

Transformations
en solution
aqueuse

Diagrammes potentiel-pH

Chapitre 4

Remarques préliminaires :

- On notera souvent h l'activité du proton hydraté, modélisé indifféremment $H_{(aq)}^+$ ou $H_3O_{(aq)}^+$, et on se placera dans le cadre de l'approximation des solutions idéales infiniment diluées, soit :

$$h = \frac{[H_{(aq)}^+]}{c^\circ} = \frac{[H_3O_{(aq)}^+]}{c^\circ}$$

- On notera souvent ω l'activité de l'ion hydroxyde $HO_{(aq)}^-$, dans le même cadre, soit :

$$\omega = \frac{[HO_{(aq)}^-]}{c^\circ}$$

I - Lecture ou construction de diagrammes

I.1 Objectif et rappels

Un diagramme potentiel-pH d'un **élément** est une représentation des zones de stabilité des espèces de cet élément en solution aqueuse, en fonction du pH en abscisse et du potentiel de solution E en ordonnée.

On retrouve toutes les notions déjà introduites dans les diagrammes des chapitres précédents, à savoir :

- nature des frontières : frontière de **prédominance** entre deux solutés ;
frontière **d'existence** si au moins une espèce du couple est un corps condensé pur ;
- nécessité de définir pour le diagramme une **concentration de tracé**, qui est la **concentration totale de cet élément lorsqu'il est intégralement dissous** ;

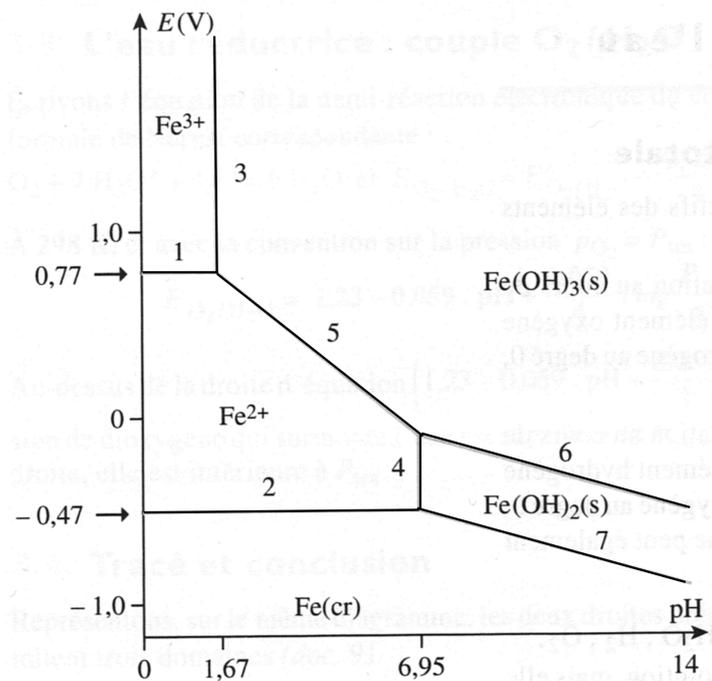
Si le diagramme est utilisé pour travailler dans une solution aqueuse courante du laboratoire, on choisit C_{tra} usuellement de l'ordre de 0,1 ou 0,01 mol/L. Si on travaille dans le domaine de la corrosion, les concentrations sont généralement prises plus faibles (10^{-6} mol/L), car il s'agit d'oxydation dans de grands volumes d'eau, ou des volumes renouvelés, si bien que la concentration en élément dissous reste généralement très faible.

- choix d'une convention pour les frontières de prédominance : « égalité en atomes » ou bien « égalité en espèces » (revoir la séance qui a été consacrée à ce sujet, lors du chapitre 1).

I.2 L'exemple du diagramme potentiel-pH du fer (document)

Objectifs principaux de cette partie :

- retrouver les équations théoriques des frontières, et notamment les « pentes » ;
- retrouver les valeurs des constantes thermodynamiques des différents couples (E° , K_a , K_s) à partir du diagramme.



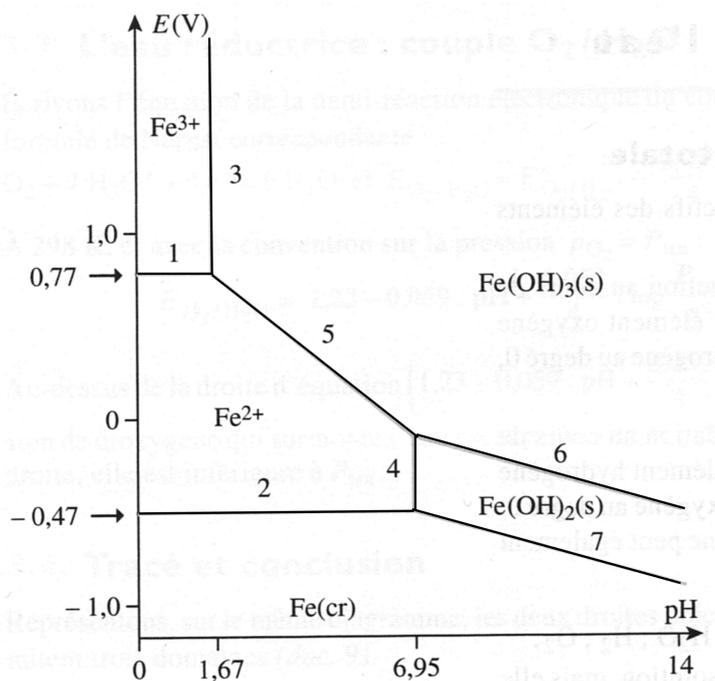
Concentration de tracé : $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Il est toujours conseillé de commencer par recenser toutes les espèces à considérer et de les placer dans un **tableau « organisationnel »**.

On détermine pour cela tout d'abord les nombres d'oxydation de toutes les espèces et on place les espèces par n.o. croissant dans chaque ligne... et lorsqu'il y a plusieurs espèces de même n.o. dans une ligne, on les organise dans l'ordre de stabilité par pH croissant de gauche à droite...

Pour chacune des frontières (numérotées de 1 à 7), déterminer :

- s'il s'agit d'une frontière d'existence ou de prédominance
- quelle est la nature du couple mis en jeu : est-ce un couple d'oxydoréduction ? Sinon, de quel type de couple s'agit-il, quelle constante thermodynamique lui sera associée ?..



Concentration de tracé : $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Les frontières verticales

Frontière n°3

Établir l'équation de la frontière :

Remarque : L'approximation $[\text{Fe}^{3+}] \approx C_{tra}$ n'est pas valable quand on s'approche trop de la frontière 1. Que vaut $[\text{Fe}^{3+}]$ au niveau de la frontière 1 ?

Quelle influence cela a-t-il sur la valeur de pH_{fr3} ?

Pour simplifier les diagrammes, on convient généralement de négliger cet effet et de prolonger la frontière 3 verticalement jusqu'à la frontière 1.

Déduire du graphique la valeur de K_{s1} :

Frontière n°4

On procède de même...

Équation de la frontière :

Valeur de K_{s2} :

À retenir :

Une frontière verticale correspond à un couple entre espèces de n.o. identiques (ce n'est pas un couple Ox/Red), échangeant la particule H^+ ou la particule HO^- (couple acide-base ou de précipitation avec l'anion HO^-).

Les frontières horizontales

Frontière n°1

Établir l'équation de la frontière :

Déduire du graphique la valeur de E°_1

Frontière n°2

Établir l'équation de la frontière :

Déduire du graphique la valeur de E°_2

À retenir :

Une frontière horizontale correspond à un couple Ox/Red ne faisant apparaître ni H^+ ni HO^- dans sa demi-équation électronique.

Les frontières obliques (= ni horizontales, ni verticales)

Ici, l'équation de la frontière est de la forme $E_{fr} = a \times pH + b$, avec $a \neq 0$. Elle découle donc d'une loi de Nernst (c'est un couple Ox/Red), dans laquelle la concentration de H^+ intervient... D'où :

À retenir :

Une frontière oblique correspond à un couple Ox/Red où apparaît H^+ ou bien HO^- dans la demi-équation électronique.

Frontière n°5

Première méthode

Établir l'équation de la frontière directement à partir d'une demi-équation électronique du couple :

Deuxième méthode

Établir l'équation de la frontière à partir du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Avantage de cette méthode : on obtient une équation qui fait intervenir les grandeurs facilement accessibles dans les tables : E°_1 et K_{s1}

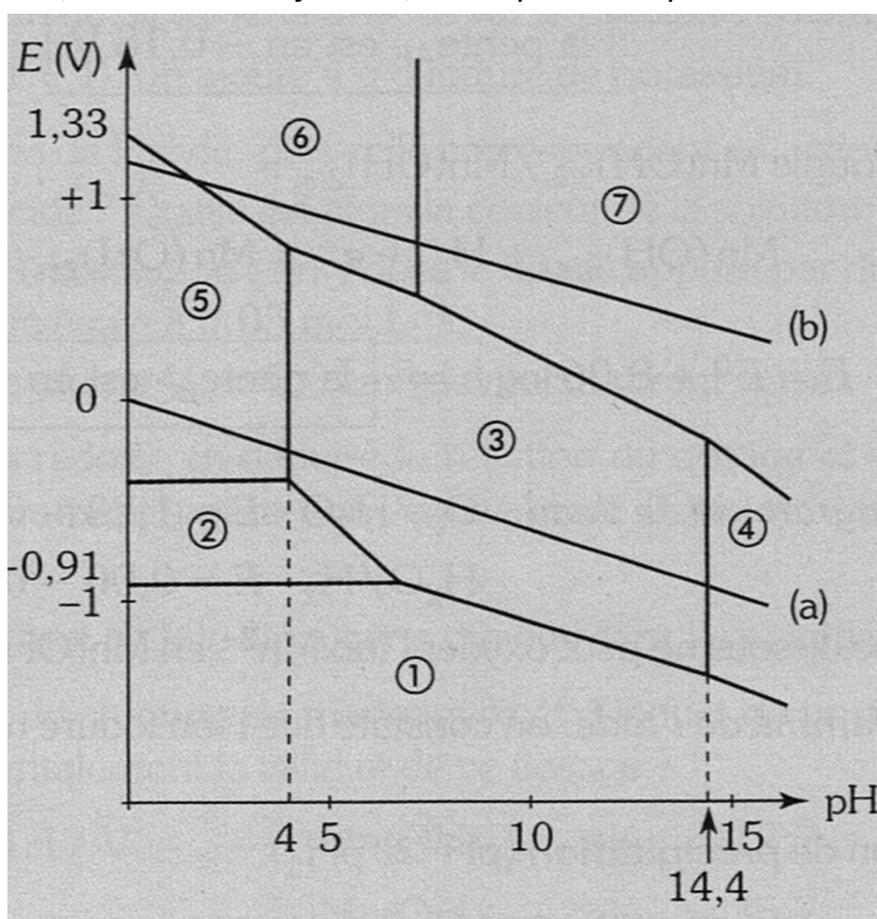
Frontière n°6

Établir l'équation de la frontière :

D'après les exemples rencontrés, de quoi dépend la valeur de la « pente » (coefficient directeur) d'une frontière oblique dans un diagramme potentiel-pH ?

I.3 Diagramme potentiel-pH du chrome, attribution des domaines (document)

Objectif principal de cette partie : attribuer les domaines. C'est-à-dire retrouver à quelle espèce, dans une liste fournie, correspond chaque domaine de stabilité.



Espèces du chrome à considérer :
 Solutés : Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 Solides : Cr , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Remarque : les droites (a) et (b) correspondent aux frontières de stabilité de l'eau. Ne pas prendre en considération pour l'instant... Nous y reviendrons dans le paragraphe II.

Méthode : commencer par déterminer les n.o. du chrome dans toutes les espèces proposées. Les placer dans un tableau organisationnel.

Pour des n.o. identiques, comment savoir quelle espèce est à gauche et quelle espèce est à droite ?.. Écrire l'équation d'échange de H^+ ou de HO^- et en déduire quelle espèce est le donneur et quelle espèce est l'accepteur !

À partir du tableau organisationnel, il est généralement très simple d'attribuer les domaines :

Les espèces de n.o. le plus élevé sont nécessairement « tout en haut » et celles de n.o. le plus bas « tout en bas ».

Entre les deux, on attribue les domaines en appliquant ce que l'on a dit précédemment sur le caractère vertical, horizontal, ou oblique des frontières !

Attention : il peut arriver que le nombre d'espèces données dans l'énoncé soit supérieur au nombre de domaines disponibles ! Cela signifie que certaines espèces ne figurent pas dans le diagramme car elles ne sont jamais les plus stables ! Nous avons déjà rencontré des situations de ce type, dans le cas d'espèces ayant tendance à la dismutation... (exemple de Cu^+ dans le chapitre 1... et dans le paragraphe suivant).

I.4 Diagramme du cuivre

Objectif principal de cette partie : tracer un diagramme complet !

Données

On dispose des données suivantes :

$$E^{\circ}_1 = +0,52 \text{ V pour le couple } \text{Cu}^+/\text{Cu}$$

$$E^{\circ}_2 = +0,16 \text{ V pour le couple } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$$

$$\text{p}K_{s1} = 30,0 \text{ pour le précipité } \text{Cu}_2\text{O}$$



$$\text{p}K_{s2} = 20,0 \text{ pour le précipité } \text{Cu}(\text{OH})_2$$

On doit également choisir une concentration de tracé. On prend, par exemple, $C_{tra} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tableau organisationnel

On organise les espèces par nombre d'oxydation croissant. Cu_2O est un donneur de HO^- et existera donc pour les pH les plus élevés par rapport à l'accepteur Cu^+ . De même pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$, à droite de Cu^{2+} . On obtient le tableau :

n.o.	↑		pH	→
+II	Cu ²⁺ / Cu(OH) ₂			
+I	Cu ⁺ / Cu ₂ O			
0	Cu			

Frontières en milieu acide

On commence par établir le diagramme en milieu acide, lorsque les précipités $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O sont absents. Ceci a *déjà été fait* dans le chapitre 1 sur les réactions d'oxydoréduction, où on a établi que le potentiel de la frontière de prédominance entre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ était inférieur à celui de la frontière d'existence de Cu face à Cu^+ . Par conséquent, Cu^+ est une espèce instable, qui se dismute quasi-totalement et ne peut pas figurer en présence de Cu^{2+} et Cu.

On détermine donc la **frontière d'existence de Cu face à l'ion Cu^{2+}** .

Pour la calculer, on utilise l'unicité du potentiel sur les deux couples ($\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$ et $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$). On trouve, à condition que le cuivre soit présent :

$$E = E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log \frac{[\text{Cu}^+]}{c^{\circ}} = E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

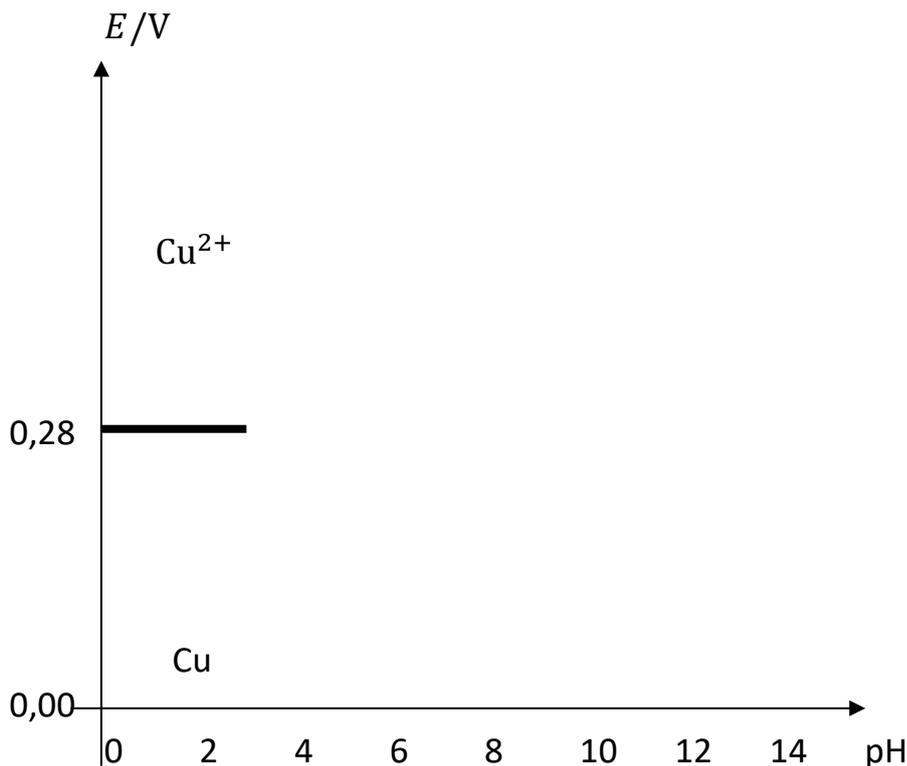
À la frontière d'existence de Cu, on a $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$ et $[\text{Cu}^+]$ négligeable ;
comme on ne connaît pas sa concentration, on l'élimine en ajoutant les deux
expressions ainsi :

$$2E_{fr1} = E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log \frac{C_{tra}}{c^{\circ}}$$

$$E_{fr1} = \frac{1}{2}E^{\circ}_1 + \frac{1}{2}E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^{\circ}} = \mathbf{0,28\text{ V}}$$

(autre méthode : on établit d'abord $E^{\circ}_3 = \frac{E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2}{2} = 0,34\text{ V}$ pour le couple
 Cu^{2+}/Cu , puis on lui applique la formule de Nernst en présence du cuivre et
avec $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$ ce qui redonne l'expression précédente).

On place la frontière que l'on vient d'établir :



Frontières en milieu basique

En milieu basique, il faut envisager la présence des précipités $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O , ainsi que du cuivre.

On ne sait pas a priori si le cuivre (I) sera stable, on va donc déterminer les deux frontières éventuelles

$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ pour voir comment elles se classent.

Couple $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$: on pourrait utiliser la formule de Nernst à partir de $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$, mais on ne dispose pas du potentiel standard associé à cette équation dans les données. Comme on désire calculer l'ordonnée à l'origine de la frontière et pas seulement la pente, il est donc plus judicieux d'utiliser la formule de Nernst sur le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Ces ions étant des solutés, ils sont présents partout, même à l'état de traces, on peut donc écrire :

$$E = E^\circ_2 + e^\circ \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

On exprime qu'on se trouve à la frontière $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (existence des deux solides) en écrivant que les produits de solubilité sont atteints simultanément,

soit $K_{s1} = \left(\frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ}\right)^2 \omega^2$ et $K_{s2} = \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}\right) \omega^2$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} E_{fr2} &= E^\circ_2 + e^\circ \log \left(\frac{K_{s2}}{\omega^2} \sqrt{\frac{\omega^2}{K_{s1}}} \right) = E^\circ_2 + e^\circ \log \frac{K_{s2}}{\omega \sqrt{K_{s1}}} \\ &= E^\circ_2 + e^\circ \log \frac{K_{s2} h}{K_e \sqrt{K_{s1}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{fr2} &= \left(E^\circ_2 - e^\circ \text{p}K_{s2} + \frac{1}{2} e^\circ \text{p}K_{s1} + e^\circ \text{p}K_e \right) - e^\circ \cdot \text{pH} \\ &= \mathbf{(0,70 \text{ V}) - (0,06 \text{ V})\text{pH}} \end{aligned}$$

Couple $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$: on pourrait utiliser la formule de Nernst à partir de $\text{Cu}_2\text{O} + 2e^- + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, mais on ne dispose pas du potentiel standard associé à cette équation dans les données. Comme on désire calculer l'ordonnée à l'origine de la frontière et pas seulement la pente, il est donc plus judicieux d'utiliser la formule de Nernst sur le couple Cu^+/Cu . En présence du cuivre, on peut écrire :

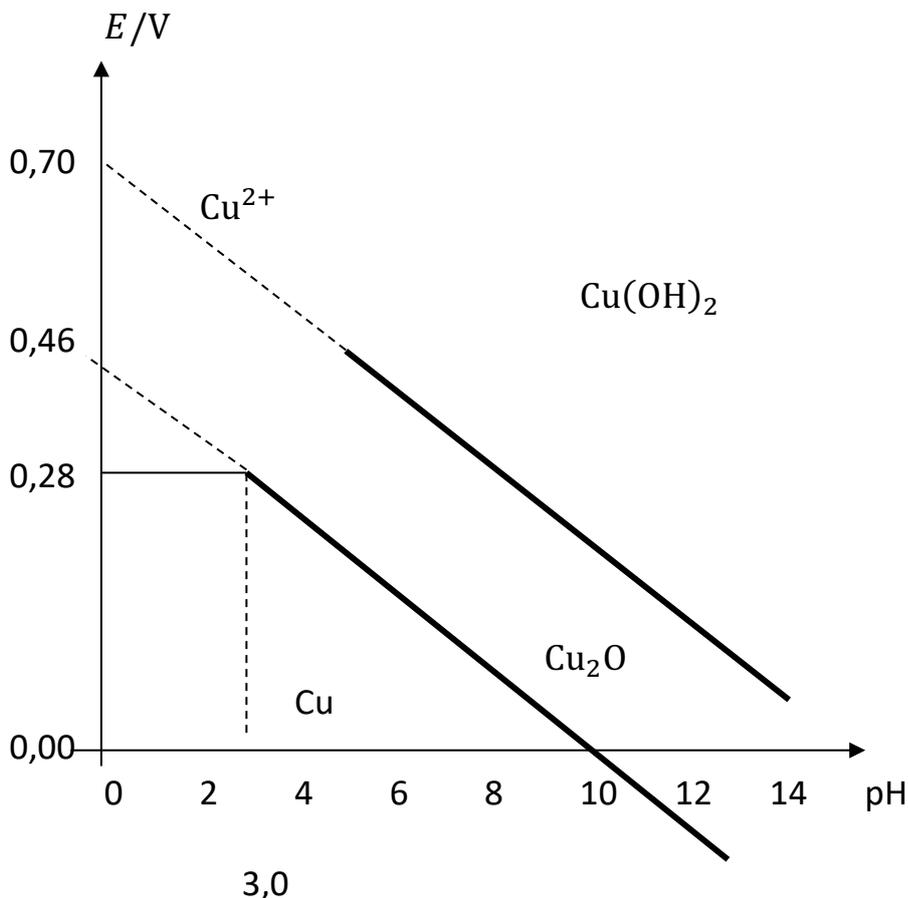
$$E = E^\circ_1 + e^\circ \log \frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ}$$

À la frontière $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, non seulement la formule précédente est applicable (présence de Cu), mais également le produit de solubilité de Cu_2O , soit $K_{s1} = \left(\frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ}\right)^2 \omega^2$, ce qui donne :

$$E_{fr3} = E^\circ_1 + e^\circ \log \sqrt{\frac{K_{s1}}{\omega^2}} = E^\circ_1 + e^\circ \log \frac{h\sqrt{K_{s1}}}{K_e}$$

$$E_{fr3} = \left(E^\circ_1 - \frac{1}{2}e^\circ pK_{s1} + e^\circ pK_e\right) - e^\circ \cdot \text{pH} = (0,46 \text{ V}) - (0,06 \text{ V})\text{pH}$$

On constate alors que les deux frontières sont parallèles, et qu'on a toujours $E_{fr3} < E_{fr2}$: Cu_2O possède donc bien un domaine de stabilité. Le degré d'oxydation (I) du cuivre est stable en milieu basique :



Notons que la frontière $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ coupe celle de Cu^{2+}/Cu à $\text{pH} = 3,0$. Pour trouver où s'arrête la droite E_{fr2} , il faut chercher la frontière d'existence de $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}^{2+}$ qui est une frontière de précipitation (frontière verticale).

Frontières de précipitation $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}^{2+}$

On exprime la présence du précipité par :

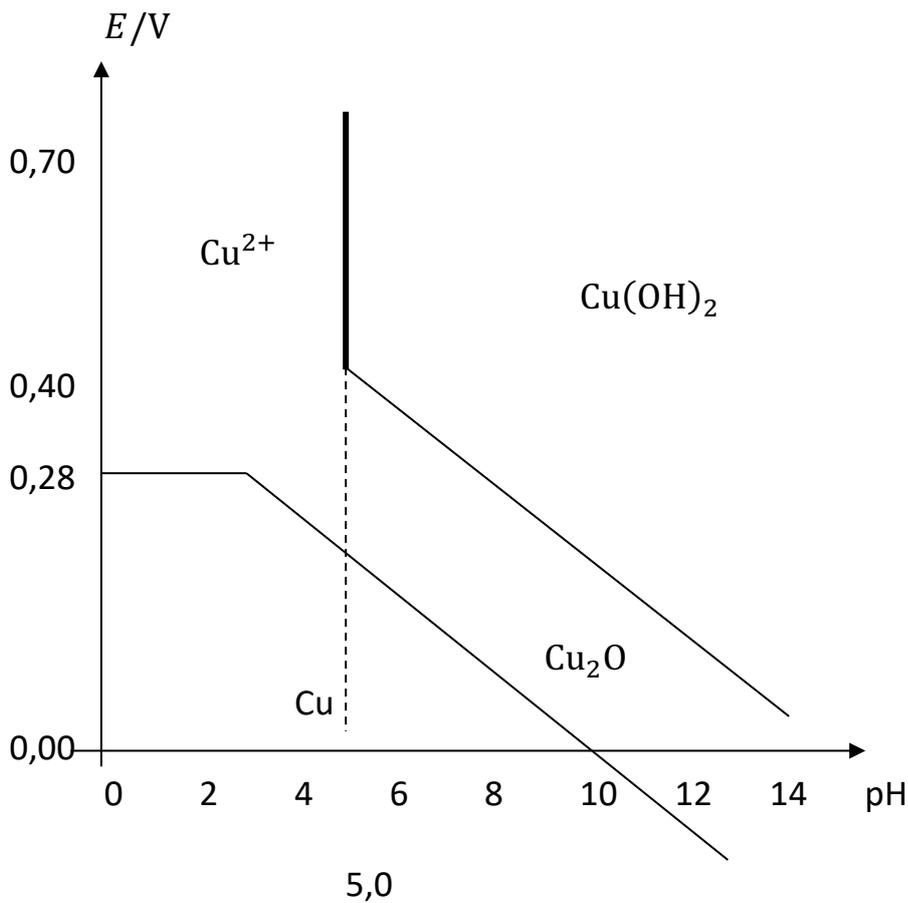
$$K_{s2} = \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) \omega^2$$

À la frontière d'existence, puisque $[\text{Cu}^+]$ est négligeable, on peut écrire $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$, et on obtient :

$$K_{s2} = \frac{C_{tra}}{c^\circ} \omega_{fr4}^2 = \frac{C_{tra} K_e^2}{c^\circ h_{fr4}^2}$$

$$h_{fr4} = K_e \sqrt{\frac{C_{tra}}{c^\circ K_{s2}}}$$

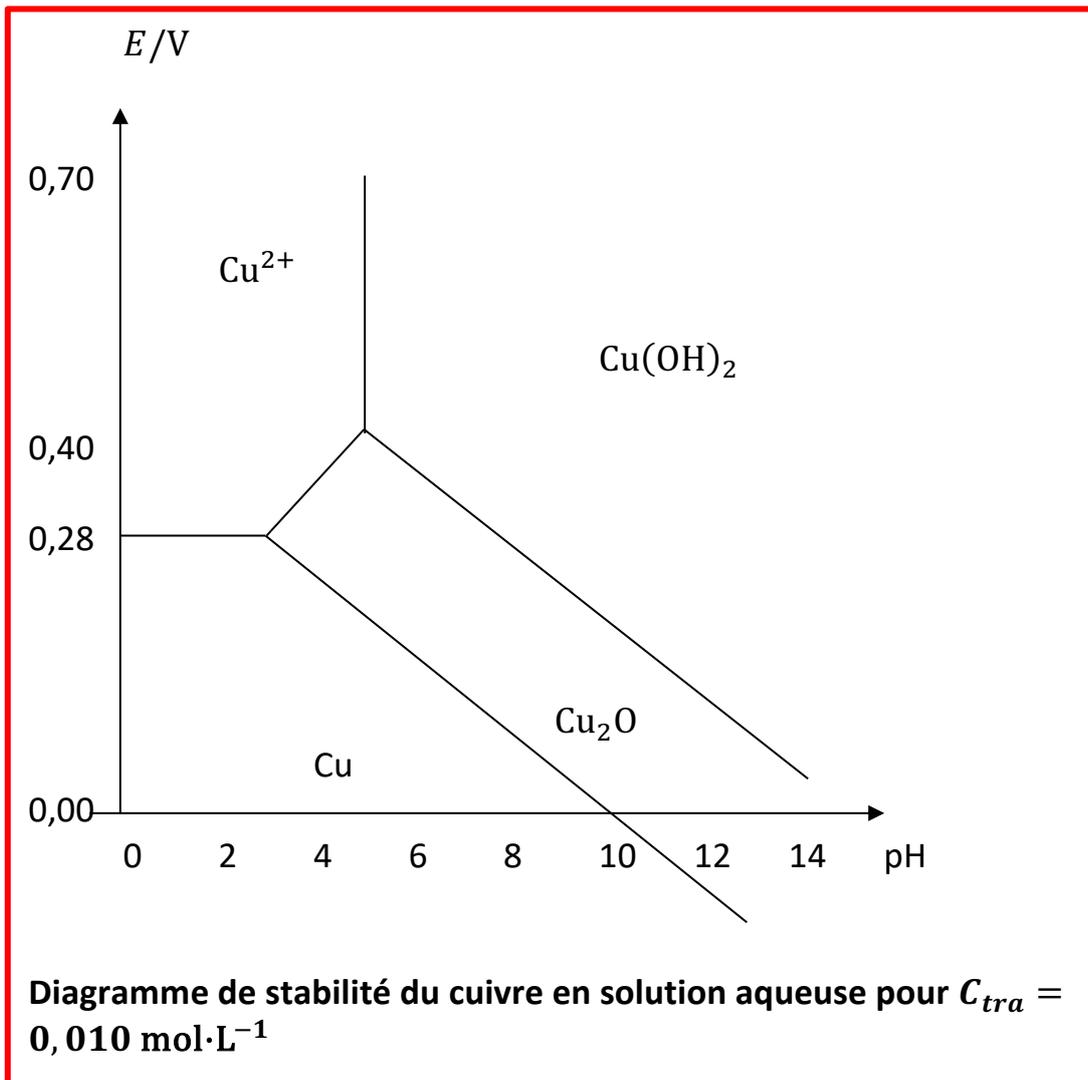
$$\text{pH}_{fr4} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_{s2} - \frac{1}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} = 5,0$$



Frontière $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$

On voit que pour terminer le diagramme, il reste à placer la frontière d'existence de Cu_2O face à l'ion Cu^{2+} . On peut le faire sans calcul en « raccordant » aux intersections précédentes.

En effet, à l'intersection des frontières 2/4 et 1/3, on a simultanément existence de Cu_2O et $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$, ce qui est la condition de la frontière 5. Le diagramme est donc :



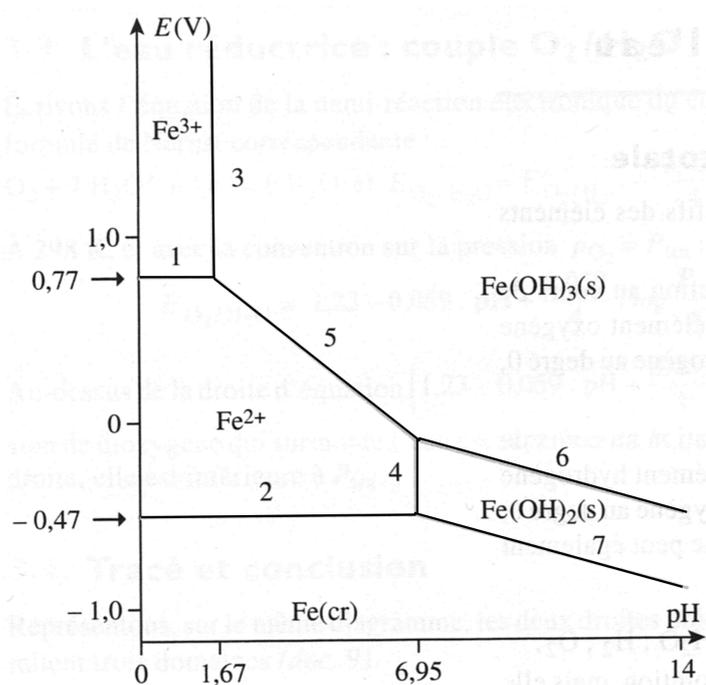
Remarque : on peut vérifier que la frontière $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ a bien une pente positive, en écrivant la formule de Nernst pour $2\text{Cu}^{2+} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$, valide en présence du précipité Cu_2O , soit $E = E^\circ_5 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2}$, soit à la frontière $E_{fr5} = E^\circ_5 + e^\circ \log \frac{C_{tra}}{[\text{H}^+]} = \left(E^\circ_5 + e^\circ \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} \right) + e^\circ \cdot \text{pH}$.

II - Prévisions de transformations à partir des diagrammes

II.1 Médiamutation et dismutation

Premier exemple :

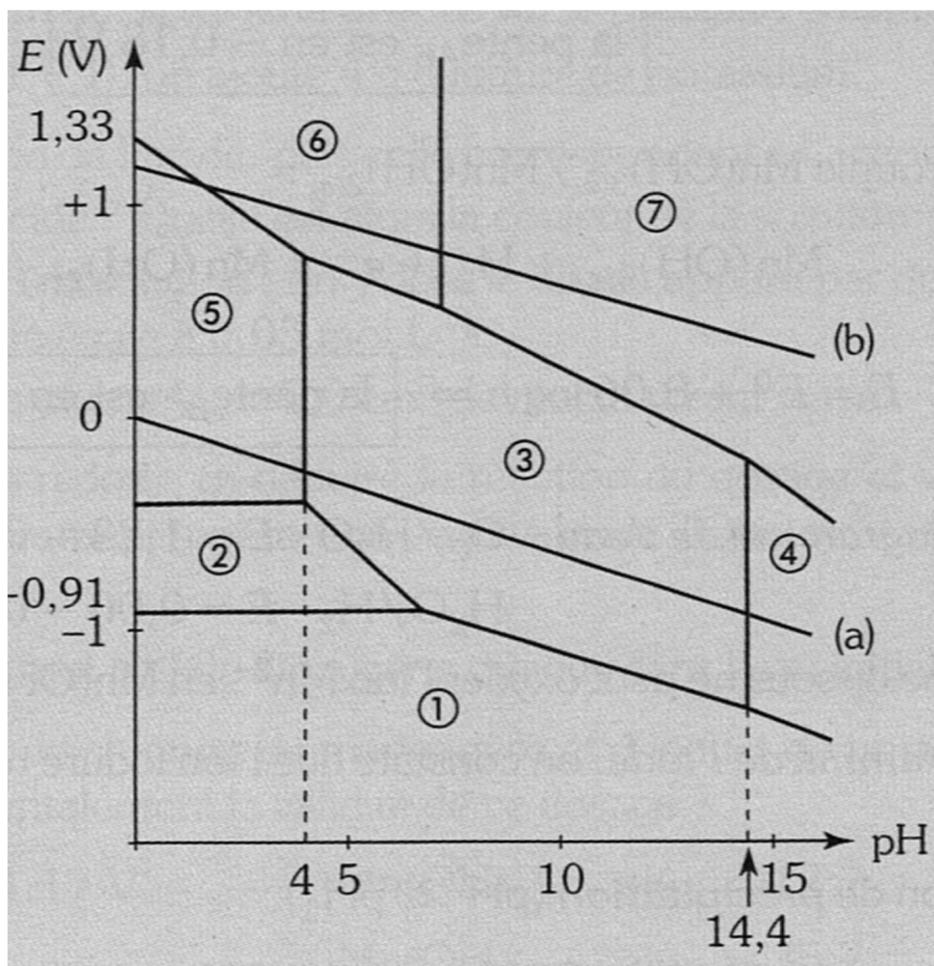
« Dans 1 litre d'une solution tampon à $\text{pH} = 10,0$, on introduit une spatule d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (0,10 mol) et une spatule de fer en poudre (0,10 mol). Décrire l'état final prévisible... »



Concentration de tracé : $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Deuxième exemple :

« Dans 1 litre d'une solution tampon à $\text{pH} = 3,0$ contenant du dichromate de potassium $\text{K}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ à la concentration $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on introduit une spatule de chrome en poudre ($0,50 \text{ mol}$). Décrire l'état final prévisible... »



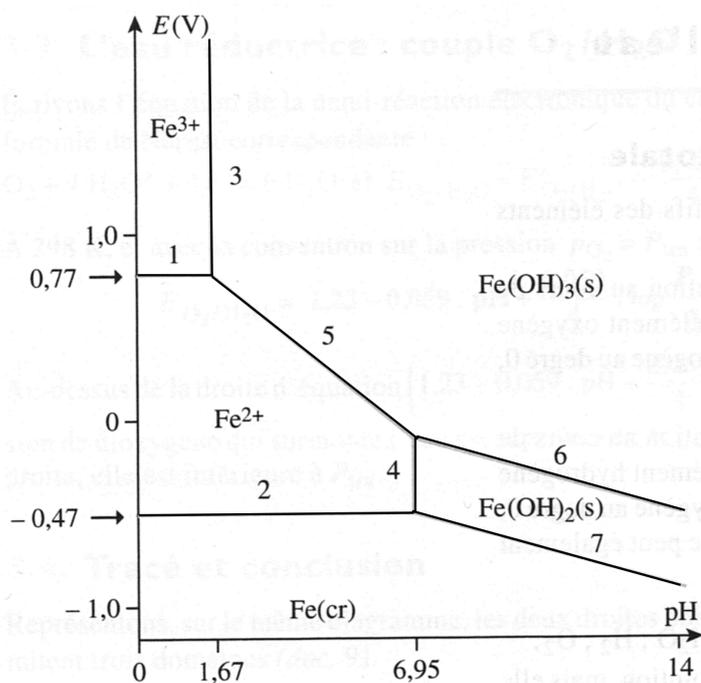
Espèces du chrome à considérer :

Solutés : Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Solides : Cr , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Troisième exemple :

« Décrire ce qu'il se passe et quel sera l'état final si on introduit 0,10 mol d'ions Fe^+ dans 1 litre d'une solution tampon a) à $\text{pH} = 4,0$; b) à $\text{pH} = 10,0$ »



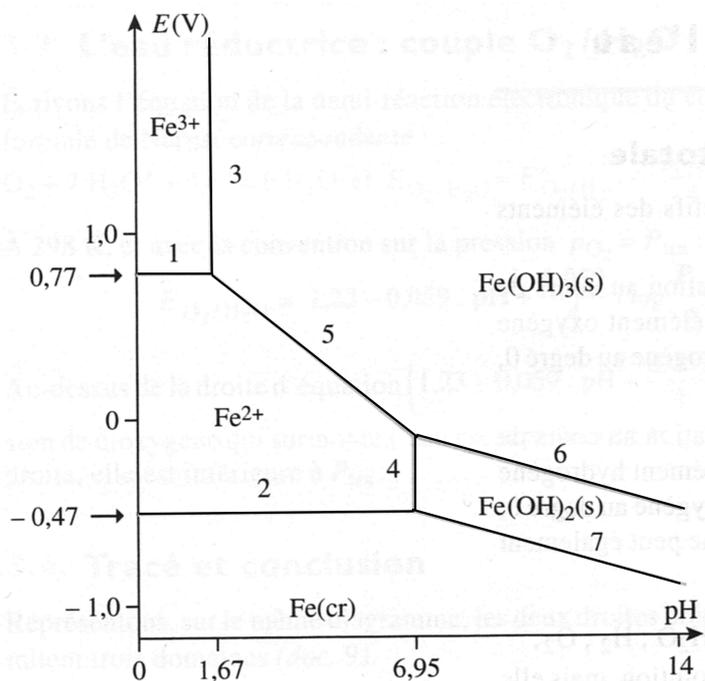
Concentration de tracé : $C_{tra} = 0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Quatrième exemple :

« Soit une solution limpide contenant du sulfate ferreux $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ à la concentration $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette solution contient également un peu d'ions Fe^{3+} (environ 1/100 ème de la concentration de Fe^{2+}).

Le pH de la solution est initialement voisin de 1. On ajoute progressivement de la soude dans cette solution.

« Décrire ce qu'il va se passer, écrire les équations, donner l'évolution du potentiel de la solution »



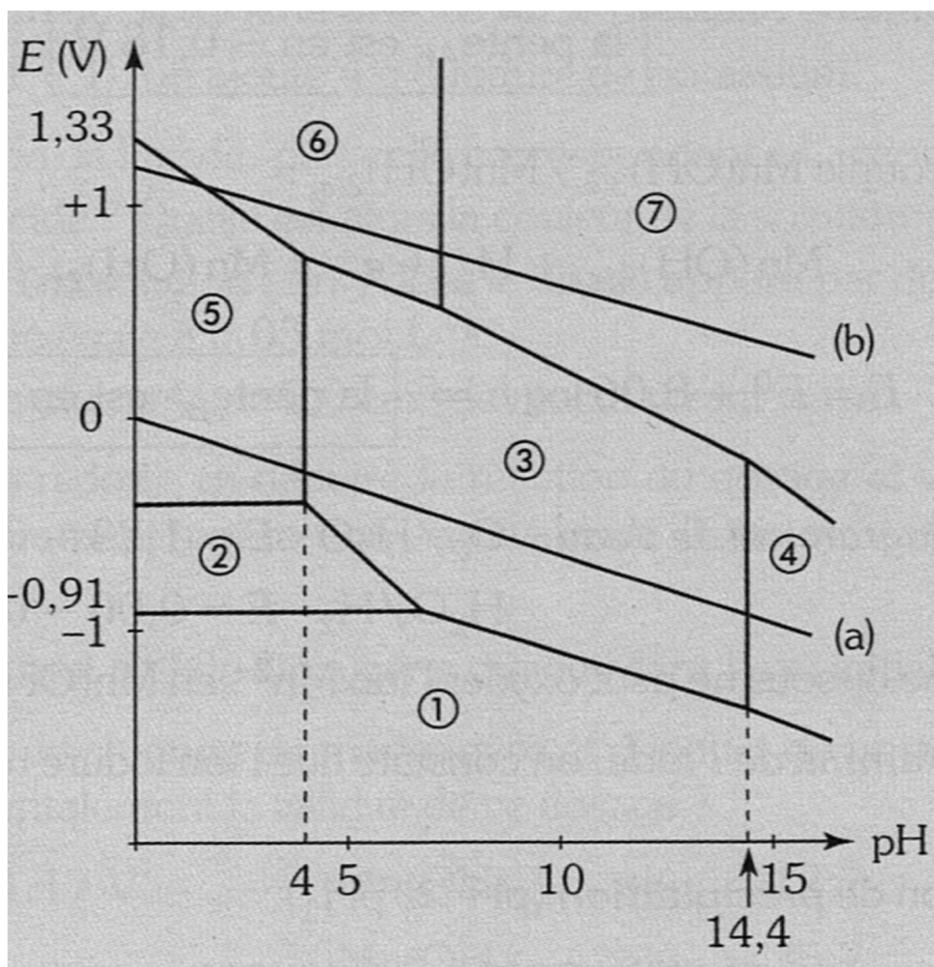
Concentration de tracé : $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Cinquième exemple :

« Soit une solution limpide contenant des ions Cr^{2+} à la concentration $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette solution contient également un peu d'ions Cr^{3+} (environ 1/100 ème de la concentration de Cr^{2+}).

Le pH de la solution est initialement voisin de 1. On ajoute progressivement de la soude dans cette solution.

Décrire ce qu'il va se passer, écrire les équations, donner l'évolution du potentiel de la solution »



Espèces du chrome à considérer :

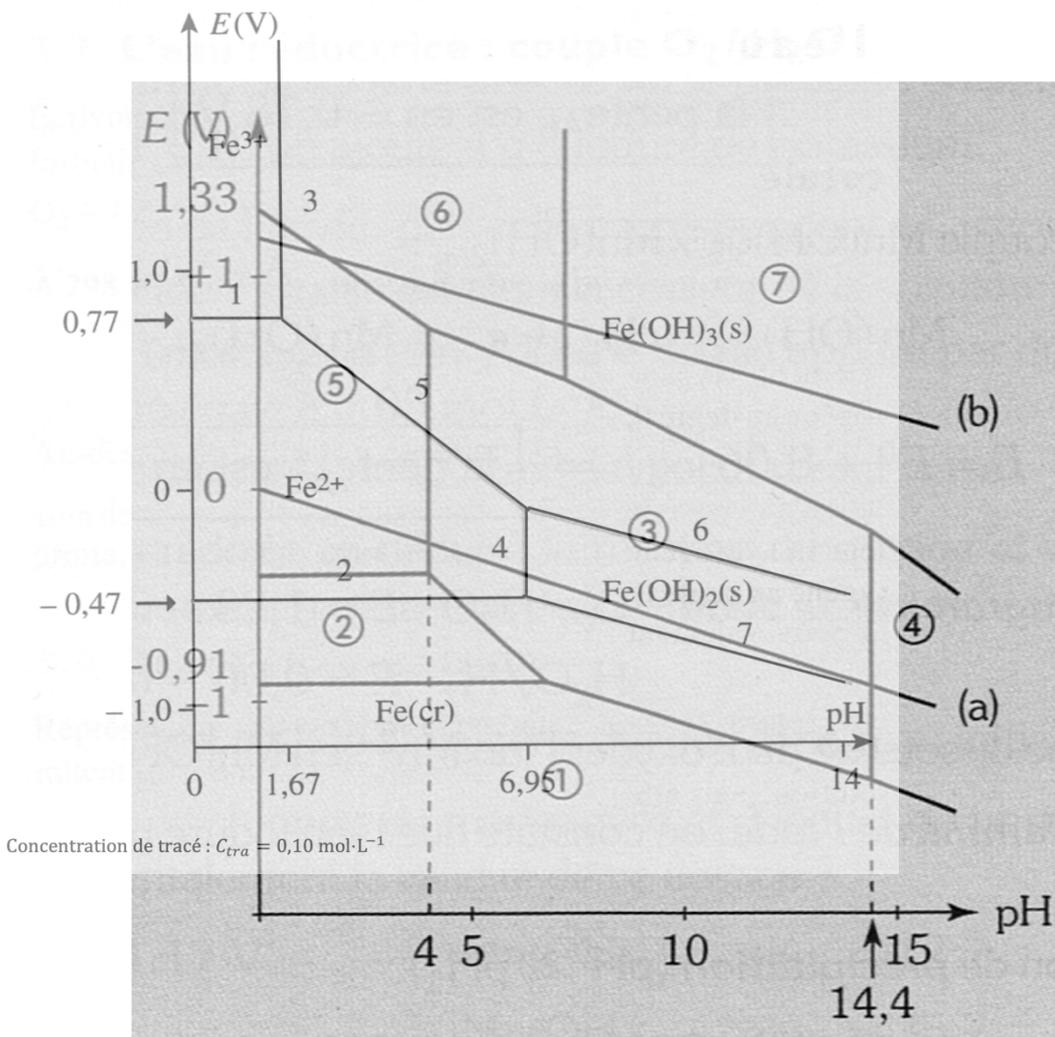
Solutés : Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Solides : Cr , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

II.2 Superposition de diagrammes

Sixième exemple :

« Dans 1 litre d'une solution tampon à $\text{pH} = 3,0$, on introduit des ions Fe^{2+} (0,10 mol) et des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0,10 mol). Décrire l'état final prévisible... »



Espèces du chrome à considérer :

Solutés : Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

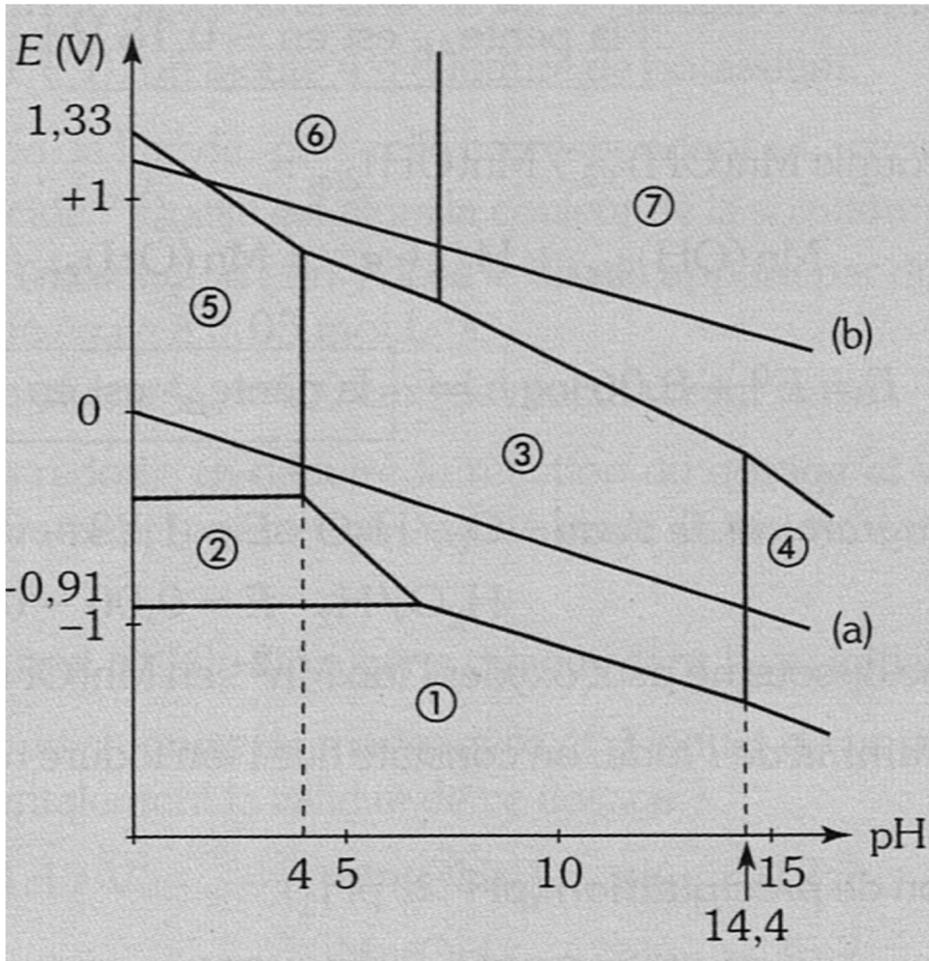
Solides : Cr , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

II.3 Diagramme potentiel-pH de l'eau

a) Tracé du diagramme

b) Application...

Suivant la valeur du pH, déterminer quelles espèces du chrome sont instables dans l'eau, et déterminer la réaction qui devrait se produire lorsque ces espèces se retrouvent dans l'eau...



Espèces du chrome à considérer :
 Solutés : Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 Solides : Cr , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

En réalité, les réactions que l'on a écrites ici ne se produisent pas !

Pour quelle raison ???

Toujours se rappeler :

Les diagrammes potentiel-pH permettent de faire des prévisions **thermodynamiques**. Ils ne donnent aucune information sur la **cinétique** des réactions que l'on prévoit.

En particulier, les réactions mettant en jeu les couples de l'eau sont souvent lentes : de nombreux métaux, certains oxydants (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide...) sont métastables en solution aqueuse.