

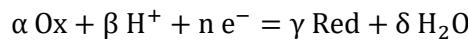
Dans les chapitres précédents, nous avons décrit l'état d'une solution aqueuse en fonction du pH de la solution (en présence de couples acido-basiques) ainsi qu'en fonction du potentiel de la solution (en présence de couples redox). Dans ce chapitre, nous allons décrire l'état d'une solution aqueuse, en fonction du pH et du potentiel de la solution lorsque celle-ci contient des espèces qui appartiennent à la fois à des couples acido-basiques et des couples Ox/Red.

## I - Construction d'un diagramme potentiel-pH

**Objectif :** tracer le diagramme de prédominance / d'existence 2D en fonction du potentiel et du pH.

### I.1 - Types de frontières

Soit un couple Ox/Red. La demi-équation s'écrit :



La formule de Nernst donne :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha [\text{H}^+]^\beta}{a_{\text{Red}}^\gamma} \right) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \underbrace{\frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\gamma} \right)}_{\text{Ordonnée à l'origine}} - \underbrace{\frac{0,06 \beta}{n}}_{\text{Pente de la frontière}} \text{pH}$$

**Propriétés :**

- Une frontière entre un **Red** et un **Ox** est une droite de pente négative (il existe des exceptions HP). Si la pente est nulle, alors la demi équation électronique ne fait pas intervenir  $\text{H}^+$  ( $\beta = 0$ ).
- Une frontière entre un **acide** et une **base** est une droite verticale (le pH de la frontière ne dépend pas du potentiel).

### I.2 - Conventions de tracé

**Objectif :** fixer la valeur de :  $\log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\gamma} \right)$

- **Frontière avec un solide / avec le solvant**

Pas de convention nécessaire, les activités valent 1.

- **Frontière faisant intervenir un gaz**

**Convention :** sur la frontière, la pression du gaz est égale à une pression de tracé  $P_{\text{tr}}$  (généralement prise égale  $P^\circ$ ).

- **Frontière entre un solide et une espèce dissoute**

**Convention :** sur la frontière, la concentration de l'espèce dissoute est égale à une concentration de tracé  $C_{\text{tr}}$ .

- **Frontière entre deux espèces dissoutes**

**Exemple :**  $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-(\text{aq})$

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

On se fixe une concentration de tracé  $C_{\text{tr}}$ .

Convention	Sur la frontière
<b>Convention « simple » :</b> La plus utilisée au concours Sur la frontière, la concentration de chaque espèce = $C_{\text{tr}}$ .	$[\text{I}^-] = [\text{I}_2] = C_{\text{tr}}$

<p><u>Convention « espèce » :</u>          Dans tout le diagramme : la concentration totale en espèce dissoute = <math>C_{tr}</math>          Sur une frontière : égalité des concentrations des deux espèces.</p>	$\begin{cases} [I^-] + [I_2] = C_{tr} \\ [I^-] = [I_2] \end{cases}$ <p>Donc :</p> $\boxed{[I^-] = [I_2] = \frac{C_{tr}}{2}}$
<p><u>Convention « atomique » :</u> la plus réaliste mais la moins employée          Dans tout le diagramme : la <b>concentration atomique</b> totale = <math>C_{tr}</math>.          Sur une frontière : égalité des <b>concentrations atomiques</b> des deux espèces</p>	$\begin{cases} [I^-] + 2 [I_2] = C_{tr} \\ [I^-] = 2 [I_2] \end{cases}$ <p>Donc :</p> $\boxed{[I^-] = \frac{C_{tr}}{2}} \quad \boxed{[I_2] = \frac{C_{tr}}{4}}$

## II - Diagramme de l'eau

### II.1 - Équation des frontières

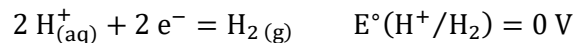
On considère les espèces :  $H_2O_{(l)}$ ,  $H_2_{(g)}$  et  $O_2_{(g)}$ .

Convention de tracé : sur la frontière, la pression des espèces gazeuses est égale à  $P_{tr} = 1$  bar.

Donnée :  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$  V.

#### Frontière $H^+/H_2$ :

Demi-équation :



Nernst :

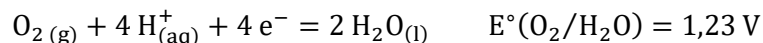
$$E = \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2 P^\circ}{(C^\circ)^2 P_{H_2}} \right) = -0,06 \text{ pH} + 0,03 \log \left( \frac{P^\circ}{P_{H_2}} \right)$$

Sur la frontière,  $P_{H_2} = 1$  bar. Donc :

$$\boxed{E = -0,06 \text{ pH}}$$

#### Frontière $O_2/H_2O$ :

Demi-équation :



Nernst :

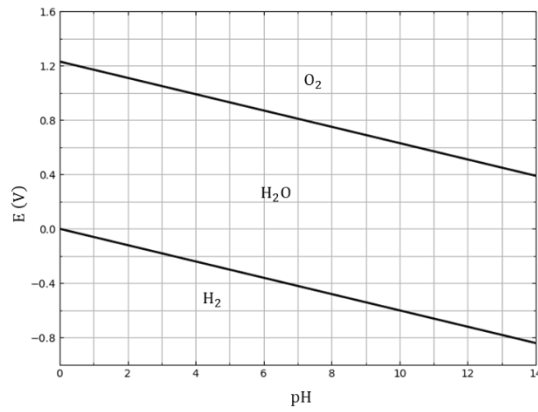
$$E = \frac{E^\circ(O_2/H_2O)}{=1,23 \text{ V}} + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \left( \frac{[H^+]}{C^\circ} \right)^4 \right) = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

Sur la frontière,  $P_{O_2} = 1$  bar. Donc :

$$\boxed{E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}}$$

### II.2 - Diagramme

On obtient alors le diagramme de l'eau.



On peut donc diviser l'espace en trois domaines :

- le domaine de prédominance de l'eau : l'eau est stable, elle n'est ni oxydée, ni réduite ;
- le domaine de prédominance de O<sub>2</sub> : l'eau est oxydée en dioxygène ;
- le domaine de prédominance de H<sub>2</sub> : l'eau est réduite en dihydrogène.

### III - Diagramme du fer

#### III.1 - Diagramme

On considère le fer sous ses formes : Fe<sub>(s)</sub>, Fe<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup>, Fe<sub>(aq)</sub><sup>3+</sup>, Fe(OH)<sub>2(s)</sub> et Fe(OH)<sub>3(s)</sub>.

Convention de tracé : une concentration totale des espèces dissoutes égale à C<sub>tr</sub> = 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> avec égalité aux frontières.

Données :

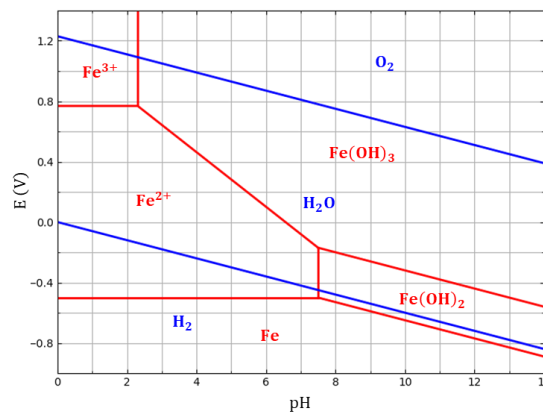
$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$$

$$\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \text{p}K_{s3} = 37$$

$$\text{p}H_2 = 7,5$$

On donne le diagramme suivant :



#### III.2 - Attribution des espèces

Question : attribuer un domaine à chaque espèce.

Rappels :

- À E fixé, plus le pH est grand, plus l'espèce est basique.
- À pH fixé, plus E est grand, plus le d<sub>o</sub> de l'espèce prédominante est grand.

Déterminons le degré d'oxydation du fer dans les différentes espèces.

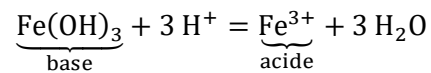
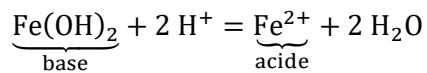
Espèce	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>
d <sub>o</sub> (Fe)	0	+II	+III	+II	+III

Les espèces avec le même d<sub>o</sub> appartiennent un couple acido-basique. Déterminons l'acide et la base.

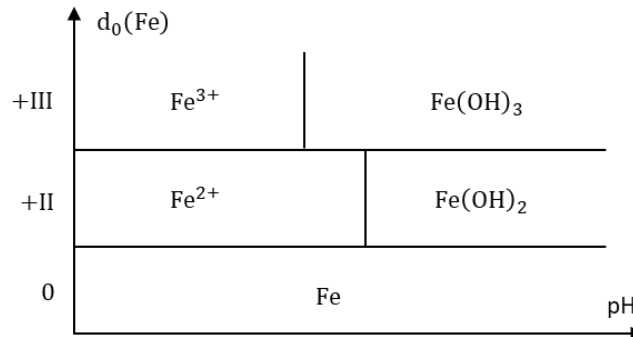
### Méthode :

Trouver une réaction du type : « Base + H<sup>+</sup> = Acide »

### Application :



On peut construire le **diagramme simplifié** (*do* en fonction du pH) du fer :



Ce qui permet de compléter le diagramme réel.

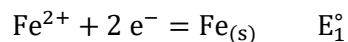
**TRES IMPORTANT !** Les domaines d'un diagramme E-pH sont des domaines d'existence des solides et des domaines de prédominance des précipités (qui existent tout le temps en solution).

## III.3 - Étude du diagramme

### a) Détermination d'un potentiel de frontière

Question : déterminer le potentiel de frontière entre Fe<sup>2+</sup> et Fe<sub>(s)</sub>.

Demi-équation électronique :



Sur la frontière, [Fe<sup>2+</sup>] = C<sub>tr</sub>.

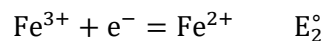
Nernst :

$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{C_{\text{tr}}}{C^\circ} \right) = -0,44 - 0,06 = \boxed{-0,50 \text{ V}}$$

Résultat cohérent avec le diagramme.

Question : déterminer le potentiel de frontière entre Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>.

Demi-équation électronique :



Sur la frontière, [Fe<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>2+</sup>] = C<sub>tr</sub>/2.

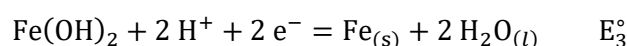
Nernst :

$$E = E_2^\circ + 0,06 \log \left( \frac{C_{\text{tr}}/2}{C_{\text{tr}}/2} \right) = \boxed{0,77 \text{ V}}$$

### b) Détermination d'un potentiel standard

Question : déterminer le potentiel standard du couple Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe, noté E<sub>3</sub><sup>°</sup>.

Demi-équation électronique :



Nernst :

$$E = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{(C^\circ)^2} \right) = E_3^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

Coordonnées du point d'intersection entre  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  :

$$\text{pH} = 7,5 \quad \text{et} \quad E = -0,50 \text{ V}$$

On en déduit :

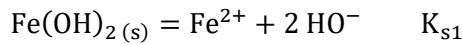
$$-0,50 = E_3^\circ - 0,06 \cdot 7,5 \Rightarrow \boxed{E_3^\circ = -0,05 \text{ V}}$$

### c) Détermination d'une constante d'équilibre

Question : déterminer le  $\text{p}K_s$  de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Remarque : la méthode de détermination d'un  $\text{p}K_a$  est similaire.

Réaction de dissolution de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  :



On se place sur la frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi,

- $\text{Fe}(\text{OH})_2$  est présent  $\Rightarrow$  on peut écrire la loi d'action de masse.
- $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tr}}$ .
- $\text{pH} = 7,5 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 7,5 = 6,5 \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-6,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

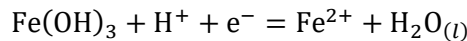
Loi d'action de masse :

$$K_{s1} = \frac{[\text{HO}^-]^2 [\text{Fe}^{2+}]}{(C^\circ)^3} = 10^{-13-2} = 10^{-15} \Rightarrow \boxed{\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 15}$$

### d) Détermination d'une pente de frontière

Question : déterminer la pente de la frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

Demi-équation électronique :



Nernst :

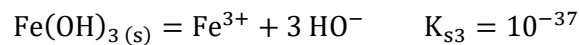
$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = \text{cte} - 0,06 \text{ pH}$$

Il s'agit d'une pente de  $-0,06$  unité de pH par volts (cohérent avec le schéma)

### e) Détermination du pH d'une frontière verticale

Question : déterminer le pH de la frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Réaction de dissolution de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  :



On se place sur la frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Ainsi,

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est présent  $\Rightarrow$  on peut écrire la loi d'action de masse.
- $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tr}}$ .

Loi d'action de masse :

$$K_{s3} = \frac{[\text{HO}^-]^3 [\text{Fe}^{3+}]}{(C^\circ)^3} \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-11,7} \Rightarrow \text{pOH} = 11,7 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2,3}$$

## III.4 - Stabilité en solution aqueuse

Pour savoir si deux espèces peuvent coexister, il faut superposer leur diagramme E-pH et regarder si elles ont une zone de prédominance commune.

Analysons la stabilité du fer en solution aqueuse.

#### Définitions et propriétés :

- On appelle **zone d'immunité** d'un métal le domaine où le métal se trouve au degré 0. Si la zone d'immunité d'un métal possède une zone commune avec l'eau, alors le métal est stable en solution aqueuse. Sinon, il s'oxyde.
- On appelle **zone de passivation** d'un métal le/les domaines où le métal est sous forme  $M_xO_y(OH)_z(s)$ . Dans ces zones, le métal s'entoure d'une couche solide protectrice. Si cette couche est imperméable à l'eau, on parle de **couche passivante**. L'eau ne peut alors pas pénétrer pour oxyder d'avantage le métal en profondeur : le métal est **passivé** (protégé de la corrosion).
- On appelle **zone de corrosion** d'un métal le/les domaines où le métal est entièrement dissout.

#### Application : cas du Fer

Le fer est instable dans l'eau : la zone d'immunité du fer n'a pas de zone commune avec l'eau. Il va entièrement s'oxyder. En milieu acide, le fer se dissout entièrement sous forme d'ions. En milieu basique, le fer s'oxyde sous forme d'hydroxydes de fer (la rouille).

Remarque : les couches d'hydroxyde de fer ne sont pas passivantes. Avec le temps, l'eau oxyde le fer en profondeur → un morceau de fer rouille sur tout son volume.

### III.5 - Aspect cinétique

Le diagramme E-pH donne des informations sur l'état d'équilibre. Il ne donne aucune information sur la **cinétique** des réactions.

Exemple : Le fer s'oxyde entièrement au contact de l'eau. Cependant, l'oxydation en profondeur d'un morceau de fer prend des années. Il faut que l'eau pénètre par diffusion dans la couche de rouille de surface + que la réaction d'oxydation se réalise.

## IV - Diagramme de l'iode

### IV.1 - Construction du diagramme

#### a) Conventions de tracé

On considère le l'iode sous ses formes :  $I_{2(aq)}$ ,  $I^-_{(aq)}$  et  $IO_3^-_{(aq)}$ .

Convention de tracé : sur une frontière, toute concentration vaut  $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :

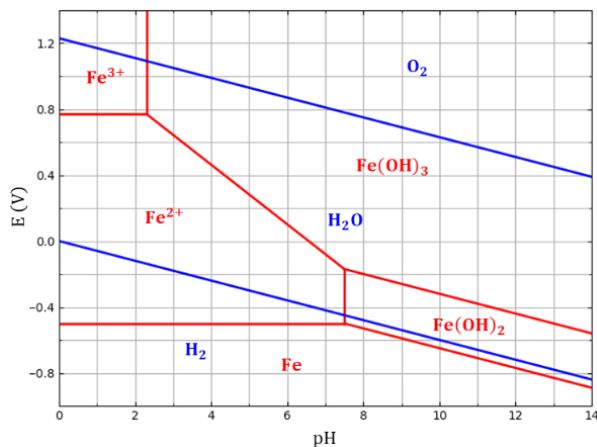
$$E^\circ(IO_3^-/I_2) = E_1^\circ = 1,20 \text{ V} \quad E^\circ(I_2/I^-) = E_2^\circ = 0,54 \text{ V}$$

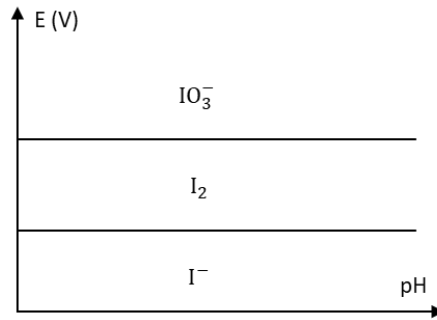
#### b) Diagramme simplifié

Degré d'oxydation de l'iode :

Espèce	$I^-$	$I_2$	$IO_3^-$
$d_0(I)$	-I	0	+V

Diagramme simplifié :

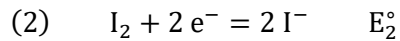




### c) Équation des frontières

#### Frontière entre $I_2$ et $I^-$

Demi-équation électronique :

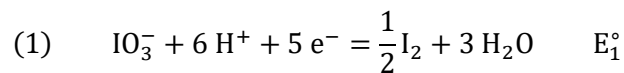


Sur la frontière :  $[I_2] = [I^-] = C_{tr}$ . Ainsi,

$$E = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[I_2] C^\circ}{[I^-]^2} \right) = \boxed{0,60 \text{ V}}$$

#### Frontière entre $IO_3^-$ et $I_2$

Demi-équation électronique :

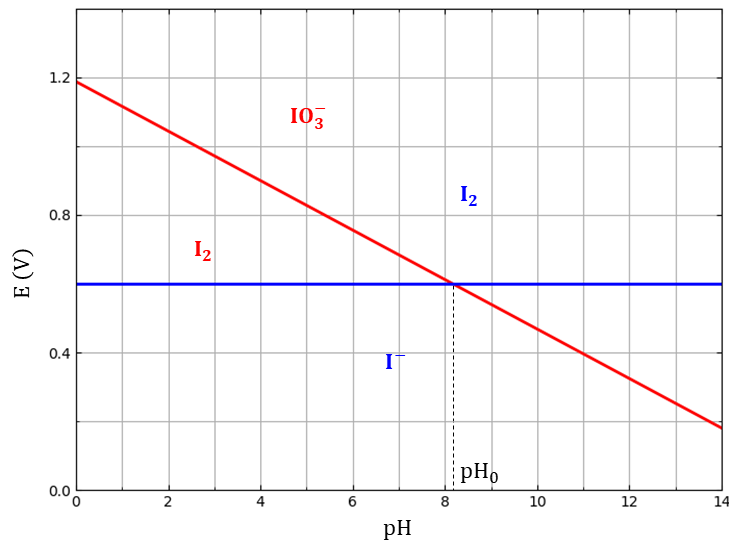


Sur la frontière :  $[IO_3^-] = [I_2] = C_{tr}$ . Ainsi,

$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[IO_3^-] [H^+]^6}{[I_2]^{0,5} (C^\circ)^{6,5}} \right) = \left( E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log(\sqrt{C_{tr}}) \right) - \frac{0,06 \times 6}{5} \text{pH} = \boxed{1,188 - 0,072 \text{pH}}$$

### Diagramme E-pH

On obtient donc le diagramme suivant.



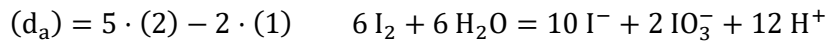
Les deux courbes se croisent en :

$$0,60 = 1,188 - 0,072 \text{pH}_0 \Rightarrow \boxed{\text{pH}_0 = 8,17}$$

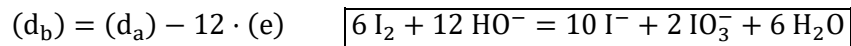
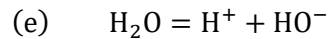
## IV.2 - Dismutation du diiode en milieu basique

On constate que pour  $\text{pH} > \text{pH}_0$ ,  $I_2$  n'a pas de zone de prédominance commune avec  $I_2$ . Le diiode se **dismute**.

Réaction de dismutation « en milieu acide » :

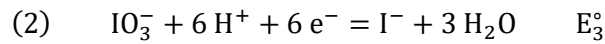


Réaction de dismutation « en milieu basique » :



Il faut corriger le diagramme E-pH. Déterminons la frontière entre  $IO_3^-$  et  $I^-$ .

Demi-équation électronique :

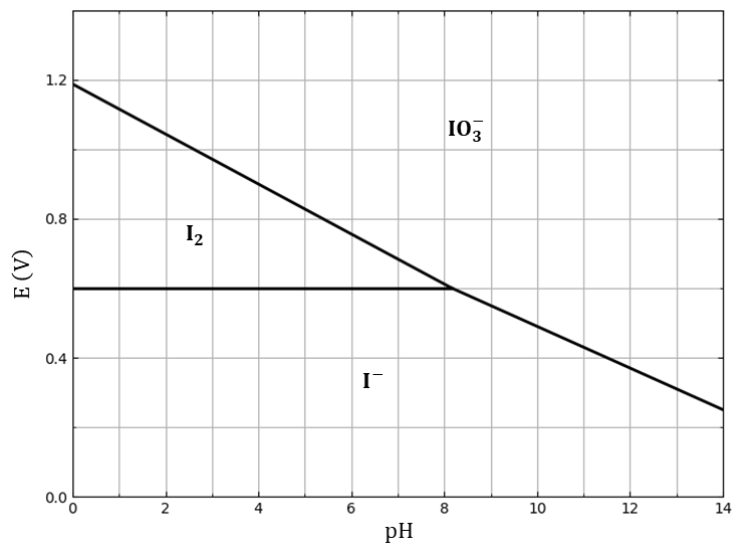


Sur la frontière :  $[IO_3^-] = [I^-] = C_{tr}$ . Ainsi,

$$E = E_3^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[IO_3^-]}{[I^-]} \cdot \frac{[H^+]^6}{(C^\circ)^6} \right) = \boxed{E_3^\circ - 0,06 \text{ pH}}$$

On peut déterminer  $E_3^\circ$  par continuité des courbes en  $\text{pH} = \text{pH}_0$ .

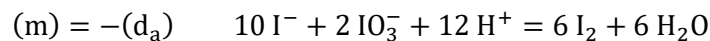
### Diagramme réel de l'iode



### IV.3 - Médiamutation en milieu acide

Soit un mélange de  $IO_3^-$  et  $I^-$  en milieu basique. On ajoute des ions  $H^+$  pour passer en milieu acide. Alors,  $IO_3^-$  et  $I^-$  ne peuvent plus coexister, ils **médiamutent** pour former  $I_2$ .

La réaction de médiamutation est la réaction inverse de la réaction de dismutation.



Remarque :

Un phénomène de dismutation / médiamutation apparaît dès lors qu'un diagramme E-pH possède **un point où se rencontrent 3 espèces de do différent** (→ donc pas de frontière verticale).