

Diagrammes E-pH

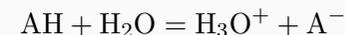
I. Les différentes frontières

1 - Réaction acido-basique en solution

a) Rappels

 **Définition :**

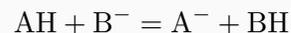
La constante d'acidité ou constante de dissociation acide, K_a , est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation d'une espèce acide dans l'eau dont la réaction générique est sous la forme :



Cette constante ne dépend que de la température et est généralement donnée à 25°C.

 **Définition :**

En solution aqueuse, une réaction acido-basique est une réaction chimique au cours de laquelle un acide réagit avec une base par un transfert d'un ou plusieurs ions H^+ de l'acide vers la base. L'écriture générique est de la forme :



 **Propriété :**

En solution aqueuse avec des concentrations en mol.L^{-1} prise à l'équilibre la constante de réaction peut s'exprimer par :

$$K_a = \frac{[A^-]_{(eq)}[H_3O^+]_{(eq)}}{[AH]_{(eq)}}$$

b) **Frontière de prédominance**

Pour une concentration totale en espèce acido-basique fixée, il est possible de prédire qu'elle est l'espèce majoritaire en fonction du pH. L'application de la fonction $-\log$ à la définition de la constante d'acidité permet d'écrire :

$$-\log K_a = -\log \frac{[A^-]}{[AH]} - \log [H_3O^+]$$

d'où
$$\log \frac{[A^-]}{[AH]} = \text{pH} - \text{pK}_a$$

On en déduit que :

- A^- prédomine devant AH , i.e $[A^-] > [AH]$ lorsque $\text{pH} > \text{pK}_a$;
- AH prédomine devant A^- , i.e $[AH] > [A^-]$ lorsque $\text{pH} < \text{pK}_a$

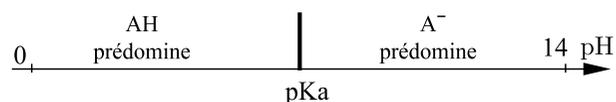


FIGURE 1.1 – Diagramme de prédominance acido-basique

$\text{pH} = \text{pK}_a$ est une frontière de **prédominance** car les deux espèces A^- et AH sont en solution.

Remarque 1 :

Les indicateurs colorés ont des formes acides et basiques qui absorbent la lumière différemment. On choisit le pK_a des indicateurs colorés pour les dosages acido-basiques voisin de la valeur du pH à l'équivalence.



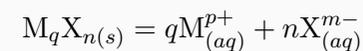
FIGURE 1.2 – Indicateur coloré : bleu de bromothymol $\text{pK}_a = 7$

2 - Réaction de dissolution

a) Rappels

Définition :

La dissolution en solution aqueuse est un processus physico-chimique par lequel un soluté incorporé dans de l'eau forme un mélange homogène appelé solution. Lors de la dissolution, les atomes, ions ou molécules du soluté se dispersent et interagissent avec les molécules de solvant. Cette interaction s'appelle la solvatation. L'écriture générique de la réaction est



avec $q \times p = n \times m$.

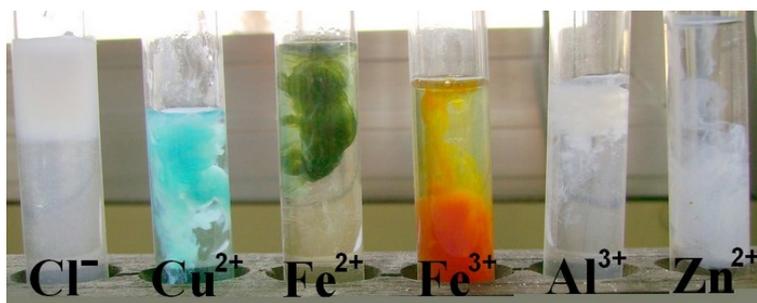
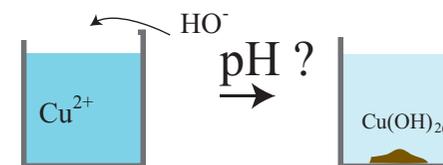


FIGURE 1.3 – Exemples de précipités d’hydroxyde métallique.

c) Précipité d’hydroxyde métallique

Exemple 1 On désire connaître le domaine d’existence de l’hydroxyde de cuivre (II) noté $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ pour une solution contenant des ions cuivres à la concentration $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La constante associée au précipité est $K_s = 10^{-20}$.



- 1 - Déterminer la valeur du pH pour laquelle on observe la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.
- 2 - Représenter le diagramme d’existence de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ pour une concentration en ions cuivre de c_0 .

1 - Pour déterminer le pH d’apparition du précipité on suppose que *le premier grain de précipité est apparu*. La concentration d’ion cuivre est alors quasiment inchangée et la présence du précipité permet d’égaliser la constante et le quotient de réaction :

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx c_0 \quad \text{et} \quad K_s = Q = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

On en déduit ensuite la concentration en ion HO^- puis le pH d’apparition du premier grain de précipité :

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_s/c_0} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-]$$

A.N. :

$$\text{pH} = 14 + \log \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 5$$

2 -

d) Dissolution d’un hydroxyde amphotère

Certains précipité d’hydroxyde métallique sont amphotères et sont solubles en milieu basique. Le domaine d’existence du précipité est donc restreint par une valeur maximale.

Définition :

Le produit de solubilité noté K_s est la constante de la réaction de dissolution d’un composé chimique. Cette constante ne dépend que de la température et est généralement donnée à 25°C .

Propriété :

En solution saturée ou en présence du solide avec des concentration en mol.L^{-1} prise à l’équilibre la constante de réaction de dissolution écrite de façon générique peut s’exprimer par :

$$K_s = [\text{M}^{p+}]_{(eq)}^q [\text{X}^{m-}]_{(eq)}^n$$

b) Frontière d’existence

Un diagramme d’existence en fonction du pH est un diagramme permettant de dire si l’espèce considérée existe ou non en fonction du pH.



FIGURE 1.4 – Diagramme d’existence

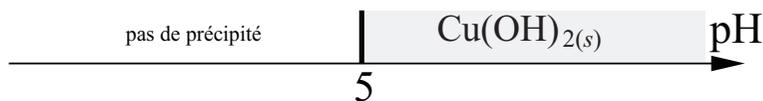
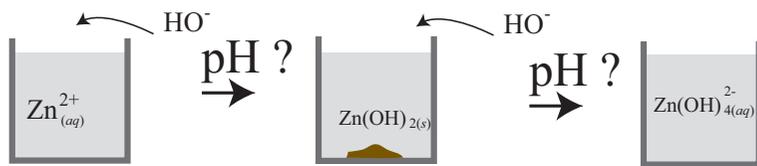


FIGURE 1.5 – Diagramme d'existence $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ pour une solution contenant des ions cuivres à la concentration $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exemple 2 Pour le cas du zinc, les constantes associées aux formations d'hydroxyde de zinc sont :

- $\text{Zn}^{2+} + 4\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}$ avec $\log \beta_4 = 15,3$,
- $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{HO}^- =$ avec $K_s = 16,3$



On considère une solution de concentration totale en atomes de Zn(II) de $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1 - Déterminer le pH d'apparition de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$
- 2 - Calculer la constante de dissolution de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ en milieu basique.
- 3 - En déduire le pH de redissolution de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$.

Déterminons les conditions d'existence du précipité pour une solution en ions zinc de concentration : $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour déterminer le pH d'**apparition** du précipité on suppose que *le dernier grain de précipité est apparu*. La concentration d'ion zinc est alors quasiment inchangée et la présence du précipité permet d'égaliser la constante et le quotient de réaction :

$$[\text{Zn}^{2+}] \approx c_0 \quad \text{et} \quad K_s = Q = [\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

On en déduit ensuite la concentration en ion HO^- puis le pH d'apparition du premier grain de précipité :

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_s/c_0} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-]$$

A.N. :

$$\text{pH} = 14 + \log \sqrt{\frac{10^{-16,3}}{10^{-2}}} = 6,9$$

Ecrivons la réaction de dissolution du précipité en milieu basique :



Déterminons la constante de réaction associée :

$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} \times \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{HO}^-]^2} \times \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

En multipliant haut et bas par $[\text{HO}^-]^2[\text{Zn}^{2+}]$, on retrouve les constantes K_s et β_4 .

d'où

$$K = K_s\beta_4 = 0,1$$

Pour déterminer le pH de **disparition** du précipité on suppose que *le premier grain de précipité a disparu*. Tout le zinc se retrouve sous la forme $\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}$. La concentration est alors c_0 la présence du précipité permet d'égaliser la constante et le quotient de réaction :

$$[\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}] \approx c_0 \quad \text{et} \quad K = Q = \frac{[\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2}$$

On en déduit ensuite la concentration en ion HO^- puis le pH d'apparition du premier grain de précipité :

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{c_0/K} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-]$$

A.N. :

$$\text{pH} = 14 + \log \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^{-1}}} = 13,5$$

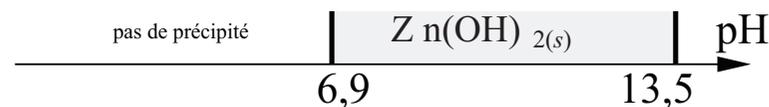


FIGURE 1.6 – Diagramme d'existence $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ pour une solution contenant des ions zinc à la concentration $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

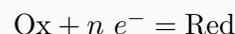
3 - Frontières en oxydoréduction

a) Potentiel de Nernst

◆ Définition :

Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction d'échange d'électrons entre deux membres d'un couple rédox, noté Ox/Red : Ox est l'oxydant du couple, Red en est le réducteur.

L'équation traduisant l'échange d'électrons entre membres du couple rédox est appelée **demi-équation rédox**. L'écriture générique d'une demi-équation est :



◆ Définition :

Une **oxydation** est une perte d'électrons.



Une **réduction** est un gain d'électrons.



◆ Définition :

Le potentiel associé au couple (Ox/Red) est donné par :

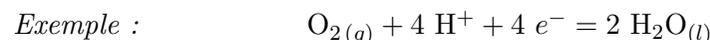
$$E_{(Ox/Red)} = \begin{cases} E_{(Ox/Red)}^\circ + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) & \text{cas général} \\ E_{(Ox/Red)}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) & \text{à } 25^\circ\text{C} \end{cases}$$

où $E^\circ(Ox/Red)$ est le potentiel standard du couple, T la température considérée, R est la constante des gaz parfaits et \mathcal{F} la constante de Faraday.

Dans ces expressions, les activités de l'oxydant a_{Ox} et du réducteur a_{Red} sont à remplacer par

- $a_A = 1$ si le composé A est solide où s'il s'agit du solvant ;
- $a_A = [A]$ avec $[A]$ en mol.L^{-1} si le composé est un soluté ;
- $a_A = P_A/P^\circ$ si le composé A est gazeux, avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

L'écriture générique ne rend pas compte de la présence d'autres espèces qui doivent être pris en compte également dans l'écriture de la loi de Nernst :

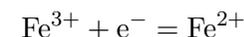


$$E(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) + \frac{0,06}{4} \log \left(P_{O_{2(g)}} h^4 \right)$$

Par convention, les demi-équations électroniques doivent être équilibrées en milieu acide (c'est à dire avec des $H_{(aq)}^+$). En effet, les potentiels standards des couples sont données en milieu acide. Vous devez retrouver $E = E^\circ$ lorsque $\text{pH} = 0$, les autres activités étant égales à 1.

b) Frontière de prédominances

Lorsque les deux espèces d'un couple rédox sont en solution, la valeur du potentiel permet de déterminer le domaine de prédominance. Considérons le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V, de demi-réaction :

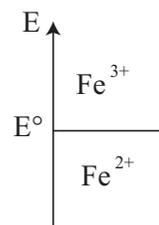


Le potentiel de Nernst associé vaut :

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

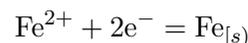
d'où
$$0,06 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = E - E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$$

On en déduit le diagramme de prédominance suivant :


 FIGURE 1.7 – Diagramme de prédominance pour le couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

c) Frontière d'existence

Lorsqu'une seule des espèces d'un couple rédox sont en solution, la valeur du potentiel permet de déterminer le domaine d'existence de l'espèce qui n'est pas en solution. Considérons le couple ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)} = -0,44 \text{ V}$, de demi-réaction :



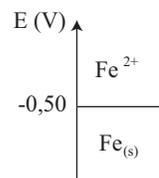
Le potentiel de Nernst associé vaut :

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

La frontière d'existence dépend de la concentration en ion Fe^{2+} . Pour $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on en déduit que le potentiel de la frontière est :

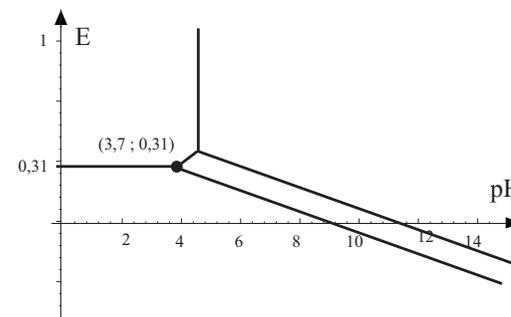
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log 10^{-2} = -0,50 \text{ V}$$

On représente toutefois l'espèce majoritaire dans le domaine où le précipité est absent.


 FIGURE 1.8 – Diagramme d'existence pour le couple ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$) pour $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

II. Les diagrammes $E = f(\text{pH})$

1 - Diagramme du cuivre



Données :

- produit de solubilité $\text{pK}_{s2}(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = 28$;
- $\text{pK}_{s1}(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}) = 18$;
- Potentiel standard : $E_1^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$;
- $E_2^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$
- $E_2^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$;
- produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Concentration de tracé : $c_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. condition sur les frontières. égalité pour espèce en solution. sinon espèce métallique.

Exemple 3 Placer les différentes espèces chimiques Cu , Cu_2O , Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ en le justifiant.

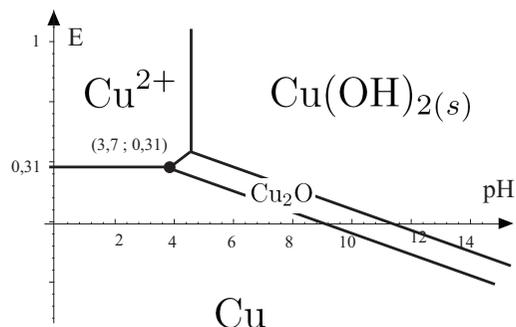
Pour placer les espèces, on dresse un diagramme de situation. On classe les espèces de gauche à droite par pouvoir basique croissant et de bas en haut par nombre d'oxydation croissant. Pour le cuivre, les nombres d'oxydation des différentes espèces est :

Espèce	Cu	Cu ₂ O	Cu ²⁺	Cu(OH) _{2(s)}
n.o.	0	I	II	II

dressons un diagramme de situation :

Cu ²⁺	Cu(OH) _{2(s)}
Cu ₂ O	
Cu	

On obtient donc :

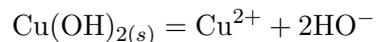


2 - Détermination de frontière verticale

Exemple 4

Déterminer l'équation de la frontière Cu²⁺/Cu(OH)_{2(s)}. Indiquer s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

La frontière verticale Cu²⁺/Cu(OH)_{2(s)} contient une espèce solide, il s'agit d'un domaine d'existence pour Cu(OH)_{2(s)}. La réaction associée est :



On obtient donc sur la frontière :

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2 \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}] = c_T$$

d'où
$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{c_T}} = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit

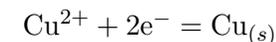
$$\text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-] = 5,5$$

3 - Détermination de frontière horizontale

Exemple 5

Déterminer l'équation de la frontière Cu²⁺/Cu. Indiquer s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

La frontière verticale Cu²⁺/Cu contient une espèce solide, il s'agit d'un domaine d'existence pour Cu_(s). Pour une frontière horizontale, il s'agit d'un couple rédox, la demi-équation électronique associée est :



On obtient donc sur la frontière :

$$E = E^\circ + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}] = c_T$$

d'où

$$E = 0,34 + 0,03 \log 0,1 = 0,31 \text{ V}$$

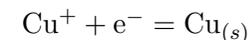
4 - Détermination de frontière oblique

Exemple 6

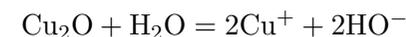
Déterminer l'équation de la frontière (Cu₂O/Cu).

a) Equation directe

Le couple (Cu₂O/Cu) n'a pas de potentiel standard donné. Il faut repartir d'une écriture avec le couple correspondant aux mêmes degrés d'oxydation : (Cu⁺/Cu) :



En présence du précipité la réaction est :



Il est INTERDIT de manipuler à la fois H⁺ et HO⁻ dans une même équation. On rappelle que par convention ;

- un équation de dissolution est : solide + solvant = ion
- une demi-équation électronique s'équilibre toujours en milieu acide

La constante associée à cette équilibre est

$$K_S = [\text{Cu}^+]^2[\text{HO}^-]^2$$

On peut donc obtenir le potentiel de Nernst en fonction du pH lorsqu'on est sur la frontière :

$$E = E^\circ + 0,06 \log[\text{Cu}^+] = E^\circ + 0,06 \log \frac{\sqrt{K_S}}{[\text{HO}^-]}$$

d'où
$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{\sqrt{K_S}[\text{H}^+]}{K_e}$$

soit
$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{\sqrt{K_S}}{K_e} - 0,06\text{pH}$$

avec : $E^\circ + 0,06 \log \sqrt{K_S}K_e = 0,52 \text{ V}$.

b) En utilisant un point connu

On considère le couple ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$) de potentiel standard inconnu. La demi-équation de Nernst associée est :



L'équation est par convention équilibrée en milieu ACIDE!

Le potentiel de Nernst associé est :

$$E = E^\circ + 0,03 \log[\text{H}^+]^2 = C^{\text{te}} - 0,06\text{pH}$$

Par lecture sur le diagramme, on a : $\text{pH} = 4$ et $E = 0,31 \text{ V}$. On en déduit que :

$$0,31 = C^{\text{te}} - 0,06 \times 3,7 \quad \text{soit} \quad C^{\text{te}} = 0,53 \text{ V}$$

Cette méthode peut être sujette à de nombreuses erreurs qui se propagent de résultat en résultat. Beware...

III. Stabilité des espèces

1 - Domaine de prédominance ou d'existence

▲ Définition :

Un domaine est dit **de prédominance** lorsque l'espèce est un soluté. On peut donc comparer sa concentration avec une autre espèce.

▲ Définition :

Un domaine est dit **d'existence** lorsque l'espèce est un solide. En dehors de son domaine, le solide ne peut exister.

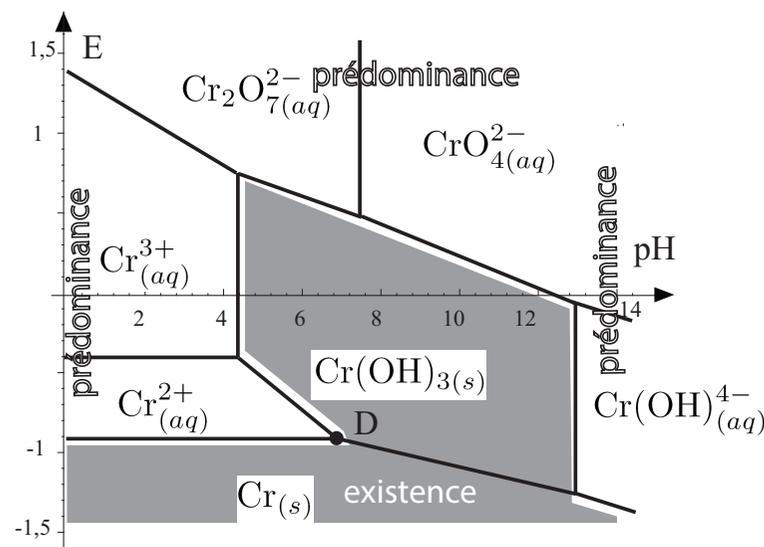


FIGURE 1.9 – Domaines d'existence et de prédominance du chrome.

2 - Les domaines d'un métal

Les différents domaines d'un diagramme potentiel pH sont regroupés sous différentes appellations dépendant de l'état physique du constituant.

▲ Définition :

Le domaine d'**immunité** est de le domaine du métal solide. (ex. $\text{Cu}_{(s)}$)

▲ Définition :

Le domaine de **corrosion** est de le domaine du métal oxydé en solution (ex. $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$).

▲ Définition :

Le domaine de **passivation** est de le domaine de l'oxyde métallique solide (ex. $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$).

ⓘ Remarque 2 :

La **passivation** est lorsque l'oxyde métallique est imperméable et forme une couche protectrice empêchant la corrosion du métal.

📦 Propriété :

Deux espèces de domaines de prédominances ou d'existence disjoints ne peuvent coexister.

3 - Dismutation

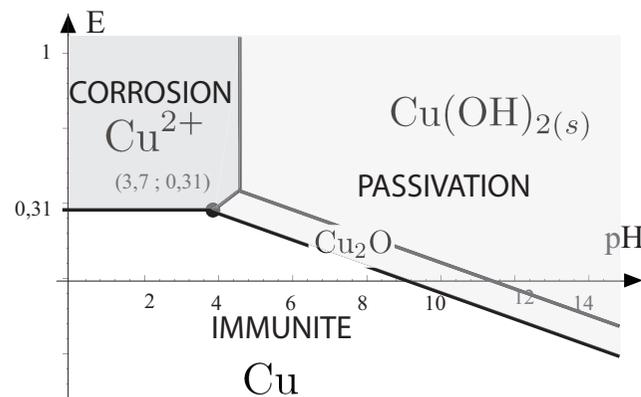


FIGURE 1.10 – Domaines du cuivre

🍃 **Exemple 7** Retrouver les coordonnées du point de dismutation de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. Que devient cette espèce chimique pour $\text{pH} < 3,7$.

4 - Stabilité dans l'eau

a) Domaine de stabilité de l'eau

Les potentiels standards faisant intervenir l'eau sont :

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

Les demi-équations sont :

$$\begin{cases} 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)} \\ \text{O}_{2(g)} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

Les potentiels de Nernst associés sont

$$\begin{cases} E = -0,06\text{pH} \\ E = 1,23 - 0,06\text{pH} \end{cases}$$

b) Superposition avec un autre diagramme

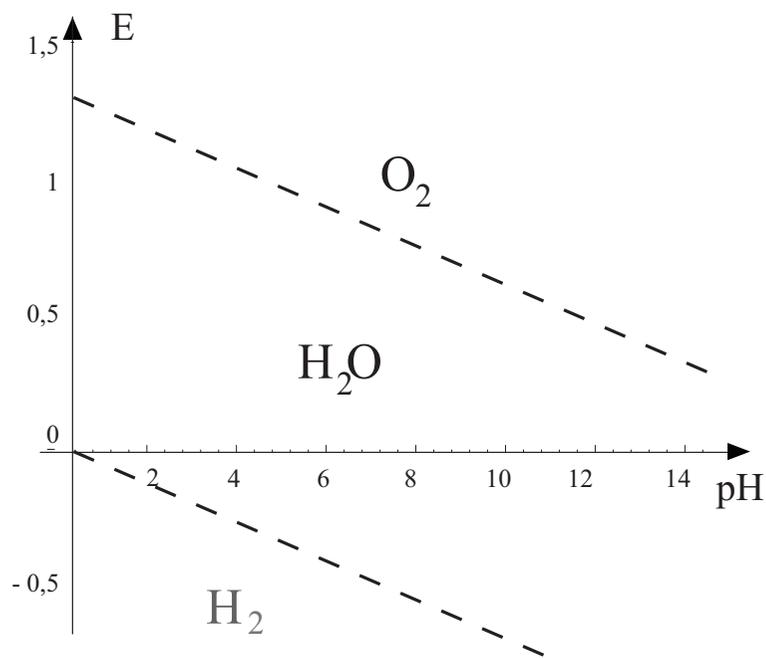


FIGURE 1.11 – Domaine de l'eau

Propriété :
 Une espèce est dite stable dans l'eau si elle possède un domaine commun avec H₂O.

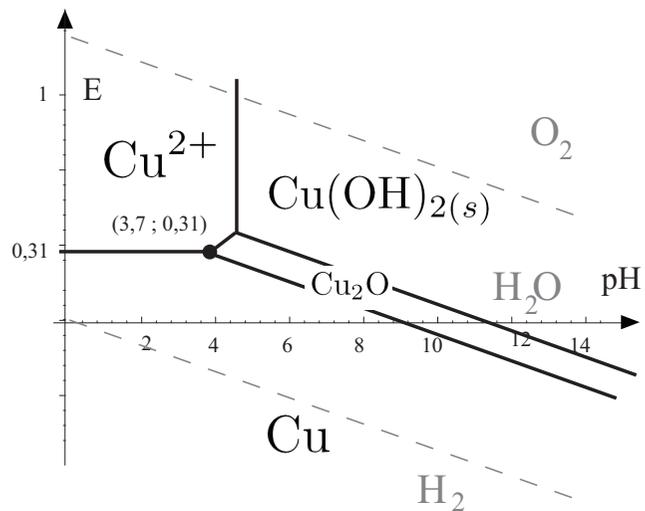


FIGURE 1.12 – Stabilité du cuivre dans l'eau