

Diagrammes potentiel-pH

Nous avons étudié les réactions chimiques engageant un **échange de proton H^+** (équilibres acido-basiques) et les réactions chimiques engageant un **échange électronique** (équilibres d'oxydoréduction). Lors de ces études, nous avons montré que l'utilisation de diagrammes à une dimension (sur un axe soit de pH ou pK_A , soit de potentiel E ou de potentiel standard E°) construits à partir de grandeurs thermodynamiques, permet de visualiser rapidement l'ensemble des propriétés, en particulier le caractère quantitatif ou au contraire très limité de certaines réactions chimiques.

L'étude de systèmes chimiques engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant-réducteur est facilitée en utilisant une représentation à deux dimensions. Il s'agit alors de **diagrammes potentiel-pH** (diagrammes E -pH) ou diagrammes de POURBAIX. Ces diagrammes précisent les domaines de stabilité de différentes espèces, en fonction du pH et du potentiel correspondant à la solution étudiée. Le tracé de diagrammes E -pH sera présenté, dans le cas particulier de l'eau puis dans le cas de systèmes chimiques engageant le fer, le zinc et le cuivre. Nous insisterons sur l'**utilisation** des diagrammes tracés.

1 Tracé du diagramme E -pH de l'eau

Un diagramme potentiel-pH représente **l'évolution du potentiel d'oxydoréduction d'un couple donné en fonction du pH** pour une température donnée (298 K la plupart du temps). Le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH à chaque fois qu'il y a à la fois échange de protons et d'électrons, et donc que les ions H^+ apparaissent dans la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

Pour établir le diagramme, on trace les courbes représentatives d'équilibres entre espèces prises deux à deux (couples oxydant-réducteur ou couples acido-basiques), **pour des valeurs conventionnelles des activités** de ces espèces, en ne conservant que celles relatives aux espèces majoritaires. Un diagramme potentiel-pH laisse apparaître des **frontières** entre espèces de même nombre d'oxydation (éventuellement), et des **frontières** entre espèces de nombre d'oxydation différent.

Nous étudions dans le cas du diagramme potentiel-pH de l'eau l'existence de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent, ces frontières correspondent au **potentiel d'équilibre E** correspondant à chaque couple oxydant-réducteur engageant la molécule d'eau. Les couples concernés sont les couples $O_2(g)/H_2O$ et $H_2O/H_2(g)$.

1.1 Convention de tracé

Considérons un couple oxydant-réducteur quelconque Ox/Red échangeant à la fois protons et électrons, selon la demi-équation :



La formule de NERNST permet d'écrire le **potentiel d'équilibre** E sous la forme :

$$E = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha [H^+]^p}{a_{Red}^\beta} \right) / V$$

en omettant l'écriture de c° . Ainsi :

$$E = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) - p \frac{0,06}{n} \text{pH} / V.$$

Si on souhaite tracer l'évolution du potentiel E avec le pH, il faut fixer la valeur du terme :

$$\frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right).$$

Plusieurs **conventions arbitraires** permettent de clarifier ce choix et de tracer l'évolution du potentiel E d'un couple donné en fonction du pH. Il est nécessaire de fixer la concentrations des espèces en solution (espèces dissoutes) ainsi que la pression d'éventuelles espèces gazeuses.

- la concentration de **chaque espèce dissoute** est prise égale à une valeur fixée c_{tra} .
- La pression partielle de chaque gaz est prise égale à p_{tra} (souvent égale à 1 bar).

La donnée de la concentration c_{tra} et de la pression p_{tra} constitue la **convention de tracé** ou encore **convention de travail**. Les activités en solution sont assimilées aux concentrations molaires. Ainsi, lorsque les deux espèces du couple sont présentes en solution (espèces dissoutes), chacune des concentrations est prise égale à c_{tra} . La droite correspondante du diagramme sépare alors les **domaines de prédominance** des deux espèces (les espèces sont dissoutes).

Lorsqu'une seule des espèces est dissoute tandis que l'autre est un solide (équilibre électrochimique hétérogène), la valeur de la concentration en espèce dissoute est fixée par le convention de tracé. La droite correspondante du diagramme délimite alors le **domaine d'existence du solide** pour la concentration en espèce dissoute donnée (il existe une espèce dissoute et une espèce solide).

Lorsque l'équilibre électrochimique engage une phase gazeuse et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute et la pression partielle de l'espèce gazeuse sont fixées par la convention de tracé. La droite correspondante du diagramme sépare le domaine pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est supérieure à la valeur choisie conventionnellement pour la pression p_{tra} de celui pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est inférieure à la valeur choisie.

1.2 Diagramme E – pH de l'eau, tracé du diagramme

Évolutions du potentiel

L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ (de potentiel standard $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V}$ à 298 K) et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ (de potentiel standard $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 0,00 \text{ V}$ par convention). Le diagramme fait donc intervenir **deux frontières**. Nous convenons pour les espèces gazeuses d'une convention de tracé $p_{\text{tra}} = 1 \text{ bar}$, qui correspond à la situation expérimentale rencontrée quand on fait barboter le gaz sous la pression extérieure égale à 1 bar.



Chaque évolution du potentiel est tracée en utilisant la démarche suivante :

- annonce du couple oxydant/réducteur étudié ;
- écriture de la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple étudié ;
- écriture de l'équation de NERNST pour le couple étudié ;
- application des principales conventions fixant l'activité des différentes substances intervenant dans l'équation de NERNST.

Étudions le couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$: la demi-équation du couple oxydant-réducteur s'écrit :



Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

$$E = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log([\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}) = 1,23 - 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

Il s'agit **d'une droite de coefficient directeur égal à $-0,06 \text{ V}$** .

Étudions le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$: la demi-équation du couple oxydant-réducteur s'écrit :



Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

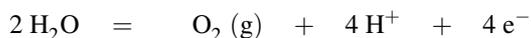
$$E = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})}^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}\right) = 0,00 - 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

Il s'agit une nouvelle fois **d'une droite de coefficient directeur égal à $-0,06 \text{ V}$** .

Le diagramme est représenté sur la figure 10.1. L'assignation des domaines qui apparaissent dans le diagramme est réalisée au paragraphe suivant.

Interprétation du diagramme

Soit A le point de coordonnées (pH_A, E_A) représentatif de l'état d'un système étudié. Ce point A est positionné sur le diagramme potentiel-pH précédent. Nous envisageons une première situation : le point A se situe **au dessus de la droite supérieure**. Ceci signifie que pour le pH égal à pH_A , la pression en dioxygène p_{O_2} tend à dépasser la pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1 \text{ bar}$: $p_{\text{O}_2} > p_{\text{tra}}$, il y a formation de dioxygène gazeux selon la réaction d'oxydation de l'eau :



(les électrons sont évidemment captés par un oxydant). Nous envisageons une deuxième situation : le point A se situe **au-dessous de la droite inférieure**.

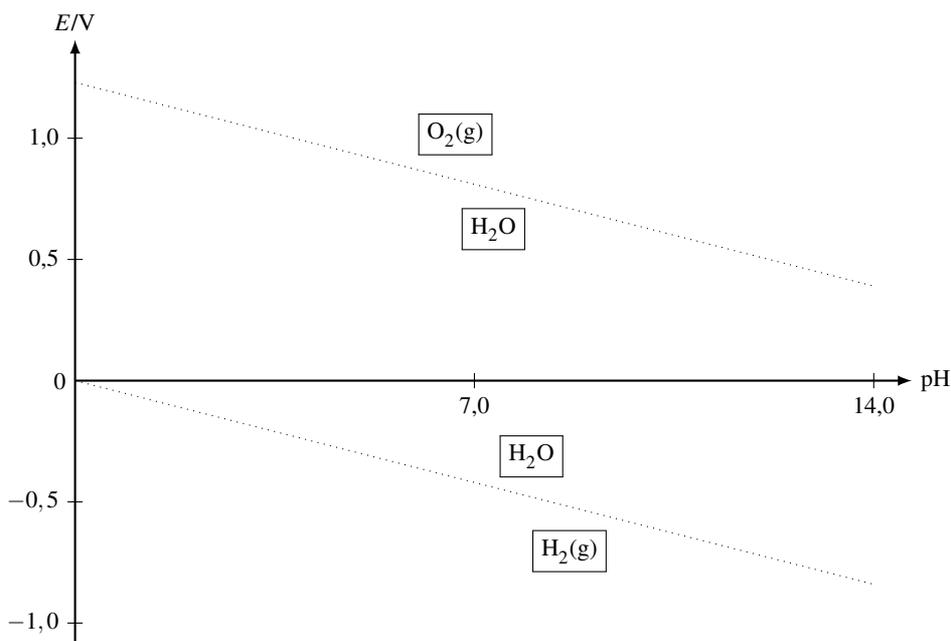


FIGURE 10.1 – Diagramme E -pH de l'eau

Ceci signifie que pour le pH égal à pH_A , la pression en dihydrogène p_{H_2} tend à dépasser la pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1 \text{ bar}$: $p_{\text{H}_2} > p_{\text{tra}}$, il y a formation de dihydrogène gazeux selon la réaction de réduction de l'eau :



(les électrons sont fournis par un réducteur). Entre les deux domaines, l'eau n'est ni réduite ni oxydée, elle est stable : on parle de **domaine de stabilité de l'eau**. Le domaine supérieur est le **domaine de formation du dioxygène** $\text{O}_2(\text{g})$ tandis que le domaine inférieur est le **domaine de formation du dihydrogène** $\text{H}_2(\text{g})$.



On remarquera utilement que pour un pH fixé, plus le potentiel E s'élève plus les espèces oxydées sont rencontrées. Cette observation peut se révéler utile dans certains exercices proposant d'attribuer des domaines de stabilité.

Exercice résolu

Droite frontière d'un diagramme potentiel-pH

Considérons le cas du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, indiquer l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ du diagramme E -pH en acceptant la convention qui fixe chaque concentration en espèce dissoute égale à c_{tra} .

Réponse :

Écrivons la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple oxydant-réducteur $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:



Le potentiel d'équilibre est fourni par la loi de NERNST selon :

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

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

En utilisant la convention fixée par l'énoncé, il vient l'équation de droite cherchée :

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,096\text{pH} / \text{V}.$$

Ce résultat montre que lorsque le pH augmente, le potentiel d'oxydoréduction diminue : l'ion MnO_4^- se révèle **de moins en moins oxydant**.

2 Diagramme E-pH du fer

Considérons l'élément fer sous les formes suivantes :



Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

2.1 Conventions, diagramme de situation

La convention de tracé choisie pour le tracé du diagramme est $c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration en espèce dissoute). Les $\text{p}K_s$ des précipités $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ sont respecti-

vement égaux à 15,1 et 37,0 à 298 K. Les potentiels standard sont donnés à la même température par $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ V}$. La première étape consiste à dresser un diagramme simplifié que nous qualifierons ici de **diagramme de situation** et qui figure le **positionnement relatif** des domaines de stabilité des différentes espèces (domaine de **prédominance** pour une espèce dissoute ou domaine **d'existence** pour une phase solide). Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Le diagramme de situation signale l'existence de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent, et de frontières entre espèces de même nombre d'oxydation.



Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le fer doit posséder un nombre d'oxydation élevé. Ce constat permet de pré-positionner les domaines de stabilité des espèces de nombre d'oxydation différent. Plus le pH augmente, plus on rencontre des espèces stables en milieu basique.

Frontières verticales

Les **frontières verticales** correspondent aux frontières entre espèces au même nombre d'oxydation. Cette situation est rencontrée lorsqu'une espèce est susceptible de subir des **réactions acido-basiques** ou bien des **réactions de précipitation/complexation** par modification du pH (formation d'hydroxydes solides par exemple).

- Dans le cas de la frontière entre une forme soluble AH et une forme soluble AH^- , la frontière verticale signale l'égalité des concentrations entre les espèces AH et AH^- : la frontière est rencontrée en $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{AH}/\text{A}^-)$.
- Dans le cas de la frontière entre une forme soluble et une forme solide, la frontière signale le pH d'apparition ou de disparition de la forme solide (pour une concentration en forme dissoute égale à la concentration de tracée c_{tra} retenue).

Pour identifier le positionnement en pH des frontières verticales dans le cas du diagramme potentiel-pH du fer, déterminons pour un nombre d'oxydation fixé (ici $+II$ ou $+III$) la gamme de pH dans laquelle existent les précipités d'hydroxydes de fer. Étudions tout d'abord le cas du fer au nombre d'oxydation égal à $+II$. Pour ce faire, considérons une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-15,1} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h} \right)^2$$

qui implique :

$$\text{pH} = 7,45.$$

Ainsi, au dessus de $\text{pH} = 7,45$ le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ est présent. Au dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à $+II$ reste l'ion Fe^{2+} . Le **domaine d'existence** de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ est rencontré pour pH supérieur à 7,45.

De la même façon nous pouvons étudier le cas du fer au nombre d'oxydation égal à $+III$: considérons une solution contenant des ions Fe^{3+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé

par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-38} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h} \right)^3$$

qui implique :

$$\text{pH} = 2,33.$$

Ainsi au dessus de $\text{pH} = 2,33$ le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ est présent. Au dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Fe^{3+} . Le **domaine d'existence** de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ est rencontré pour pH supérieur à 2,33.

Allure du diagramme de situation, frontières

Le diagramme figurant le **positionnement relatif** des espèces en potentiel et en pH est présenté à la figure 10.2. Il signale l'existence de **frontières verticales**, et préfigure la position relative des domaines de stabilité d'espèces de nombre d'oxydation différent.

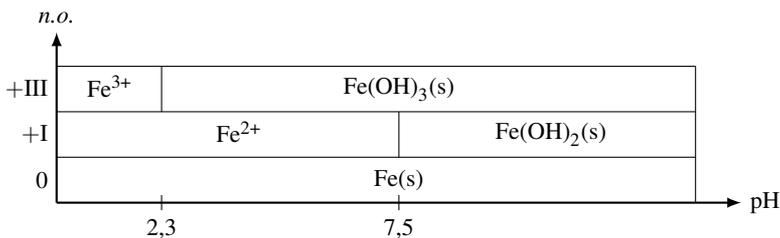


FIGURE 10.2 – Diagramme de situation (cas du fer)

Le diagramme de situation indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH pour la détermination de **frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent**.

- Pour $\text{pH} < 2,33$ les couples oxydant-réducteur sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$.
- Pour $2,33 < \text{pH} < 7,45$ il faut considérer les couples : $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$.
- Pour $\text{pH} > 7,45$ les couples sont : $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe}(\text{s})$.

 Nous pouvons identifier à l'aide du diagramme de situation les substances susceptibles de présenter une frontière commune sur le diagramme $E-\text{pH}$. Ainsi nous identifions clairement qu'il est raisonnable de rechercher l'équation de la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} mais qu'il peut sembler *a priori* absurde d'envisager une frontière entre les domaines d'existence de $\text{Fe}(\text{s})$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Le diagramme de situation **préfigure** l'allure définitive du diagramme $E-\text{pH}$.



Le diagramme de situation ne fait pas clairement apparaître des situations plus compliquées, notamment les espèces instables à cause de réactions de dismutation. Cette situation est envisagée dans la suite du cours.

Exercice résolu
Diagramme de situation du thallium

Dresser le diagramme de situation correspondant au thallium Tl dont les formes considérées sont Tl(s), Tl⁺, Tl³⁺ et l'hydroxyde Tl(OH)₃(s). On donne à 298 K la *valeur numérique* $pK_s(\text{Tl}(\text{OH})_3(\text{s})) = 44$. La convention de tracé adoptée est $c_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration de chaque espèce dissoute).

Réponse :

Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le thallium doit posséder un nombre d'oxydation élevé. Nous identifions l'existence de frontières verticales : nous déterminons pour un nombre d'oxydation fixé (ici +III) la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxyde de thallium. Pour ce faire, nous considérons une solution contenant des ions Tl³⁺ à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité Tl(OH)₃(s) apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-44} = 10^{-4} \left(\frac{K_e}{h} \right)^3$$

qui implique :

$$\text{pH} = 0,67.$$

Ainsi, au dessus de pH = 0,67 le précipité Tl(OH)₃(s) est présent.

Au dessous de ce pH la seule forme du thallium de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Tl³⁺.

Le **domaine d'existence** de Tl(OH)₃(s) est rencontré pour pH supérieur à 0,67. Le thallium de nombre d'oxydation égal à +I reste l'ion Tl⁺ quel que soit le pH et le thallium de nombre d'oxydation égal à 0 est le métal Tl(s) pour tout pH. Nous avons par conséquent une diagramme de situation de la forme présentée à la figure 10.3.

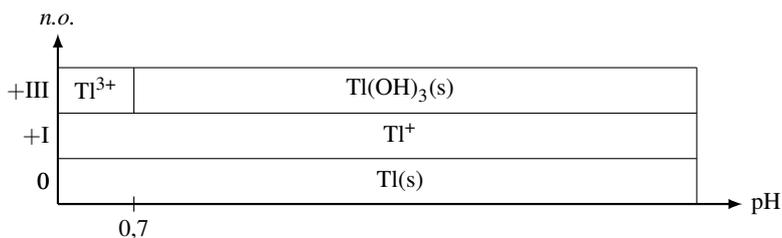


FIGURE 10.3 – Diagramme de situation (cas du thallium)

2.2 Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent

Pour $\text{pH} < 2,33$ considérons le couple oxydant-réducteur $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$: la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



et le **potentiel d'équilibre** s'écrit :

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = -0,50 \text{ V} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le **potentiel d'équilibre** relatif au couple oxydant-réducteur $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ s'écrit :

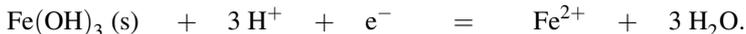
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

en utilisant la convention qui fixe la valeur de chacune des concentrations en espèces dissoutes ($c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



La frontière $E = 0,77 \text{ V}$ sépare les **domaines de prédominance** des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} .

Pour $2,33 < \text{pH} < 7,45$ l'équation relative au couple oxydant-réducteur $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$ est inchangée. Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est remplacé par le couple engageant l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ alors présente, il s'agit du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :



Le **potentiel d'équilibre** est fourni à 298 K par :

$$E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = C - 0,18\text{pH} / \text{V}$$

avec C grandeur constante telle que $C = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0,06 \log(c_{\text{tra}}) / \text{V}$.



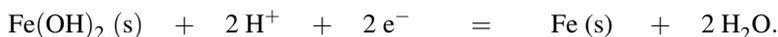
Notez ici l'**impérieuse nécessité** de fournir une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^{+} (et non HO^{-}) si vous souhaitez appliquer l'équation de NERNST utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0.

La valeur de C peut être déterminée efficacement par **continuité du potentiel** relatif au couple $\text{Fe}(+\text{III})/\text{Fe}(+\text{II})$ en $\text{pH} = 2,33$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 1,18 - 0,18\text{pH} / \text{V}.$$

 Il est toutefois possible de déterminer directement la *valeur numérique* du potentiel standard $E_{\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ à partir du potentiel standard $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ et du produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ comme évoqué au chapitre précédent. La continuité du potentiel relatif au couple Fe(+III)/Fe(+II) en $\text{pH} = 2,33$ est alors un moyen de vérification des calculs effectués. Cette deuxième méthode, certes plus élégante, présente le désavantage d'être moins rapide qu'une utilisation de la continuité du potentiel d'équilibre. Dans la suite, une méthode utilisant la continuité du potentiel sera privilégiée.

Pour $\text{pH} > 7,45$ considérons tout d'abord le couple $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})/\text{Fe}(\text{s})$ (qui remplace le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



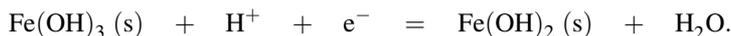
Le **potentiel d'équilibre** s'écrit à 298 K :

$$E = E_{\text{Fe(OH)}_2(\text{s})/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E_{\text{Fe(OH)}_2(\text{s})/\text{Fe}}^{\circ} - 0,06\text{pH} / \text{V}$$

avec $E_{\text{Fe(OH)}_2(\text{s})/\text{Fe}}^{\circ}$ constante déterminée en $\text{pH} = 7,45$ par **continuité du potentiel** relatif au couple Fe(+II)/Fe(0) . Le potentiel prend la forme :

$$E = -0,05 - 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ (qui remplace le couple $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Le **potentiel d'équilibre** prend alors à 298 K la forme :

$$E = E_{\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})}^{\circ} + 0,06 \log[\text{H}^+] = E_{\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})}^{\circ} - 0,06\text{pH} / \text{V}$$

La grandeur $E_{\text{Fe(OH)}_3(\text{s})/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})}^{\circ}$ constante est déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Fe(+III)/Fe(+II) en $\text{pH} = 7,45$: ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E = 0,29 - 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

Le tracé complet du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 10.4 page 616

Exercice résolu**Diagramme E-pH du thallium**

Établir les équations des frontières du diagramme E-pH du thallium (espèces considérées : Tl(s), Tl⁺, Tl³⁺ et l'hydroxyde Tl(OH)₃(s)). La convention de tracé est $c_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration de chacune des espèces dissoutes). Par ailleurs on fournit (outre les *valeurs numériques* proposées dans le précédent exercice résolu) les valeurs à 298 K :

$$E_{\text{Tl}^+/\text{Tl}}^\circ = -0,34 \text{ V} ; E_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+}^\circ = 1,26 \text{ V}.$$

Réponse :

Le diagramme de situation dressé lors du précédent exercice résolu est utilisé et permet d'identifier les domaines possédant *a priori* une frontière commune.

Considérons le couple Tl⁺/Tl(s). La demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :



Le potentiel de la frontière est donné à 298 K, en appliquant les conventions indiquées, par :

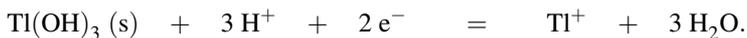
$$E = E_{\text{Tl}^+/\text{Tl}}^\circ + 0,06 \log(c_{\text{tra}}) = -0,58 \text{ V}.$$

Considérons le couple Tl(+III)/Tl(+I). Pour pH < 0,67, il s'agit du couple Tl³⁺/Tl⁺ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :



Le potentiel d'équilibre s'écrit : $E = E_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+}^\circ = 1,26 \text{ V}$.

Pour pH > 0,67 le solide Tl(OH)₃(s) existe et la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :



Le potentiel d'équilibre s'écrit à 298 K :

$$E = E_{\text{Tl(OH)}_3\text{(s)}/\text{Tl}^+}^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^3}{[\text{Tl}^+]}\right) = C - 0,09\text{pH} / \text{V}$$

avec :

$$C = E_{\text{Tl(OH)}_3\text{(s)}/\text{Tl}^+}^\circ - 0,03 \log([\text{Tl}^+]) = E_{\text{Tl(OH)}_3\text{(s)}/\text{Tl}^+}^\circ - 0,03 \log(c_{\text{tra}}).$$

Il s'agit d'une grandeur constante dont la *valeur numérique* peut être déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Tl(+III)/Tl(+I) en pH = 0,67.

L'*application numérique* conduit à la valeur $C = 1,32 \text{ V}$.

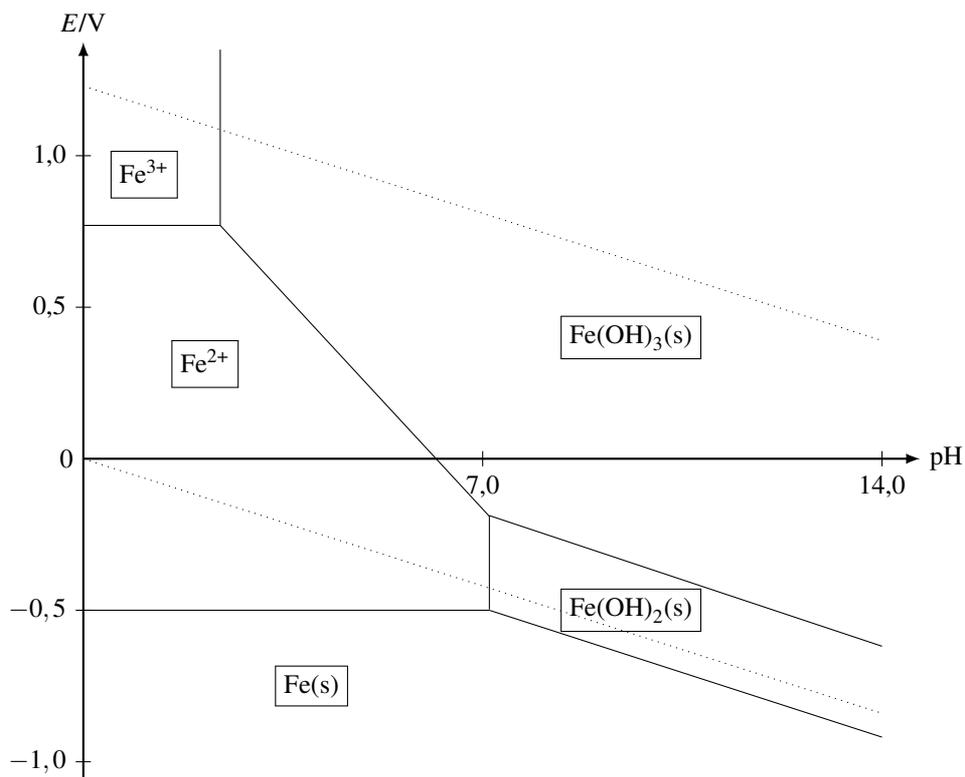


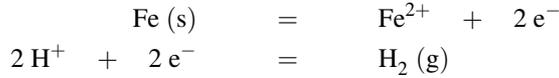
FIGURE 10.4 – Diagramme E–pH du fer

2.3 Utilisation du diagramme

Un diagramme potentiel-pH est utilisé en **superposition**. Ceci signifie que **deux diagrammes sont superposés** afin de permettre la lecture de **réactions favorables**. Le résultat essentiel à retenir pour une lecture de diagramme est le suivant. Deux espèces Ox_1 et Red_2 engagées dans les couples oxydant/réducteur Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 réagissent favorablement à l'occasion d'une réaction d'oxydoréduction dès que les domaines correspondant aux espèces Ox_1 et Red_2 sont **disjoints** sur une **superposition** de diagrammes potentiel-pH. Au contraire, s'il existe un domaine commun de stabilité pour les espèces Ox_1 et Red_2 sur une **superposition** de diagrammes potentiel-pH, les espèces Ox_1 et Red_2 sont **compatibles** et ne conduisent pas à une réaction d'oxydoréduction favorable. Le principe de lecture est résumé sur la figure 10.5, dans le cas d'une réaction favorable entre les espèces Ox_1 et Red_2 et dans le cas de l'absence de réaction favorable.

Nous appliquons ce principe de lecture. Le diagramme E-pH du fer et de l'eau sont **superposés** (voir figure 10.4) : toute espèce ne disposant pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau est amenée à réagir avec l'eau afin de former des espèces compatibles (**disposant d'un domaine commun de stabilité**). Ainsi les domaines du fer Fe(s) et de l'eau sont **disjoints** :

le fer est oxydé en solution aqueuse acide en ions Fe^{2+} (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté). Pour un pH plus élevé, le fer est oxydé en solution aqueuse basique en hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté). L'équation-bilan de la réaction en milieu acide est la combinaison de deux demi-équations :



qui fournit :

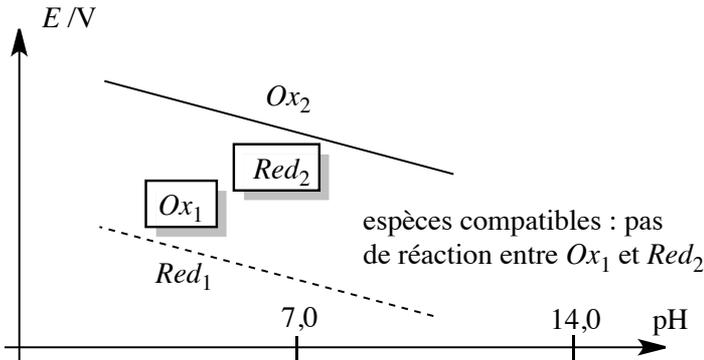
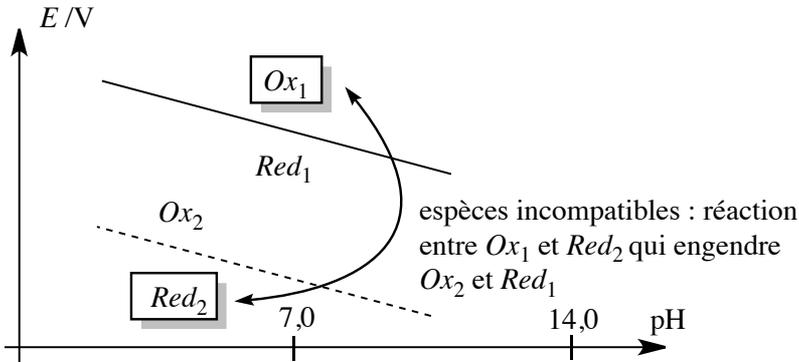
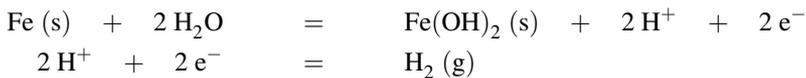


FIGURE 10.5 – Cas d'une réaction favorable (espèces incompatibles) et d'une réaction défavorable (espèces compatibles)

En milieu basique, l'équation-bilan est encore la combinaison de deux demi-équations :



qui fournit :



Les espèces Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe(OH)}_2\text{(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_3\text{(s)}$ disposent d'un **domaine commun de stabilité** avec l'eau : **aucune réaction** favorable ne les engage vis-à-vis de l'eau.

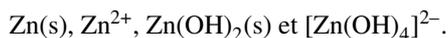
 Notons le résultat important suivant : plus le pH augmente et plus le potentiel d'équilibre relatif au couple Fe(II)/Fe(0) diminue. Le caractère *réducteur* du fer est donc exalté lorsque le pH augmente.



Les prévisions de réactions issues de la lecture de diagrammes potentiel-pH sont des **prévisions thermodynamiques**, étudiant la **faisabilité** d'une réaction d'oxydoréduction. La **vitesse** des réactions n'est pas étudiée ici, même si elle joue un rôle essentiel dans l'étude du déroulement d'un processus chimique. Nous noterons qu'il existe des réactions favorables du point de vue de la thermodynamique, mais qui ne sont pas observées en pratique pour des **raisons cinétiques** (la vitesse de réaction est très faible). Ainsi, la superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et du diagramme potentiel-pH associé aux espèces $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (voir exercice résolu) montre que les ions permanganate MnO_4^- ne devraient pas exister dans l'eau en solution acide, car ils sont *a priori* en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène gazeux (prévisions thermodynamique). Pourtant, les solutions aqueuses d'ions permanganate sont d'usage fréquent au laboratoire, car la cinétique associée à l'oxydation de l'eau est très lente.

3 Diagramme E-pH du zinc

Considérons l'élément zinc sous les formes suivantes :



La construction de ce diagramme permet d'illustrer la marche à suivre lors de la redissolution d'un hydroxyde en milieu basique (**hydroxyde amphotère**).

3.1 Conventions, diagramme de situation

La **convention de tracé** choisie pour le tracé du diagramme est $c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration de chacune des espèces dissoutes). Le $\text{p}K_s$ du précipité $\text{Zn(OH)}_2\text{(s)}$ vaut 17,0 à 298 K et la constante globale de formation β_4 du complexe $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ est donnée par $\beta_4 = 10^{15,5}$ à 298 K. Par ailleurs le potentiel standard est donné à la même température par $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V}$. La première étape consiste à dresser le **diagramme de situation** figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces et signalant notamment l'existence de **frontières verticales**. Rappelons que ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel.



Il faut se rappeler que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente et plus le zinc possède un nombre d'oxydation élevé. Plus le pH augmente, plus on rencontre des espèces stables en milieu basique.

Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +II la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxydes de zinc, compte tenu du caractère **amphotère** de cet hydroxyde (il se comporte à la fois comme une espèce acide et comme une espèce basique). Considérons une solution contenant des ions Zn^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-17} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h} \right)^2$$

qui implique :

$$\text{pH} = 6,5.$$

Ainsi, au dessus de $\text{pH} = 6,5$ le précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ est présent. Au dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à +II reste l'ion Zn^{2+} . Si l'augmentation de pH est poursuivie, le caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ rend possible une redissolution sous forme de complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ selon la réaction :



dont la constante d'équilibre K peut être calculée à partir du produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de zinc et de β_4 , constante globale de formation du complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ par l'expression à 298 K :

$$K = K_s \beta_4 = 10^{-1,5}.$$



L'écriture de cette réaction de redissolution obéit aux règles de la **réaction prépondérante généralisée** dont le principe a été exposé précédemment.

Lorsque la dernière particule de solide disparaît (solubilisation totale du précipité sous forme de complexe), nous pouvons écrire $[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et en utilisant l'expression de la constante d'équilibre K il vient :

$$10^{-1,5} = \frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]}{K_e^2} h^2 = \frac{10^{-2}}{10^{-28}} h^2$$

qui permet un calcul de h et donc du pH. L'*application numérique* fournit $\text{pH} = 13,75$. Ainsi, au-dessus de $\text{pH} = 13,75$ il n'y a plus de solide et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation +II est le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Le **domaine d'existence** de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ est rencontré pour un pH compris entre 6,5 et 13,75. Nous pouvons alors dresser le diagramme de situation relatif au couple $\text{Zn}(+II)/\text{Zn}(0)$ sous la forme présentée figure 10.6.

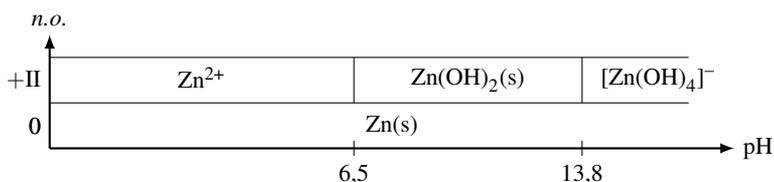


FIGURE 10.6 – Diagramme de situation (cas du zinc)

Ce diagramme indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH : pour $pH < 6,5$ le couple oxydant-réducteur à envisager est le couple $Zn^{2+}/Zn(s)$. Pour $6,5 < pH < 13,75$ il faut considérer le couple $Zn(OH)_2(s)/Zn(s)$ tandis que pour $pH > 13,75$ le couple à étudier s'écrit $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn(s)$.

3.2 Équations des frontières

Le potentiel standard du couple oxydant-réducteur $Zn^{2+}/Zn(s)$ est donné à 298 K : $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76$ V. Pour un pH inférieur à $pH = 6,5$ le diagramme de situation engage à envisager le couple majoritaire $Zn^{2+}/Zn(s)$ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

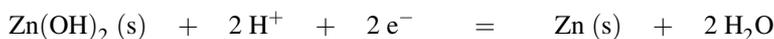


permettant l'écriture du **potentiel d'équilibre** à 298 K sous la forme :

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log(c_{tra}) = -0,82 \text{ V}$$

(en utilisant la convention de tracé définie lors de la détermination du diagramme de situation).

Pour $6,5 < pH < 13,75$ l'hydroxyde $Zn(OH)_2(s)$ est présent. La demi-équation d'oxydoréduction correspondante s'écrit :



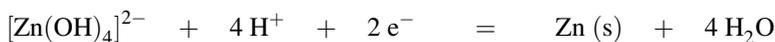
et permet l'expression du potentiel frontière à 298 K sous la forme :

$$E = E_{Zn(OH)_2(s)/Zn}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log(h^2) = E_{Zn(OH)_2/Zn}^{\circ} - 0,06pH / V$$

avec $E_{Zn(OH)_2(s)/Zn}^{\circ}$ potentiel standard dont la *valeur numérique* peut être calculée efficacement en utilisant la **continuité du potentiel d'équilibre** relatif au couple $Zn(+II)/Zn(0)$ en $pH = 6,5$. L'*application numérique* conduit à la valeur $E_{Zn(OH)_2(s)/Zn}^{\circ} = -0,43$ V.

Dans la zone (étroite) correspondant à des pH supérieurs à 13,75, l'hydroxyde solide n'est plus présent et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à

+II est le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. La demi-équation d'oxydoréduction relative au couple oxydant-réducteur $\text{Zn}(+\text{II})/\text{Zn}(0)$ s'écrit désormais



et le **potentiel d'équilibre** est donné à 298 K par :

$$E = E^\circ_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log(h^4 [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = C - 0,12\text{pH} / \text{V}$$

où $C = E^\circ_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} + 0,03 \log(c_{\text{tra}})$, constante dont la *valeur numérique* peut être calculée efficacement en utilisant la **continuité du potentiel d'équilibre** relatif au couple $\text{Zn}(+\text{II}) / \text{Zn}(0)$ en $\text{pH} = 13,75$. L'*application numérique* conduit à la valeur $C = 0,40 \text{ V}$. Le tracé du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 10.7.

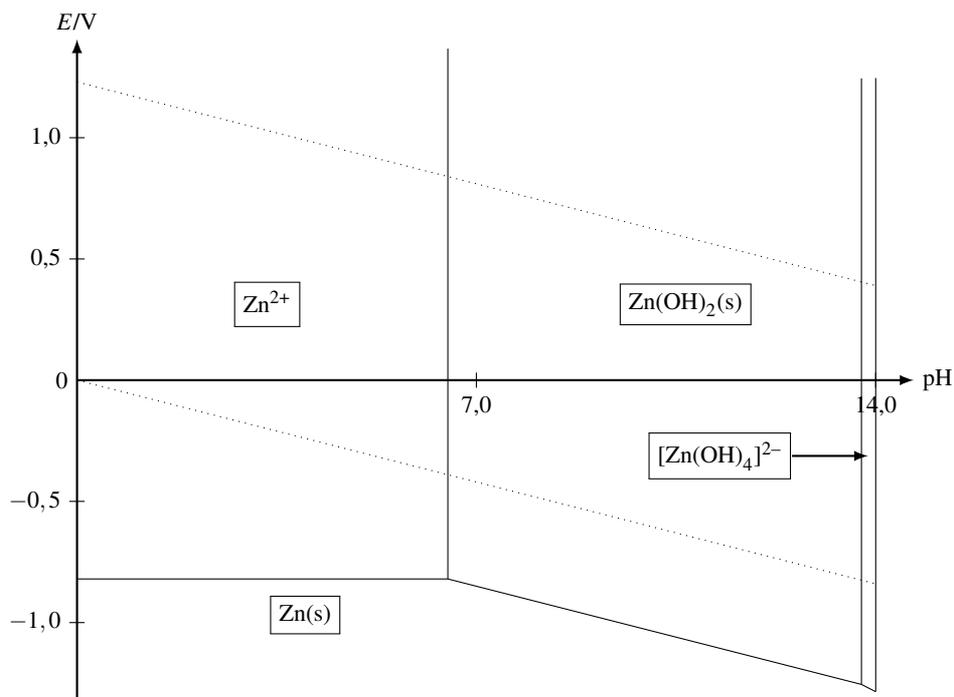


FIGURE 10.7 – Diagramme E–pH du zinc

3.3 Utilisation du diagramme

Le diagramme E-pH du zinc et de l'eau **sont superposés**. La lecture se fait comme évoqué lors de l'exploitation du diagramme relatif au fer : toute espèce ne disposant pas d'un **domaine commun de stabilité** avec l'eau (**domaines disjoints**) est amenée à réagir avec

l'eau afin de former des espèces compatibles (disposant d'un domaine commun de stabilité). Ainsi les domaines du zinc Zn(s) et de l'eau sont **disjoints** : le zinc est oxydé en solution aqueuse acide en ions Zn²⁺ (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté) selon une équation-bilan de la forme :



formée par combinaison de deux demi-équations d'oxydoréduction. L'oxydation du zinc par une solution neutre ou basique forme l'hydroxyde Zn(OH)₂(s) ou le complexe [Zn(OH)₄]²⁻ selon les équations :



et :



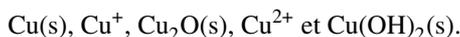
Cette dernière équation est établie par combinaison de deux demi-équations d'oxydoréduction, puis équilibrage en milieu basique pour tenir compte de la nature de la solution aqueuse correspondante. La lecture du diagramme pour un pH donné conduit à prévoir une réaction entre l'oxydant du couple de potentiel situé le plus haut et le réducteur du couple de potentiel situé le plus bas. Les espèces Zn²⁺, Zn(OH)₂(s) et [Zn(OH)₄]²⁻ disposent d'un **domaine commun de stabilité** avec l'eau : aucune réaction ne les engage vis-à-vis de l'eau.



Notons le résultat important suivant : plus le pH augmente et plus le potentiel d'équilibre relatif au couple Zn(+II)/Zn(0) diminue. Le caractère *réducteur* du zinc est donc exalté lorsque le pH augmente.

4 Diagramme E-pH du cuivre

Considérons l'élément cuivre sous les formes suivantes :



Notons ici que l'hydroxyde de cuivre(+I) Cu(OH)(s) est instable, le cuivre de nombre d'oxydation égal à +I est envisagé sous forme Cu⁺ soluble ou sous forme d'oxyde solide Cu₂O(s). La construction de ce diagramme va montrer la marche à suivre dans le cas où une espèce envisagée se révèle **instable** en solution.

4.1 Conventions, diagramme de situation

La **convention de tracé** choisie pour le tracé du diagramme est $c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration de chacune des espèces dissoutes). Le $\text{p}K_s$ du précipité Cu(OH)₂(s) vaut 20,0 à 298 K. Un $\text{p}K_s$ noté $\text{p}K'_s$ est associé au solide Cu₂O(s) et prend à 298 K la valeur $\text{p}K'_s = 30$ avec par conséquent K'_s constante d'équilibre associée à 298 K à la réaction :



Par ailleurs les potentiels standard sont donnés à la même température par $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,16 \text{ V}$ et $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ = 0,52 \text{ V}$. La première étape consiste à dresser le **diagramme de situation** figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces. Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le cuivre possède un nombre d'oxydation élevé. Plus le pH augmente, plus les espèces rencontrées sont stables en milieu basique. Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +I la gamme de pH dans laquelle existe *a priori* l'oxyde $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$. Considérons une solution contenant des ions Cu^+ à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque l'oxyde $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-30} = (10^{-2})^2 \left(\frac{K_e}{h} \right)^2$$

qui implique : $\text{pH} = 1,0$.

Ainsi, au dessus de $\text{pH} = 1,0$ l'oxyde $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ est *a priori* présent. Au dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +I reste *a priori* l'ion Cu^+ .



Nous justifierons plus loin la prudence de ces affirmations.

Nous pouvons ensuite réaliser le même calcul pour l'hydroxyde de cuivre(+II) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ et déterminer la gamme de pH pour laquelle le solide existe effectivement. Considérons une solution contenant des ions Cu^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-20} = (10^{-2}) \left(\frac{K_e}{h} \right)^2$$

qui implique : $\text{pH} = 5,0$.

Ainsi, au dessus de $\text{pH} = 5,0$ l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ est présent. Au dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +II correspond à l'ion Cu^{2+} . Le **domaine d'existence** de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ est rencontré pour pH supérieur à 5,0. Nous pouvons alors dresser le **diagramme de situation** relatif aux espèces $\text{Cu}(\text{s})$, Cu^+ , $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$, Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ sous la forme présentée à la figure 10.8.

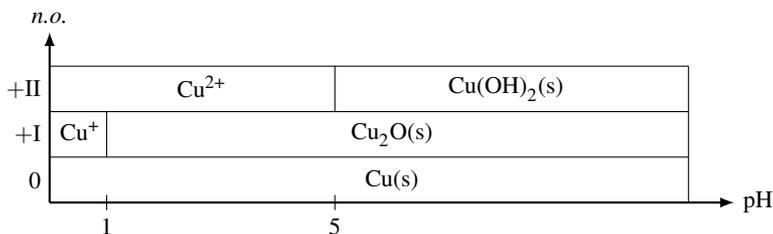


FIGURE 10.8 – Diagramme de situation (cas du cuivre)

Ce diagramme indique *a priori* les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH : pour $\text{pH} < 1,0$ les couples oxydant-réducteur à envisager sont les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$. Pour $1,0 < \text{pH} < 5,0$ il convient de considérer les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu(s)}$, tandis que pour $\text{pH} > 5,0$ les couples engagés sont $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}/\text{Cu}_2\text{O(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu(s)}$.

4.2 Équations des frontières

Tracé provisoire, instabilité d'un nombre d'oxydation

Nous réitérons dans le cas du cuivre le travail réalisé sur les espèces contenant du fer ou du zinc, en adoptant une démarche identique. Pour $\text{pH} < 1,0$ considérons le couple oxydant-réducteur $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$: la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



et le **potentiel d'équilibre** s'écrit :

$$E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + 0,06 \log([\text{Cu}^+]) = 0,40 \text{ V} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[\text{Cu}^+] = c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le **potentiel d'équilibre** relatif au couple oxydant-réducteur $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ s'écrit :

$$[E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,16 \text{ V} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

en utilisant la **convention retenue** (concentration des espèces dissoutes égale à c_{tra} sur la frontière séparant **deux domaines de prédominance** ici). Pour $1,0 < \text{pH} < 5,0$ le couple $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$ est remplacé par le couple engageant l'espèce $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ alors présente, il s'agit du couple $\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu(s)}$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :



Le **potentiel d'équilibre** est fourni à 298 K par :

$$E = E_{\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E_{\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu}}^\circ - 0,06\text{pH} / \text{V}$$

avec $E_{\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu}}^\circ$ potentiel standard associé au couple oxydant-réducteur $\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu(s)}$.



Rappelons encore **l'impérieuse nécessité** d'écrire une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^+ (et non HO^-) si nous désirons appliquer l'équation de NERNST utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0.

La *valeur numérique* de $E_{\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu}}^\circ$ peut être rapidement déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Cu(+I)/Cu(0) en pH = 1,0. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 0,46 - 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

Dans la même gamme de pH, le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ est pour sa part remplacé par le couple engageant l'espèce $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ alors présente, il s'agit du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O(s)}$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :



Le **potentiel d'équilibre** est fourni à 298 K par :

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O(s)}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2} \right) = C' + 0,06\text{pH} / \text{V}$$

avec $C' = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O(s)}}^\circ + 0,06 \log(c_{\text{tra}})$ grandeur constante. La valeur numérique de C' peut être déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Cu(+II)/Cu(+I) en pH = 1,0. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 0,10 + 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

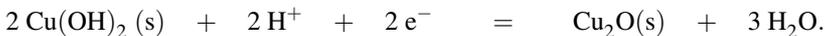


Il est inhabituel, mais tout à fait possible, de rencontrer un coefficient directeur positif dans un diagramme E-pH.

Pour pH > 5,0 considérons tout d'abord le couple $\text{Cu}_2\text{O(s)}/\text{Cu(s)}$ dont l'équation d'oxydoréduction et le potentiel frontière sont inchangés par rapport à la situation évoquée dans la gamme de pH comprise entre pH = 1,0 et pH = 5,0. Le potentiel s'écrit à 298 K :

$$E = 0,46 - 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}/\text{Cu}_2\text{O(s)}$ (qui remplace dans cette gamme de pH le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O(s)}$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Le **potentiel d'équilibre** prend alors à 298 K la forme :

$$E = E_{\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}/\text{Cu}_2\text{O(s)}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E_{\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}/\text{Cu}_2\text{O(s)}}^\circ - 0,06\text{pH} / \text{V}$$

La grandeur $E_{\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}/\text{Cu}_2\text{O(s)}}^\circ$ constante est déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Cu(+II)/Cu(+I) en pH = 5,0 : ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E = 0,70 - 0,06\text{pH} / \text{V}.$$

Le tracé du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 10.9.



Notons que les droites relatives aux potentiels d'oxydoréduction des couples oxydant-réducteur $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})/\text{Cu}(\text{s})$ se croisent pour un pH égal à 3,0.

Une **incohérence** apparaît dans le diagramme pour tout pH inférieur à 3,0. En effet le diagramme montre qu'il **n'existe pas de zone de stabilité** correspondant au cuivre de nombre d'oxydation égal à +I dans ce domaine de pH : Cu^+ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ se révèlent **instables**, ils participent à une réaction de **dismutation** fournissant du cuivre (solide) et des ions Cu^{2+} . Dans toute cette gamme de pH, il faut corriger le tracé précédent.

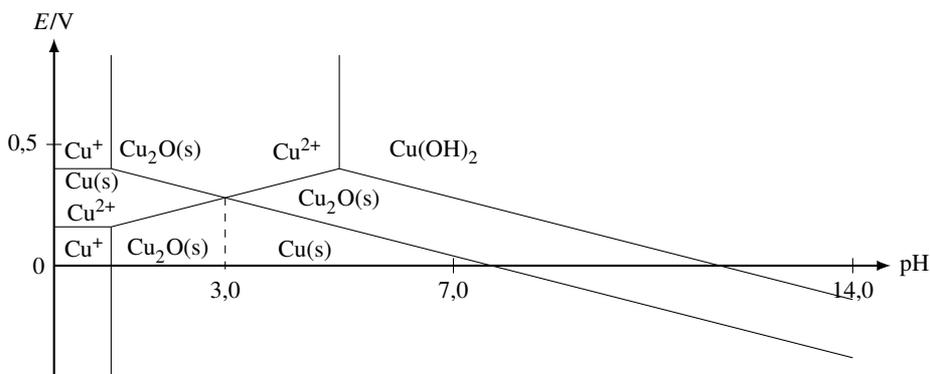


FIGURE 10.9 – Tracé provisoire du diagramme E -pH du cuivre

Tracé définitif, lecture

Pour tout pH inférieur à 3,0 seules les espèces $\text{Cu}(\text{s})$ et Cu^{2+} présentent un domaine de stabilité. En conséquence, il convient d'envisager l'existence d'une frontière entre ces deux zones. Rappelons que l'existence de cette frontière n'était pas clairement visible par lecture du **diagramme de situation**, compte tenu de l'existence de cuivre au nombre d'oxydation égal à +I. Le couple oxydant-réducteur considéré est le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$, la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :



et le **potentiel d'équilibre** s'écrit à 298 K sous la forme :

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

Le potentiel standard relatif au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ peut être calculé à partir des potentiels standard $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ}$ et $E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}^{\circ}$ (voir chapitre précédent) ce qui permettra, compte tenu de l'application de la **convention de tracé**, de déterminer le potentiel E étudié ici. Une solution plus rapide consiste à utiliser une nouvelle fois la **continuité** du diagramme en $\text{pH} = 3,0$. L'application numérique fournit alors $E = 0,28 \text{ V}$.

Remarquons que cette valeur est bien sûr égale au potentiel correspondant au point pour lequel les courbes des frontières $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})/\text{Cu}(\text{s})$ se croisent, pour un pH à partir duquel $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ devient stable.

Le tracé définitif du diagramme est présenté à la figure 10.10. Les couples relatifs au solvant (eau) sont superposés.

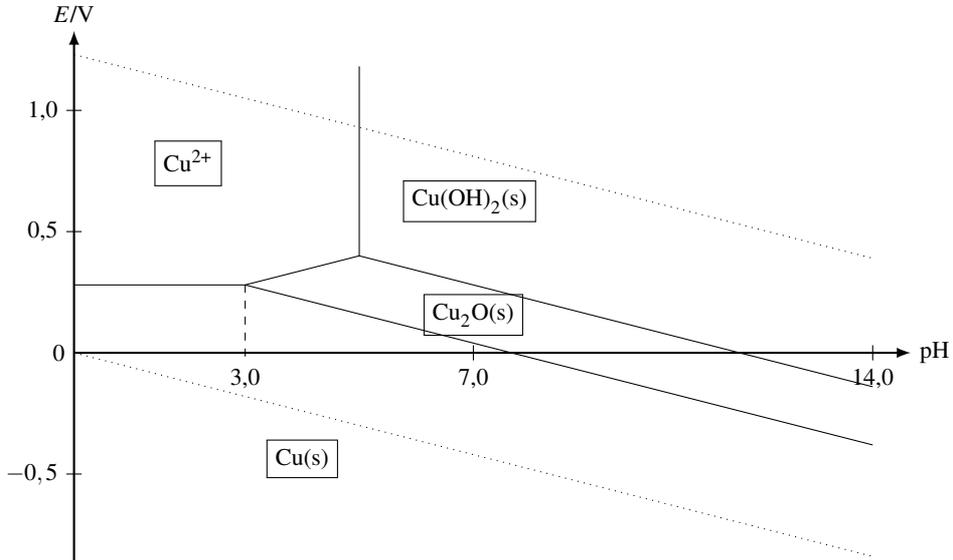


FIGURE 10.10 – Diagramme E–pH du cuivre

La lecture du diagramme identifie une **zone commune de stabilité** pour le cuivre métallique et le solvant eau. Ainsi, le cuivre (même placé en milieu acide) **n'est pas attaqué par l'eau** et ne conduit pas à un dégagement de dihydrogène (comme dans le cas du fer ou du zinc). Les espèces Cu^{2+} , $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ se révèlent stables dans l'eau (à un pH évidemment compatible avec leur existence).

Le cuivre est attaqué par de l'acide nitrique (H^+NO_3^-) et conduit à un dégagement de monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ (qui s'oxyde ensuite en dioxyde d'azote $\text{NO}_2(\text{g})$ à l'air libre). La situation diffère des cas précédemment évoqués car l'agent oxydant n'est pas l'ion H^+ mais l'ion nitrate NO_3^- . Le cuivre est donc un métal notablement moins réducteur que de nombreux métaux usuels (fer, aluminium...) en milieu humide, il peut par exemple être utilisé en plomberie.

5 Utilisation : analyse d'un protocole expérimental

Le dioxygène dissous en solution aqueuse peut être titré au moyen de la méthode de WINKLER. Nous présentons ici le protocole expérimental suivi, dont l'interprétation fait intervenir la lecture de diagrammes potentiel-pH (**en superposition**).

5.1 Protocole expérimental et résultat obtenu

- Introduire dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un bouchon, environ 200 mL d'eau du robinet (dont on souhaite évaluer la teneur en dioxygène dissous). Ajouter environ 2 g de chlorure de manganèse(II) et deux pastilles d'hydroxyde de sodium. Introduire dans l'erlenmeyer un grand barreau aimanté ; compléter le volume encore disponible dans l'erlenmeyer par la même eau du robinet, de façon à avoir un erlenmeyer rempli à ras-bord. Boucher et agiter dix minutes. Laisser reposer dix minutes.
- Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un erlenmeyer de plus grande contenance et ajouter environ 1 mL d'acide sulfurique concentré. Agiter et vérifier que le milieu est très acide (utilisation de papier pH). Ajouter alors 1 g d'iodure de potassium KI en cristaux et agiter de nouveau.
- Prélever $v_0 = 100$ mL (utilisation d'une fiole jaugée de classe A), transférer dans un erlenmeyer et introduire un barreau aimanté. Réaliser le titrage de la solution avec une solution de thiosulfate (ions $S_2O_3^{2-}$) de concentration $c = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en ajoutant quelques gouttes d'empois d'amidon peu avant l'équivalence. On note le volume équivalent v_e en mL : $v_e = 15,3$ mL.



L'empois d'amidon a la propriété de virer au bleu en présence de diiode (ou des ions I_3^- en milieu iodure). Les ions thiosulfate réagissent totalement avec les ions I_3^- pour former des ions iodure I^- et tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.

5.2 Interprétation, lecture de diagrammes $E-pH$

L'interprétation des réactions observées est facilitée par lecture de diagrammes $E-pH$. Nous présentons à la figure 10.11 la superposition :

- du diagramme simplifié relatif au manganèse avec une concentration de tracé égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (espèces Mn^{3+} , $Mn(OH)_3(s)$, Mn^{2+} et $Mn(OH)_2(s)$) ;
- du diagramme simplifié relatif à l'iode (espèces I_3^- et I^-) avec une concentration de tracé égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- du diagramme relatif à l'eau.

Lors du mélange du chlorure de manganèse(II) et des ions hydroxyde, on assiste à la formation de solide dans le milieu :



Le dioxygène présent dans l'eau du robinet réagit favorablement avec le solide $Mn(OH)_2(s)$ (les espèces ont des **domaines de stabilité disjoints**). L'équation-bilan s'écrit :



Cette réaction est assez rapide (quelques minutes) dans les conditions de concentrations rencontrées ici.

 En milieu acide, les ions manganèse(II) ne réagissent pas favorablement avec le dioxygène car les espèces possèdent un domaine commun de stabilité.

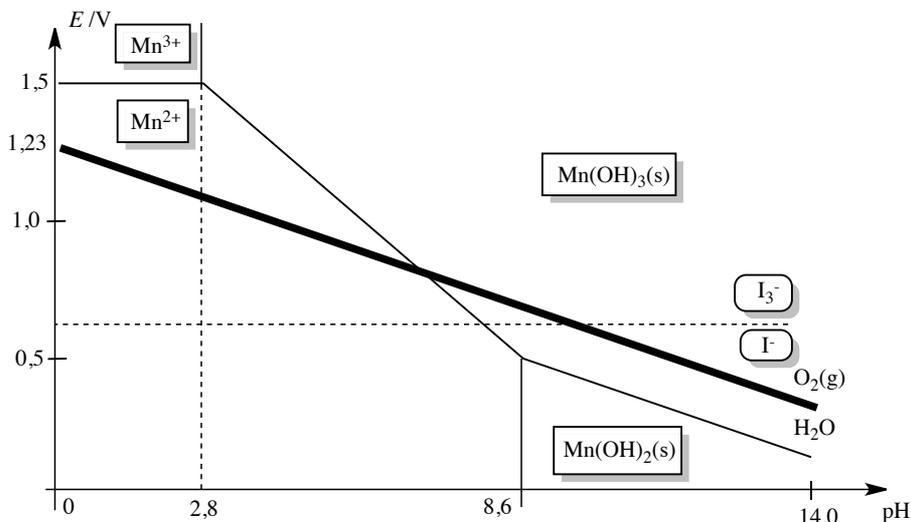


FIGURE 10.11 – Diagrammes E – pH superposés du manganèse, de l'iode et de l'eau

Par retour en milieu acide, le solide $Mn(OH)_3(s)$ se dissout sous forme d'ions Mn^{3+} , qui réagissent favorablement avec les ions iodure I^- (les espèces ont des **domaines de stabilité disjoints**). L'équation-bilan s'écrit :



Le diiode est titré par les ions thiosulfate selon l'équation-bilan :



À l'équivalence de ce dernier titrage :

$$n(I_3^-) = \frac{cv_e}{2}$$

avec :

$$n(I_3^-) = \frac{n(Mn^{3+})}{2} = 2n(O_2).$$

Ainsi :

$$\frac{cv_e}{4} = c_{O_2} v_0.$$

Application numérique : $c_{O_2} = 5,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Nous évaluons l'**incertitude** sur le résultat proposé :

$$\frac{\Delta c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_e}{v_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous utilisons une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta v_{\text{burette}} = 0,05$ mL) et nous évaluons l'incertitude sur la mesure du volume équivalent, en supposant que la méthode de détermination du volume équivalent n'induit aucune erreur :

$$\begin{aligned} \Delta v_e &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0,16 \text{ mL}. \end{aligned}$$

L'incertitude Δv_e est majorée à la valeur $\Delta v_e = 0,2$ mL. Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\frac{\Delta c}{c}$ est négligeable devant $\frac{\Delta v_e}{v_e}$ et $\frac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0 , a été prélevée en utilisant une fiole jaugée de classe A, de volume 100 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0,2$ mL. Il vient alors :

$$\frac{\Delta c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}} = 0,013.$$

Comme le calcul fournit $c_{\text{O}_2} = 5,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous calculons $\Delta c_{\text{O}_2} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (un seul chiffre significatif) et nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_{\text{O}_2} = (5,74 \pm 0,08) 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



Il faut prendre soin d'utiliser pour le résultat le même nombre de décimale que l'incertitude.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Un diagramme potentiel-pH tracé pour un élément chimique donné indique en fonction du pH et du potentiel le domaine de stabilité d'une espèce chimique contenant l'élément étudié.
- Existence de conventions pour le tracé d'un diagramme potentiel-pH.
- Allure du diagramme potentiel-pH de l'eau.
- Un diagramme potentiel-pH permet de prévoir une réaction d'oxydoréduction favorable (superposition de diagrammes).

SAVOIRS-FAIRE

- Connaître la technique générale de tracé d'une frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation différents d'un élément chimique donné : choix du couple, écriture de la demi-équation d'oxydoréduction, application de l'équation de NERNST et application des principales conventions.
- Calculer le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice donné afin de prévoir sa position (potentiels élevés/bas potentiels) dans un diagramme potentiel-pH déjà tracé.
- Identifier des formes acides ou basiques, afin de prévoir leur position (pH élevés/pH peu élevés) dans un diagramme potentiel-pH déjà tracé.
- Calculer le coefficient directeur d'une frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation différents d'un élément chimique donné.
- À partir de la frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation différents d'un élément chimique donné, retrouver la valeur du potentiel standard relatif au couple étudié.
- À partir de la frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation identiques d'un élément chimique donné (frontière verticale), retrouver la valeur d'une constante d'équilibre (K_A , K_S , β_n).
- Superposer deux diagrammes potentiel-pH afin de prévoir des réactions d'oxydoréduction favorables. Écrire le bilan des réactions proposées.
- Utiliser la continuité du potentiel pour déterminer la valeur d'un potentiel standard inconnu.

MOTS-CLÉS

- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| ● convention de tracé | ● continuité du potentiel |
| ● concentration de tracé | ● superposition de diagrammes |
| ● frontière | ● domaines disjoints |
| ● diagramme de situation | ● espèces compatibles/incompatibles |
| ● équation d'une frontière | ● dismutation. |