

Transformations
en solution
aqueuse

L'oxydoréduction, partie 3

Chapitre 1

III - Diagrammes de prédominance et d'existence

Pour commencer, un petit rappel...

La notion de diagramme de prédominance vous a déjà été introduite dans le domaine de l'acido-basicité.

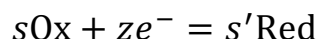
Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, dont le $\text{p}K_a$ vaut 9,2 :

Rappeler la signification de ce diagramme.

On cherche à tracer le même type de diagramme pour les couples Ox/Red.

Pour cela, **le paramètre que l'on utilise est le potentiel d'électrode E** , car c'est lui qui est directement lié aux proportions d'oxydants et de réducteurs à l'équilibre dans la solution.

Pour présenter les concepts, on considère dans les paragraphes 1 et 2 un couple Ox/Red de demi-équation électronique :



Note : si la réaction contient d'autres espèces (H^+ , HO^- , ...) les résultats qui vont suivre seront similaires à condition de « fixer » une valeur particulière aux activités de ces espèces.

III.1 Cas où Ox et Red sont des espèces dissoutes (solutés) : diagramme avec frontière de prédominance

Soit une solution à l'équilibre contenant ces espèces, écrire l'expression du potentiel de solution E :

$E =$

a) Cas le plus fréquent : $s = s'$ dans la demi-équation électronique

Exemple : couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E^\circ = +0,77 \text{ V}$

Demi-équation :

Méthode générale pour tracer un diagramme de
stabilité d'un couple :

Application :

1) **choisir le paramètre d'état** (E pour les couples Ox/Red, pH pour les couples A/B...) et tracer l'axe (vertical pour E)

2) **faire l'allure générale du diagramme** (Ox plus stable aux E élevés, Red aux E bas, et frontière entre les deux)

3) **donner la nature de la frontière** : ici, frontière de prédominance car Ox et Red sont des solutés (on compare leurs **concentrations**).

4) **exprimer la loi d'équilibre du couple concerné** et y **appliquer les conditions de frontière** : en déduire la **valeur** du paramètre à la frontière (E_{fr})

Que vaut le potentiel si $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10$?..

Retenir : $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Fe}^{2+}]$ ne sont en concentration voisines que pour un potentiel E au voisinage de la frontière (+/- dixième de volts...). Cette zone est appelée « zone tampon » du couple.

Sinon, l'une des deux espèces du couple est en concentration négligeable devant l'autre, seule l'espèce non négligeable est considérée comme « stable » à ce potentiel.

Application : repérer des espèces incompatibles en accolant des diagrammes.

Exemple : que se passe-t-il si on introduit en solution des ions Fe^{2+} et des ions Ce^{4+} ?

Rappel : $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1,74 \text{ V}$

b) Si $s \neq s'$?

Exemple : tracer le diagramme de stabilité du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ ($E^\circ = 0,91 \text{ V}$)

Problème : dans ce cas, la frontière dépend du **choix d'une valeur** de concentration !

On va faire appel à la notion de « **concentration de tracé** » pour pouvoir positionner la frontière. Il faudra également choisir une « convention de frontière de prédominance ».

Ces notions seront précisées lors de l'étude d'un exemple (voir plus loin).

Quoi qu'il en soit, à moins de prendre des valeurs « exotiques » de concentrations, le terme d'écart de la loi de Nernst n'est en général que d'un ou deux dixièmes de volts...

On peut donc dire, même dans ce cas, qu'on trouvera $E_{fr} \approx E^\circ$.

Conclusion du paragraphe 1 :

Pour un couple Ox/Red tel que $s = s'$, la frontière de prédominance est le potentiel standard : $E_{fr} = E^\circ$

Pour un couple Ox/Red tel que $s \neq s'$, la valeur de la frontière de prédominance dépend d'une valeur de concentration de tracé choisie et du choix d'une convention de frontière.

Cependant, on trouve en général : $E_{fr} \approx E^\circ$.

III.2 Couple Ox/Red où Ox et/ou Red est un corps pur condensé : diagramme avec frontière d'existence

Exemple : Ag^+/Ag ($E^\circ = +0,80 \text{ V}$)

Demi-équation électronique :

Appliquer la méthode vue dans le paragraphe précédent pour tracer le diagramme...

Méthode générale pour tracer un diagramme de stabilité d'un couple :

Application :

1) **choisir le paramètre d'état** et tracer l'axe

2) **faire l'allure générale du diagramme** (Ox plus stable aux E élevés, Red aux E bas, et frontière entre les deux)

3) **donner la nature de la frontière** : ici, frontière **d'existence** car Ag est un corps condensé pur... ce n'est pas un soluté, il n'a pas de « concentration » !

4) **Exprimer la loi d'équilibre du couple concerné** et y **appliquer les conditions de frontière** : en déduire la **valeur** du paramètre à la frontière (E_{fr})

Il est nécessaire de recourir à la notion de **concentration de tracé**.

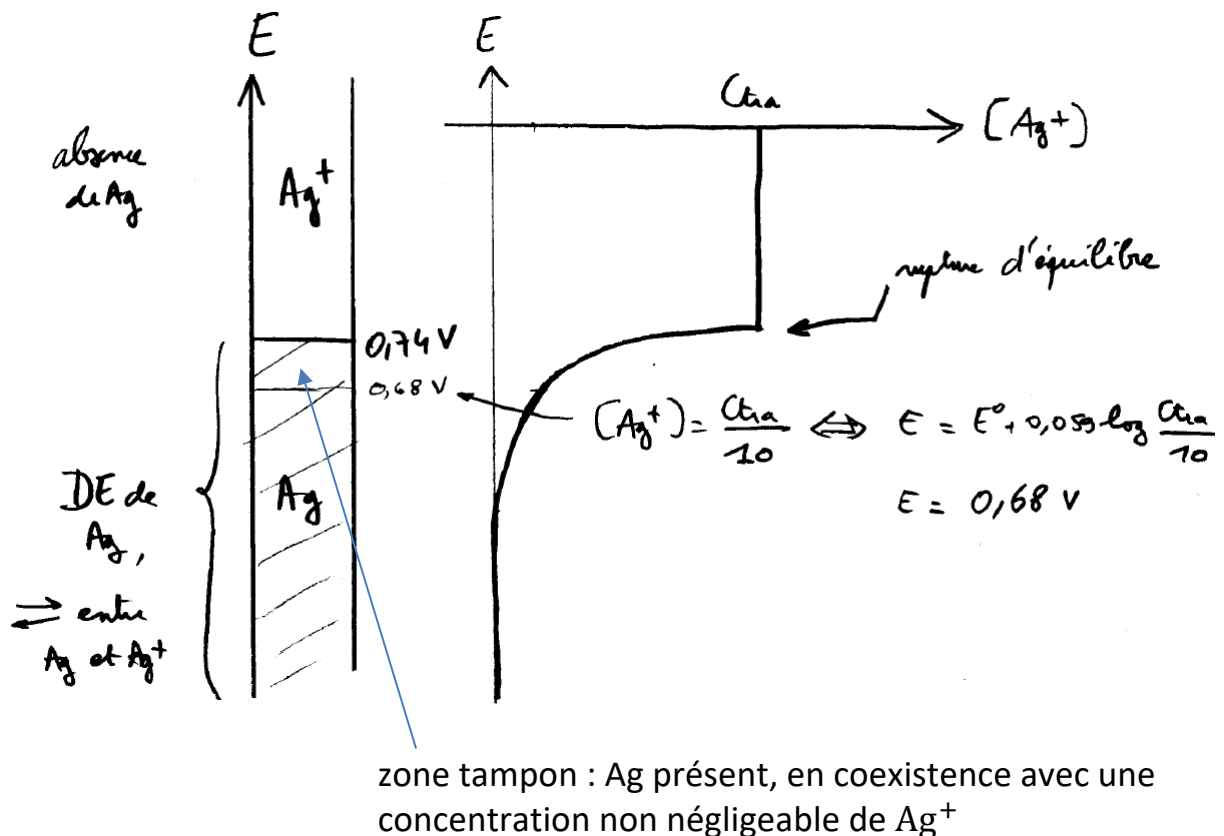
La concentration de tracé est une valeur que l'on choisit pour tracer le diagramme (la position de certaines frontières en dépend) et qui représente **la concentration en élément argent dissous** (ici en ions Ag^+) **lorsque le solide Ag est absent**.

On **choisit** par exemple : $C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La frontière d'existence exprime la limite pour laquelle le métal est présent :
pour $E > E_{fr}$, tout le métal est oxydé et a disparu, l'intégralité de l'argent est donc en solution : $[Ag^+] = C_{tra}$.

Le métal n'existe que pour $E < E_{fr}$, mais alors dans ce cas $[Ag^+] < C_{tra}$, puisqu'une partie de l'argent y est sous forme métallique.

En résumé :



III.3 Diagramme de stabilité d'un élément

On s'intéresse ici à un **élément chimique** (fer, cuivre, chlore...) que l'on peut trouver dans différentes espèces chimiques dissoutes dans une solution aqueuse ou au contact d'une solution aqueuse.

Par exemple, en milieu acide, on peut trouver l'élément fer :

- dans un morceau de métal pur, ou de la poudre de fer : constituant

$\text{Fe}_{(s)}$, n.o. = 0 ;

- dans l'ion dissous Fe^{2+} : constituant $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, n.o. = +II ;

- dans l'ion dissous Fe^{3+} : constituant $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, n.o. = +III.

L'objectif est de visualiser sur un diagramme en fonction du potentiel de solution E laquelle de ces espèces est la plus stable (c'est-à-dire *existe s'il s'agit de corps condensé pur ou prédomine s'il s'agit de soluté*).

On va donc réutiliser les méthodes vues aux deux paragraphes précédents (III.1 et 2) pour des couples isolés, et rassembler les résultats en un seul diagramme.

Ainsi, dans l'exemple du fer ci-dessus, on peut identifier différents couples Ox/Red :

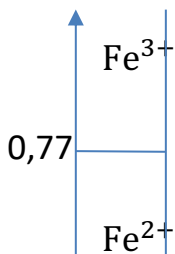
* Couple $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$: $E^\circ_1 = +0,77 \text{ V}$

Loi de Nernst : à l'équilibre, $E = E^\circ_1 + e^\circ \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

À la frontière de prédominance, $[\text{Fe}^{3+}]_{fr1} = [\text{Fe}^{2+}]_{fr1}$, donc $E_{fr1} = E^\circ_1 = +0,77 \text{ V}$

D'où le diagramme concernant ce couple seul :

E/V



* Couple $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$: $E^\circ_2 = -0,44 \text{ V}$

Loi de Nernst : à l'équilibre **en présence du métal**, $E = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$

À la frontière d'existence du métal, lorsque la dernière trace disparaît, la solution devient limpide. La concentration en fer dissous atteint alors sa valeur maximale appelée concentration de tracé.

Dans ce cas, il y a deux espèces dissoutes : Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Donc, en solution limpide, $C_{tra} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]$

N.B. La concentration de tracé est la **concentration totale en élément dissous lorsque la solution est limpide** (absence de tout corps condensé pur contenant cet élément).

D'après la valeur de E°_2 , on s'attend à trouver une valeur de E_{fr2} proche de $-0,44$ V, donc très loin du domaine de prédominance de Fe^{3+} .

Par conséquent, lorsque le métal Fe cesse d'exister, on peut considérer que quasiment tout le fer dissous est sous forme de Fe^{2+} .

D'où : $[Fe^{2+}]_{fr2} \approx C_{tra}$.

On en déduit le potentiel de la frontière d'existence du métal :

$$E_{fr2} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log C_{tra}$$

Si on choisit $C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour tracer le diagramme, on trouve : $E_{fr2} = -0,47$ V

D'où le diagramme complet :

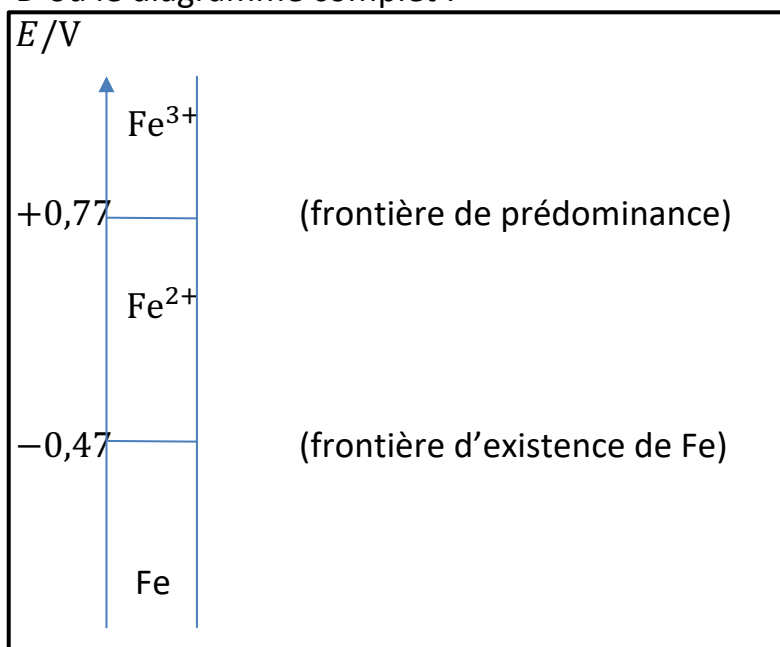
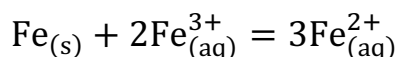


Diagramme de stabilité du fer en milieu acide pour $C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Ce diagramme met en évidence que $Fe_{(s)}$ et $Fe_{(aq)}^{3+}$ sont dans des **domaines disjoints**.

Ce sont donc des espèces incompatibles.

Si on verse une solution aqueuse contenant des ions Fe^{3+} sur du fer métallique, on peut prévoir qu'une **réaction de médiamutation quantitative** doit se produire, d'équation :



Deux situations sont alors possibles pour l'état final :

- **si le fer métallique (corps condensé pur) est réactif limitant**, alors il va disparaître totalement (**rupture d'équilibre**). L'état final contiendra alors les ions Fe^{2+} produits par la médiamutation, ainsi que les ions Fe^{3+} en excès. On peut donc prévoir un potentiel de solution voisin de $+0,77\text{ V}$ (supérieur, égal ou inférieur selon l'ion qui prédomine, faire le bilan de matière pour le savoir).

Ce potentiel est bien hors du domaine d'existence du fer métallique.

- **si c'est le soluté Fe^{3+} qui est réactif limitant**, alors l'état final sera un **état d'équilibre** pour la réaction de médiamutation, où $Q_{\text{éq}} = K^\circ$.

Comme du métal sera encore présent, en présence des ions Fe^{2+} créés par la médiamutation, on sait que le potentiel de solution sera légèrement inférieur à $-0,47\text{ V}$ (domaine d'existence de Fe).

À un tel potentiel, on est très loin du domaine de prédominance de Fe^{3+} , ce qui confirme que la concentration de cet ion sera infime (mais non nulle !).

Généralisation :

Soit un élément existant dans différentes espèces, par exemple trois, notées A, B, C.

On classe ces espèces par n.o. croissant dans un tableau :

espèce	n.o.
A	↑
B	
C	

Situation n°1 : $E_{fr1} > E_{fr2}$ (comme pour l'exemple du fer précédent)

Lorsqu'on calcule les frontières E_{fr1} du couple A/B et E_{fr2} du couple B/C, on peut trouver : $E_{fr1} > E_{fr2}$.

Le diagramme se présente alors ainsi :

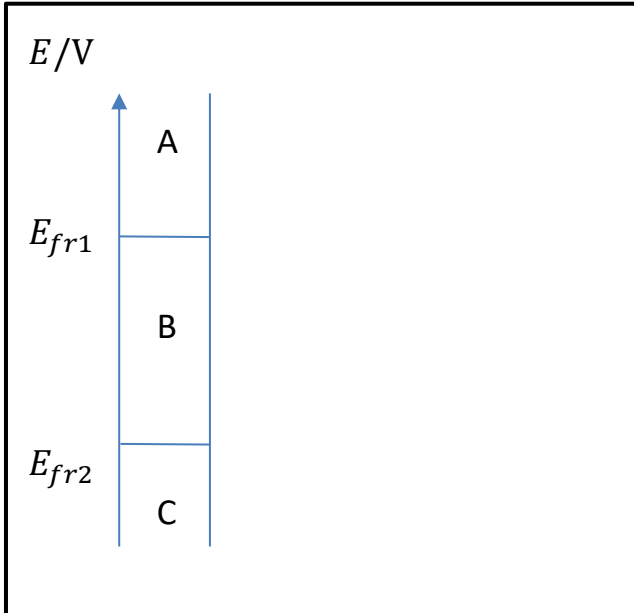


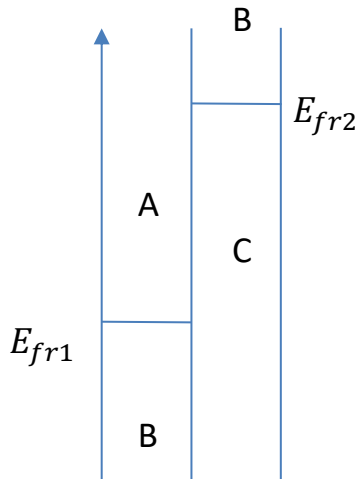
Diagramme de stabilité de l'élément pour $C_{tra} = \dots$

Dans une telle situation, on constate que A et C sont incompatibles et doivent donner lieu à une médiomutation quantitative.

Situation n°2 : $E_{fr1} < E_{fr2}$

Lorsqu'on calcule les frontières E_{fr1} du couple A/B et E_{fr2} du couple B/C, on peut aussi trouver des cas où : $E_{fr1} < E_{fr2}$.

Ainsi, si on traitait les couples A/B et B/C séparément, on trouverait :
E/V



Cette situation paradoxale révèle en réalité une chose : selon le couple considéré, B se trouve dans des domaines disjoints avec lui-même ! Ceci signifie que c'est une espèce instable, **il doit se dismuter de manière quantitative** (totale si c'est un corps condensé pur, quasi-totale si c'est un soluté) pour se transformer en A et C.

Par conséquent, il n'existe aucune valeur de potentiel où B est stable. Il ne doit pas figurer sur le diagramme de stabilité de l'élément, qui se présente donc ainsi :

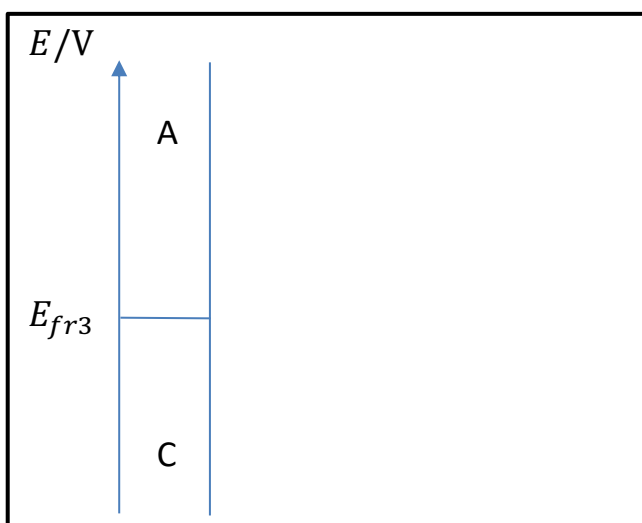


Diagramme de stabilité de l'élément pour $C_{tra} = \dots$

La frontière E_{fr3} se calcule de manière usuelle, selon qu'il s'agit d'une frontière d'existence ou de prédominance.

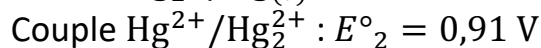
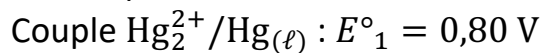
Étude d'exemples

- a) **Exemple 1 : Tracer le diagramme de stabilité du mercure en solution aqueuse, pour une concentration de tracé de $C_{tra} = 0,012 \text{ mol/L}$**

Données :

Au contact d'une solution aqueuse, on peut trouver le mercure sous forme de métal liquide pur $\text{Hg}_{(\ell)}$ et sous forme de deux solutés : les ions mercureux $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$ et les ions mercuriques $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$.

On donne les potentiels standard :



- a) recenser les espèces du mercure à placer dans le diagramme, les classer par n.o. croissant.
- b) tracer l'allure générale du diagramme
- c) déterminer la nature de chaque frontière ; exprimer la relation entre les concentrations des solutés $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et la concentration de tracé en l'absence du mercure. En déduire une définition de la concentration de tracé.
- d) expliquer ce qui se passe au fur et à mesure que le potentiel augmente, en commençant par un milieu très réducteur, que l'on enrichit peu à peu en oxydants... déterminer la valeur des potentiels des frontières, E_{fr1} et E_{fr2} .

En résumé :

La concentration de tracé est la **concentration totale en élément dissous** dans la solution lorsqu'il y a absence de tout corps condensé pur contenant cet élément.

La « convention de frontière de prédominance » est un choix arbitraire de définition. Il existe essentiellement deux conventions possibles :

- frontière à **égalité en espèces** : les concentrations des espèces Ox et Red sont égales à la frontière
- frontière à **égalité en atomes** : il y a autant d'atomes de chaque n.o. à la frontière.

Remarque : la convention « égalité en atomes » est la plus fréquemment utilisée.

b) Exemple 2 : Tracer le diagramme de stabilité du cuivre en solution aqueuse, pour une concentration de tracé de $C_{tra} = 0,010 \text{ mol/L}$

Données :

Au contact d'une solution aqueuse, on peut trouver le cuivre sous forme de métal pur $\text{Cu}_{(s)}$ et sous forme de deux solutés : les ions mercureux $\text{Cu}_{(aq)}^+$ et les ions mercuriques $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.

On donne les potentiels standard :

$$\text{Couple } \text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)} : E^\circ_1 = 0,52 \text{ V}$$

$$\text{Couple } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ : E^\circ_2 = 0,16 \text{ V}$$

c) Exemple 3 : Utilisation des digrammes précédents

1^{er} cas : dans 1 litre d'eau pure, on apporte 0,0040 mol d'ions Hg^{2+} et 0,0080 mol de mercure liquide.

Déterminer l'état final.

2^{ème} cas : dans 1 litre d'eau pure, on apporte 0,0080 mol d'ions Hg^{2+} et 0,0040 mol de mercure liquide.
Déterminer l'état final.

3^{ème} cas : dans 1 litre d'eau pure, on apporte 0,012 mol d'ions Hg^{2+} et 0,010 mol de cuivre en poudre.
Déterminer l'état final.