \right)$
 $\Rightarrow E = E^{\circ}_2 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{s1}}{K_e^2} \right) + 0,06 \log [H_3O^+]$ (3')

$E = -0,44 + 0,03 \times (-15 + 14 \times 2) - 0,06 \text{ pH}$

$E = -0,05 - 0,06 \text{ pH}$ pour $Fe(OH)_2(s)/Fe_{(s)}$

Rq: Fe^{2+}/Fe a été remplacé par $Fe(OH)_2(s)/Fe_{(s)}$
 $Fe(OH)_2(s) + 2e^- = Fe_{(s)} + 2OH^-$

⚠ Formule est domée à $pH = 0 \Rightarrow$ equa en milieu acide



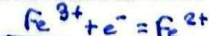
$E = E^{\circ}_{Fe(OH)_2/Fe} + 0,06 \log [H_3O^+]$ (3'')

Par unicité du potentiel, on identifie avec (3')

$\Rightarrow E^{\circ}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{s1}}{K_e^2} \right)$

$= -0,05 \text{ V}$

b) $Fe(III)/Fe(II)$: Fe^{3+}/Fe^{2+}



$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ (4)

Pour $pH < pH_2$: $pH < 9,33$ Fe^{3+}/Fe^{2+}

A la frontière: $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$

$\Rightarrow E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ V}$

pour $pH_2 < pH < pH_1$: $2,33 < pH < 7,5$

Fe^{2+} a été remplacé par $Fe(OH)_2(s)$

et vérifié $\textcircled{2}$ $K_{s2} = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[H_3O^+]^2}$

$\Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{[H_3O^+]^2 K_{s2}}{K_e^2}$ et $[Fe^{2+}] = C_F$

$\textcircled{1} \Rightarrow E = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0,06 \log \frac{K_{s2} [H_3O^+]^2}{K_e^2 C_F}$

$E = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0,06 \log \frac{K_{s2}}{K_e^2 C_F} - 3 \times 0,06 pH$ $\textcircled{4''}$

$E = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{10^{-37}}{10^{-14} \times 10^2} \right) - 0,18 pH$

$= 0,77 + 0,06 (-37 + 14 \times 3 + 2) - 0,18 pH$

$E = 1,19 - 0,18 pH$ $\frac{Fe(OH)_2(s)}{Fe^{2+}}$
pour $2,33 < pH < 7,5$

pour $pH > pH_1$: $pH > 7,5$

Fe^{2+}/Fe^{3+} a été remplacé par $Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$

$\textcircled{2} \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{[H_3O^+]^2 K_{s2}}{K_e^2}$

$\textcircled{3} \Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{[H_3O^+]^3 K_{s1}}{K_e^3}$

$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{[H_3O^+]^2 K_{s2}}{K_e^2} \times \frac{K_e^3}{[H_3O^+]^3 K_{s1}} = \frac{[H_3O^+] K_{s2}}{K_e K_{s1}}$

$\textcircled{1} \Rightarrow E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_e K_{s1}} \times [H_3O^+] \right)$

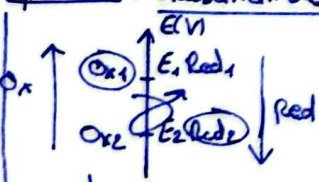
$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_e K_{s1}} \right) - 0,06 pH$ $\textcircled{4''}$

$E = 0,77 + 0,06 \times (-37 + 14 + 15) - 0,06 pH$

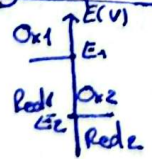
$E = 0,29 - 0,06 pH$ $pH > 7,5$ $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$

3) Utilisations des diagramme

Rq OTMS : classement des E :

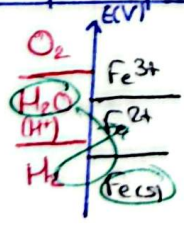


Diag. de prédom. :

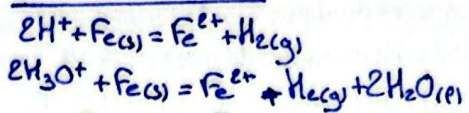
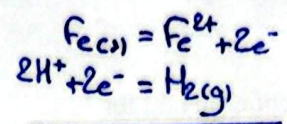


si les domaines de Ox1 et Red2 sont disjoints, ils vont réagir car ils n'auront aucun potentiel commun

Cas 1 pour $pH < 2,33$

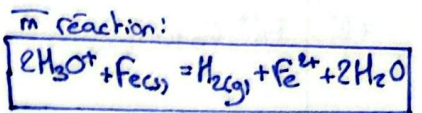
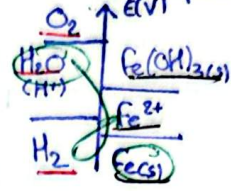


Stabilité de $Fe(s)$ ds $H_2O(l)$
Les domaines de $Fe(s)$ et $H_2O(l)$ sont disjoints, ils vont réagir pour donner Fe^{2+} et $H_2(g)$

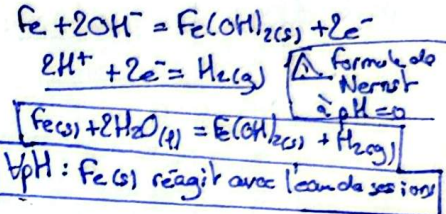


$Fe(s)$ est attaqué par des acides forts (HCl, H_2SO_4)

Cas 2 : pour $pH \in [2,3, 7,5]$



Cas 3 pour $pH > 7,5$



Rq : pour $pH > 7,5$

$Fe(OH)_2(s)$ réagit avec $O_{2(g)}$ pour donner $Fe(OH)_3(s)$, qui se transforme en Fe_2O_3 (rouille) : $Fe(s)$ subit la corrosion -
Le fer contenu dans l'acier peut se corroder -
 \Rightarrow Acier inoxydable (=Inox)

- = Alliages Fer-Carbone-Chrome
- Dépôt de zinc en surface = Galvanisation
- Passivation de la surface en créant une couche de Fe_3O_4 (cf TP classification périodique) très stable

Rq2 : On ne s'intéresse qu'à l'aspect thermo (K°) mais pas l'aspect cinétique (TME) : les réactions sont possibles mais peuvent être très lentes -

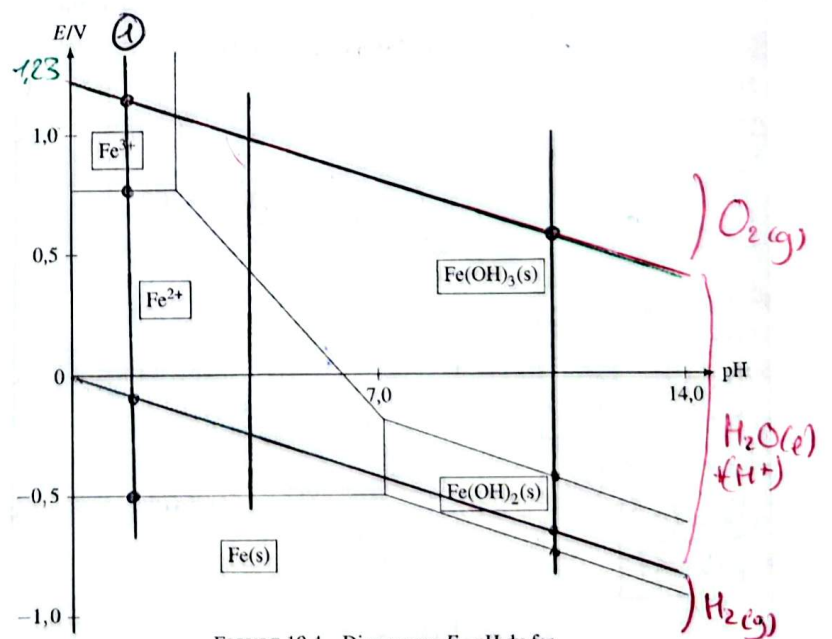


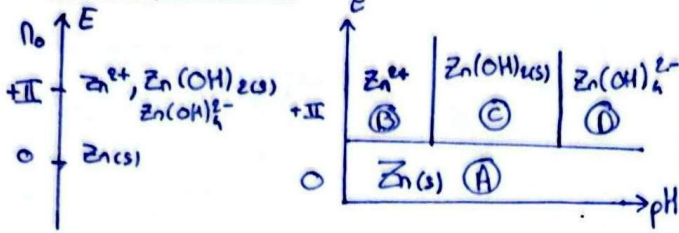
FIGURE 10.4 – Diagramme E-pH du fer
Diagramme E-pH de l'eau

IV Lecture de diagramme. Exemple du diagramme potentiel-pH du zinc

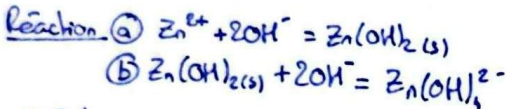
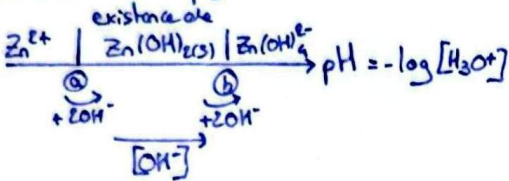
Les espèces étudiées sont Zn(s), Zn²⁺ de potentiel standard E° (Zn²⁺/Zn(s)) à trouver, Zn(OH)_{2(s)} de pK_S à trouver et Zn(OH)₄²⁻ de constante de formation logβ₄ à trouver.

On choisit une concentration de tracé c_T = 10⁻² mol.L⁻¹

1) Etude préliminaire



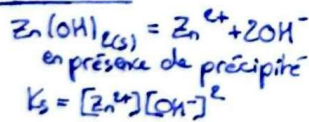
cf TH4 dernière page



2) Détermination des constantes

• Potentiel standard Zn²⁺/Zn(s) Zn²⁺ + 2e⁻ = Zn(s)
 $E = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}]$
 A la frontière entre Zn²⁺ et Zn(s) | [Zn²⁺] = c_T
 $\Rightarrow E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = E_f - \frac{0,06}{2} c_T$ | E_f = -0,82V
 $\Rightarrow E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,82 - 0,03 \times (-2)$
 $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$

Def des K_S



A la frontière : pH = 6,5

[Zn²⁺] = c_T
 $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$\Rightarrow K_S = [Zn^{2+}] \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$

$\Rightarrow K_S = c_T \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$

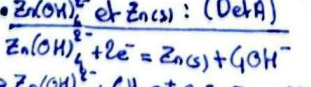
$K_S = 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-6,5}}\right)^2$

$K_S = 10^{-17}$
 $\rightarrow pK_S = 17$

Eq. Potentiel standard modifié:

A la frontière entre Zn²⁺ et Zn(OH)_{2(s)}
 $E = -0,82V$ et pH = 6,5
 $\Rightarrow E^{\circ}_{Zn(OH)_2/Zn} = E + 0,06 \text{ pH}$
 $E^{\circ}_{Zn(OH)_2/Zn} = -0,82 + 0,06 \times 6,5$
 $E^{\circ}_{Zn(OH)_2/Zn} = -0,43V$

• Zn(OH)₄²⁻ et Zn(s) : (Def A)



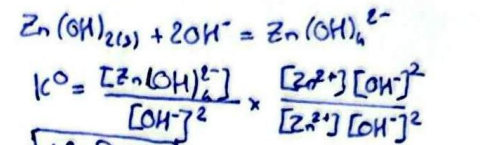
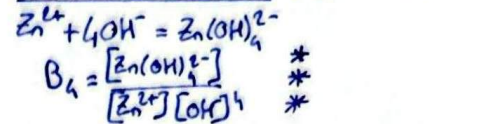
$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [Zn(OH)_4^{2-}] [H_3O^+]^4$
 $= E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [Zn(OH)_4^{2-}] - 0,12 \text{ pH}$

Eq. Détermination de E°_{Zn(OH)4 2-/Zn}

① E = -0,43 - 0,06 pH
 pH = 13,75 $\Rightarrow E = -1,255V$
 ② $\Rightarrow E^{\circ}_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn} = E - 0,03 \log c_T$
 par continuité +0,12pH

Donc $E^{\circ}_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn} = 0,455V$

Constante de Formation d'union complexe



A la frontière : pH = 13,75
 $[Zn(OH)_4^{2-}] = c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

② $K^{\circ} = [Zn(OH)_4^{2-}] \times \frac{[H_3O^+]^2}{K_e^2}$ car $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$K^{\circ} = c_T \frac{[H_3O^+]^2}{K_e^2}$
 $K^{\circ} = 10^{-2} \times 10^{(14 - 13,75) \times 2}$
 $K^{\circ} = 10^{-15}$

$B_4 = \frac{K^{\circ}}{K_S} = \frac{10^{-15}}{10^{-17}} \rightarrow B_4 = 10^{15,5}$
 $\log B_4 = 15,5$

3) Vérification des pentes:

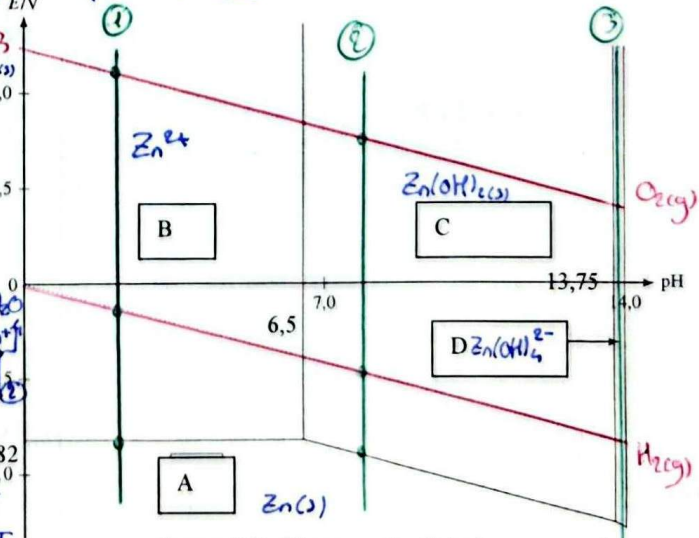
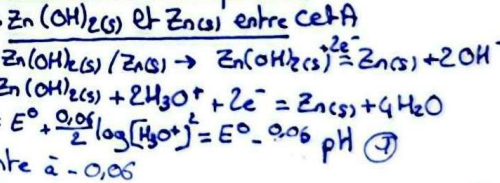


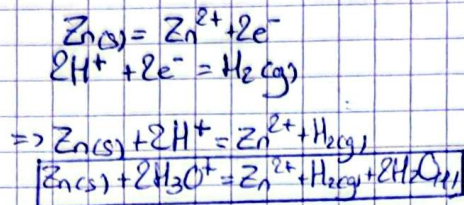
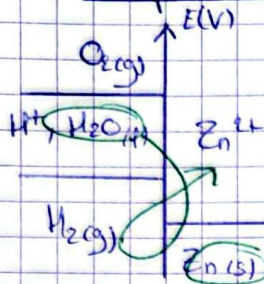
FIGURE 10.7 - Diagramme E-pH du zinc

4) Utilisation du diagramme

Stabilité de Zn(s) ds l'eau

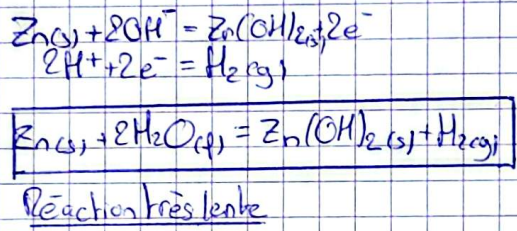
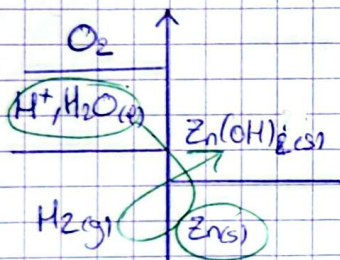
les domaines de Zn(s) et H₂O(l) sont disjoints => Zn(s) ne sera jamais stable ds H₂O

Pour pH < 6,5 cas ① :



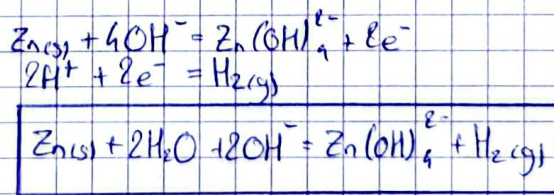
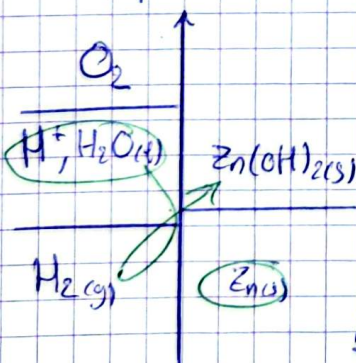
En milieu acide, Zn(s) réagit avec les ions H₃O⁺ de l'eau pour donner Zn²⁺.
Il est attaqué par les acides

Pour 6,5 < pH < 13,75 cas ② : en milieu neutre ou basique



Le zinc est passivé par une couche de Zn(OH)₂(s) stable

Pour pH > 13,75 En milieu très basique cas ③



Zn(s) est attaqué par les bases fortes
⚠ L'écrire en milieu acide pour trouver k° (avec les E°)

Conclusion : Importance de la corrosion pour la métallurgie