



# Chapitre XXII : *Diagrammes E-pH et E-pL*

## Plan :

\*\*\*\*\*

<b>I- Conventions de tracé des diagrammes E-pH</b>	<b>3</b>
1- Présentation générale	3
3- Concentration totale ou de travail ou de tracé d'espèces dissoutes et pression de travail d'un gaz	4
4- Conventions de frontière pour deux espèces chimiques dissoutes dans l'eau	5
5- Convention de frontière entre un solide (ou un gaz) et une espèce en solution	8
<b>II- Construction de diagrammes E-pH</b>	<b>9</b>
1- Diagramme de prédominance	9
2- Construction du diagramme potentiel-pH de l'eau	10
3- Exemple de construction du diagramme potentiel-pH du fer	12
4- Exemple de construction du diagramme potentiel-pH du zinc	17
5- Exemple de construction du diagramme potentiel-pH cuivre	20
6- Diagramme E-pL	26
<b>III-Exploitation d'un diagramme E-pH</b>	<b>28</b>
1- Dismutation possible	28
2- Frontière commune ou non	29
3- Stabilité d'une espèce chimique dans l'eau ou dans l'eau aérée	29
4- Domaines d'immunité, de corrosion et de passivation	30

\*\*\*\*\*

## Chapitre XXII : Diagrammes $E$ - $pH$ et $E$ - $pL$

Nous avons détaillé, dans les différents chapitres de cours de chimie des solutions aqueuses, les notions de **diagramme de prédominance** pour deux espèces chimiques dissoutes dans l'eau ou d'**existence** pour un solide, voire de **stabilité** dans le cas de l'eau solvant lors de l'étude des réactions d'**oxydoréduction**.

Ces **diagramme de prédominance** ou d'**existence** ont été construits en fonction d'une seule variable, à savoir :

- le  **$pH$**  pour les couples **acido-basiques** ;
- le **potentiel  $E$**  pour les **couples redox** ;
- le  **$pL$**  pour les couples de **complexes  $ML_i/ML_{i-1}$**  ;
- le **quotient de réaction  $Q$**  de réaction de dissolution d'un solide ionique  $C_xA_y$  en ses ions  $C^{p+}$  et  $A^{q-}$ , avec  $Q = [C^{p+}]^x \times [A^{q-}]^y$  pour l'**existence ou non d'un solide ionique  $C_xA_y$** .

Un **diagramme  $E$ - $pH$  ou  $E$ - $pL$**  est un **diagramme de prédominance** ou d'**existence**, voire de **stabilité** dans le cas de l'eau solvant en **oxydoréduction, bidimensionnel** à deux variables de contrainte :

- le **potentiel  $E$**  et le  **$pH$**  dans le cas de systèmes chimiques engagés à la fois dans des couples acido-basiques et d'oxydoréduction ;
- le **potentiel** ou le  **$pL$**  dans le cas de systèmes chimiques engagés à la fois dans des couples cations métalliques/complexes et d'oxydoréduction.

Un **diagramme  $E$ - $pH$  ou  $E$ - $pL$**  permet alors de visualiser grâce à ces deux variables de contrainte les **domaines de prédominance** ou d'**existence**, voire de **stabilité** dans le cas de l'eau solvant lors de l'étude des réactions d'**oxydoréduction** de différentes espèces chimiques présentant **un élément chimique** commun, à un nombre d'oxydation chaque fois différent, et possédant des propriétés acido-basiques ou complexantes différentes.

Les différents domaines sont délimités par des segments de droite qui définissent les frontières entre deux espèces chimiques différentes appartenant à des couples redox et acido-basiques dans le cas de **diagramme  $E$ - $pH$**  ou des couples redox et des complexes dans le cas de **diagramme  $E$ - $pL$** .

On a alors le résultat général :

- deux espèces chimiques A et B ayant une **frontière commune** peuvent **coexister** ;
- deux espèces chimiques A et B ne possédant pas de **frontière commune** réagissent l'une avec l'autre ;
- une même espèce chimique, à la fois oxydant d'un couple redox et réducteur d'un autre couple redox différent du premier, se trouvant dans deux domaines différents ne peut pas être stable ; c'est le cas d'un **ampholyte d'oxydoréduction**. Il s'ensuit alors une réaction de **dismutation**, cette **ampholyte d'oxydoréduction** réagissant sur lui-même en tant qu'oxydant et réducteur.

La superposition de deux **diagrammes  $E$ - $pH$  ou  $E$ - $pL$**  permet alors de prévoir la coexistence possible de deux espèces chimiques ayant un domaine de prédominance ou d'existence commun.

Au contraire, deux espèces chimiques ayant des domaines disjoints réagiront selon une réaction d'**oxydation** ou **acido-basique** ou de **complexation** ou de **précipitation/dissolution**.

Nous présenterons dans un premier paragraphe les différentes conventions de tracé. Dans un second paragraphe, nous développerons la construction de quelques diagrammes. Enfin, nous insisterons dans un dernier paragraphe sur leur utilisation à l'étude **thermodynamique** de la réaction chimique en solution aqueuse. A ces **diagrammes**, seront associés en classe de Spéciale une étude cinétique à travers la construction de **diagramme intensité-potentiel**.

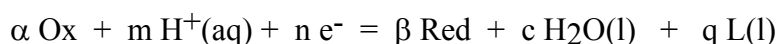
## I- Conventions de tracé des diagrammes E-pH

### 1- Présentation générale

Un **diagramme E-pH** présente, en fonction du pH et du potentiel  $E$ , les domaines de **prédominance** ou d'**existence** des différentes espèces dissoutes en solution aqueuse ou d'existence de solides ou liquides purs. Ces diagrammes ont été proposés et établis par le chimiste belge **Pourbaix**.

Diverses espèces moléculaires ou ioniques, ayant toutes en commun un même élément chimique, comme par exemple le fer Fe, le zinc Zn, ou le cuivre Cu... apparaissent dans les différents domaines. L'élément se trouve alors à divers nombres d'oxydation dissout en solution aqueuse sous forme de cation ou de complexe ou bien solide, voire gazeux, dans différents domaines.

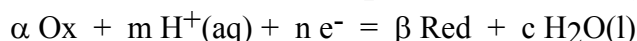
Pour un couple d'oxydoréduction Ox/Red, échangeant à la fois des protons  $H^+$  et des ligand L, de demi-équation redox générale :



La **formule de Nernst** permet d'écrire à 298 K le **potentiel d'équilibre E** sous la forme générale :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha (a_{\text{H}^+})^m}{(a_{\text{Redx}})^\beta \cdot (a_{\text{L}})^q}$$

On suppose dans la suite qu'il n'y a pas de ligands L échangés dans le couple redox Ox/Red, soit une demi-équation redox générale :



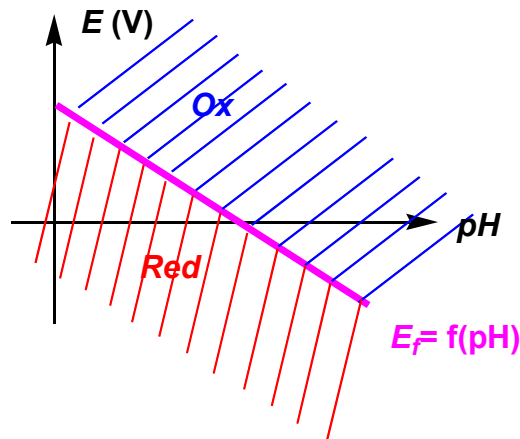
La **formule de Nernst** permet d'écrire à 298 K le **potentiel d'équilibre E** sous la forme générale :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha (a_{\text{H}^+})^m}{(a_{\text{Redx}})^\beta}$$

Lorsque les activités de l'**oxydant** Ox et du **réducteur** Red sont fixées (arbitrairement), le **potentiel d'équilibre E** est une fonction affine du pH, qui sépare le plan E-pH en deux domaines. On note  $E_f(\text{pH})$  cette droite frontière.

Deux cas se présente :

- si le potentiel  $E$  est supérieur à  $E_f$ , on a le domaine d'**existence** (**solide**) ou de **prédominance** (**soluté**) de l'**oxydant** Ox ;
- si le potentiel  $E$  est inférieur à  $E_f$ , on a le domaine d'**existence** (**solide**) ou de **prédominance** (**soluté**) du **réducteur** Red.



Tracé de la droite frontière  $E_f$  en fonction du pH et diagramme de prédominance ou d'existence de l'oxydant Ox et du réducteur Red

L'utilisation d'un **diagramme potentiel-pH** repose alors sur le critère suivant :

Dans un système à l'équilibre thermodynamique, tous les couples redox présents en solution aqueuse ont le même potentiel par unicité du potentiel pris par un métal ou par une solution aqueuse

La superposition de plusieurs diagrammes (notamment celui de l'eau) permet de prévoir la **stabilité thermodynamique** des différentes espèces chimiques :

- si les **domaines de prédominance/existence** sont **communs**, il n'y a pas de réaction d'oxydoréduction entre ces deux espèces chimiques ;
- si les **domaines de prédominance/existence** sont **disjoints**, il y a alors réaction d'oxydoréduction entre ces deux espèces chimiques et formation de produits dont les domaines sont communs.

### 3- Concentration totale ou de travail ou de tracé d'espèces dissoutes et pression de travail d'un gaz

Pour un solide ou liquide seul dans sa phase, son activité vaut 1 et cette dernière n'influence pas la frontière.

On définit cependant pour la construction d'un diagramme E-pH et la détermination des potentiels de frontière  $E_f$  :

- la **concentration totale** ou **concentration de travail** ou **concentration de tracé**  $C_t$  pour des espèces dissoutes dans l'eau,
- ainsi que la **pression de travail**  $P_t$  pour des constituants gazeux.

Cette **concentration totale** permet alors de fixer les **activités**, assimilées à des concentrations molaires (rapportées à la concentration standard  $c^\circ$  dans le cas de solution aqueuse infiniment diluée), de l'**oxydant** Ox et du **réducteur** Red dissous dans l'eau.

La **concentration de tracé**  $C_t$  est la **concentration totale** en **élément dissout** en solution aqueuse. Cette concentration est imposée par l'énoncé ou par les conditions opératoires. La **concentration totale en élément dissout** en solution aqueuse est la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques dissoutes dans l'eau, chaque concentration étant multipliée par le nombre d'éléments contenu dans l'espèce chimique puisqu'il s'agit d'une concentration en élément chimique.

En général, la **concentration totale** se limite à une somme de concentration en élément de deux espèces chimiques appartenant à la frontière commune étudiée. En effet, en se plaçant à la frontière entre ces deux

espèces chimiques, les autres espèces chimiques dissoutes elles aussi dans l'eau sont de concentration négligeable.

La **pression de travail** fixe la pression d'un gaz. La **pression de travail**, souvent fixée à 1 bar, fixe la pression partielle du gaz.

On peut alors déterminer le **potentiel de frontière** à partir de cette concentration totale en élément fixée par l'expérimentateur (ou l'énoncé d'un sujet) et du choix de la **convention de frontière**.

#### 4- Conventions de frontière pour deux espèces chimiques dissoutes dans l'eau

##### a- Convention de frontière entre deux espèces chimiques dissoutes en solution aqueuse

On définit deux types de **convention de frontière** entre deux espèces chimiques dissoutes en solution aqueuse :

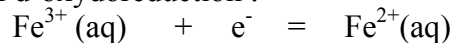
- **Convention 1 :**  
*égalité des concentrations à la frontière entre ces deux espèces dissoutes en solution aqueuse*

- **Convention 2 :**  
*égalité des concentrations-éléments à la frontière entre ces deux espèces chimiques dissoutes en solution aqueuse*

##### b- Exemples

###### i- **Frontière du couple redox $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ :**

Par exemple pour déterminer le potentiel de frontière du **couple redox**  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  de demi-équation redox et de potentiel d'oxydoréduction :



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

On a quel que soit le choix de convention :

$$[Fe^{3+}]_{\text{frontière}} = [Fe^{2+}]_{\text{frontière}}$$

car il y a un seul élément fer

dans chacune de ces espèces chimiques dissoutes dans l'eau

La **concentration totale** en fer dissout dans l'eau a pour expression autour de la frontière entre ces deux espèces chimiques :

$$c_t = [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]$$

On en déduit donc qu'à la frontière du **couple redox**  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ , les concentrations sont égales à :

$$[Fe^{3+}]_{\text{frontière}} = [Fe^{2+}]_{\text{frontière}} = \frac{c_t}{2}$$

Le **potentiel de frontière** pour le couple redox  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  a pour expression :

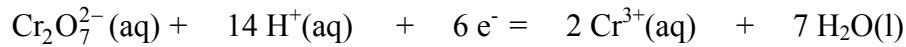
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\text{frontière}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{C_{\text{totale}}/2}{C_{\text{totale}}/2} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}$$

Lorsqu'on étudie le potentiel de frontière en fonction du pH (construction du diagramme E-pH du

fer), cette frontière est alors horizontale car indépendante du pH.

**ii- Frontière du couple redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  :**

Autre exemple, pour définir le potentiel de frontière du **couple redox**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  de demi-équation redox et de potentiel d'oxydoréduction :



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

On obtient en fonction du choix de la convention de frontière deux expressions du potentiel frontière, la relation entre les concentrations en espèces dissoutes étant selon la convention différente :

▪ **Convention 1 :**

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{frontière}} = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{frontière}}$$

*égalité des concentrations en espèces chimiques dissoutes dans l'eau*

▪ **Convention 2 :**

$$2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{frontière}} = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{frontière}}$$

*égalité des concentrations en éléments chrome dissous dans l'eau*

car il y a deux éléments Cr dans l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

La **concentration totale** en chrome dissout dans l'eau autour de la frontière entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  a pour expression :

$$c_t = 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}]$$

On en déduit donc qu'à la frontière entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  les concentrations de frontière sont égales à :

▪ **Convention 1 :**

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{frontière}} = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{frontière}} = \frac{c_t}{3}$$

*égalité des concentrations en espèces chimiques dissoutes dans l'eau*

Le **potentiel de frontière** pour le couple redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  a pour expression dans cette convention de frontière :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\text{frontière}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ - 14 \times \frac{0,06}{6} \cdot \text{pH} + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{3}{C_{\text{totale}}}$$

Le potentiel de frontière dépend alors de la **concentration totale** en élément chrome, fixée par l'expérimentateur et du pH (segment de droite de pente  $-0,14 \text{ V}$  par unité de pH dans un diagramme E-pH...)

Si on adopte l'autre convention de frontière, on en déduit alors qu'à la frontière entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  les concentrations de frontière sont égales à :

▪ **Convention 2 :**

$$2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{frontière}} = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{frontière}}$$

$$\text{soit : } 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{frontière}} = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{frontière}} = \frac{C_{\text{totale}}}{2}$$

Le potentiel de frontière pour le couple redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  a pour expression dans cette convention de frontière :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}}^{\text{frontière}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}}^{\circ} - 14 \times \frac{0,06}{6} \cdot \text{pH} + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{1}{C_{\text{totale}}}$$

Ces deux potentiels frontière ne diffèrent en fonction du choix de convention de frontière que d'une valeur égale à :

$$\frac{0,06}{6} \times \log 3$$

Cette différence de valeur étant très faible, on en déduira que le choix de la convention de frontière est sans importance sur cette même frontière.

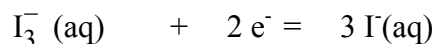
Par contre, ces deux potentiels frontière restent fortement dépendant du pH (variant de 0 à 14 en solution aqueuse) et dépendant de la concentration totale en élément  $C_{\text{totale}}$ .

Si cette concentration totale est proche de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on a alors :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}}^{\text{frontière}} \approx E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}}^{\circ} - 14 \times \frac{0,06}{6} \cdot \text{pH}$$

### iii- Frontière du couple redox $\text{I}_3^- / \text{I}^-$

Autre exemple, pour définir le potentiel de frontière du **couple redox**  $\text{I}_3^- / \text{I}^-$  de demi-équation redox et de potentiel d'oxydoréduction :



$$E_{\text{I}_3^- / \text{I}^-} = E_{\text{I}_3^- / \text{I}^-}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

- **Convention 1 :**

$$[\text{I}_3^-]_{\text{frontière}} = [\text{I}^-]_{\text{frontière}}$$

*égalité des concentrations en espèces chimiques*

- **Convention 2 :**

$$3 \times [\text{I}_3^-]_{\text{frontière}} = [\text{I}^-]_{\text{frontière}}$$

*égalité des concentrations en éléments iode*

car il y a trois éléments I dans l'ion triiodure  $\text{I}_3^-$

La concentration totale en iode dissout dans l'eau à la frontière entre  $\text{I}_3^- / \text{I}^-$  a pour expression :

$$c_t = 3 \times [\text{I}_3^-] + [\text{I}^-]$$

On en déduit donc qu'à la frontière entre  $I_3^- / I^-$  les concentrations de frontière sont égales à :

▪ **Convention 1 :**

$$[I_3^-]_{\text{frontière}} = [I^-]_{\text{frontière}} = \frac{c_t}{4}$$

*égalité des concentrations en espèces chimiques*

Le potentiel de frontière a pour expression dans cette convention :

$$E_{I_3^-/I^-}^{\text{frontière}} = E_{I_3^-/I^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{\left(\frac{c_t}{4}\right)^2}$$

▪ **Convention 2 :**

$$3 \times [I_3^-]_{\text{frontière}} = [I^-]_{\text{frontière}} = \frac{c_t}{2}$$

*égalité des concentrations en éléments iode*

Le potentiel de frontière a pour expression dans cette convention :

$$E_{I_3^-/I^-}^{\text{frontière}} = E_{I_3^-/I^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{4}{3 \times c_t^2}$$

**Remarque :**

Certains diagrammes sont construits avec la convention de frontière suivante :

• **Convention 3 :**

*égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes en solution aqueuse chacune des concentrations étant égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>*

Pour cette dernière convention de frontière, toutes les espèces chimiques dissoutes dans l'eau sont dans leur état standard sauf les ions oxoniums.

**5- Convention de frontière entre un solide (ou un gaz) et une espèce en solution**

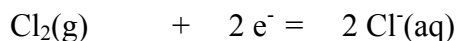
**a- Définition de la frontière**

*La frontière entre une espèce en solution et un solide se définit comme un domaine où la concentration en espèce dissoute est égale à la concentration totale  $C_{\text{totale}}$  en élément.*

*La frontière entre une espèce dissoute et un gaz se définit comme un domaine où la concentration en espèce dissoute est égale à la concentration totale  $C_{\text{totale}}$  en élément et la pression du gaz est fixé à une pression le plus souvent égale à  $P^\circ$ .*

**b- Exemple**

Pour définir la frontière du couple redox  $Cl_2(g) / Cl^-$  de demi-équation redox et de potentiel d'oxydoréduction :



$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{P_{Cl_2}/P^\circ}{\left(\frac{[Cl^-]}{c^\circ}\right)^2}$$



$$C_{\text{totale}} = [\text{Cl}^-]_{\text{frontière}} \quad \text{et} \quad P_{\text{Cl}_2}^{\text{frontière}} = P^\circ$$

Le potentiel de frontière du couple redox  $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-$  a alors pour expression :

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\text{frontière}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{\left(\frac{C_{\text{totale}}}{c^\circ}\right)^2}$$

Lorsqu'on étudie le potentiel de frontière en fonction du pH (construction du diagramme E-pH du chlore), cette frontière est alors horizontale...

### Remarque :

Pour le dioxygène gazeux, sa pression partielle peut être fixée à  $P^\circ$  ou à 0,2 bar, pression partielle en dioxygène dans l'air (composition 80% de diazote et 20% de dioxygène) sous 1 bar.

## II- Construction de diagrammes E-pH

### 1- Diagramme de prédominance

#### a- Présentation générale

La frontière délimite deux domaines de *prédominance* ou d'*existence* :

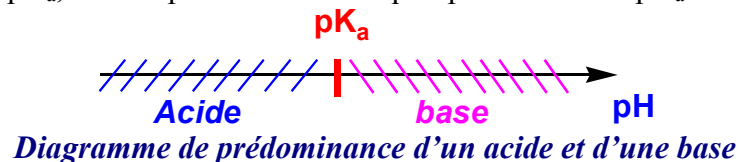
- ceux d'un **couple acido-basique**, la frontière étant indépendante du potentiel et ne dépendant que du pH (frontière verticale dans un diagramme E-pH) ;
- ceux d'un **couple redox**, la frontière dépendant du potentiel et éventuellement du pH si les ions oxonium apparaissent dans la demi-équation redox (frontière horizontale dans le cas où il n'y a pas d'échange d'ions oxonium dans la demi-équation redox et frontière non horizontale et verticale dans le cas contraire dans un diagramme E-pH) ;
- ceux d'un couple **complexes  $ML_i/ML_{i-1}$** , la frontière étant indépendante du potentiel et ne dépendant que du pL (frontière verticale dans un diagramme E-pL) ;
- ceux d'un couple **solide ionique  $C_x(\text{OH})_y/C^{p+}$**  la frontière étant indépendante du potentiel et ne dépendant que du pH (frontière verticale dans un diagramme E-pH) ;

#### b- Rappels des diagrammes de prédominance ou d'existence

Le diagramme de *prédominance* (l'oxydant et le réducteur sont tous les deux dissous dans l'eau) ou d'*existence* (existence d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz) ou de *stabilité thermodynamique* pour l'eau solvant s'établit selon une échelle :

- de **pH** pour les couples **acido-basiques** ;
- de **potentiel E** pour les **couple redox** ;
- de **pL** pour les couples **complexes  $ML_i/ML_{i-1}$**  ;
- de **pH de début de précipitation** dans le cas d'un hydroxyde métallique.

Ainsi à pH supérieur à  $\text{pK}_a$ , la base prédomine alors qu'à pH inférieur à  $\text{pK}_a$  l'acide prédomine :



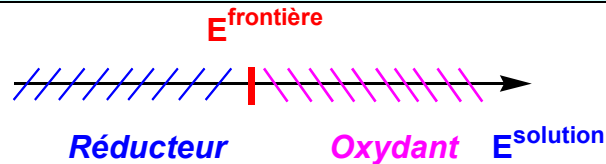
Ainsi, à potentiel inférieur au potentiel de frontière, le **réducteur** :

- **prédomine** (dans le cas d'un couple redox dissout dans l'eau) ;
- ou **existe** (dans le cas d'un solide ou d'un liquide)
- ou est **stable thermodynamiquement** dans le cas de l'eau solvant.

A potentiel supérieur au potentiel de frontière, l'**oxydant** :

- **prédomine** (dans le cas d'un couple redox dissout dans l'eau) ;
- ou **existe** (dans le cas d'un solide ou d'un liquide)
- ou est **stable thermodynamiquement** dans le cas de l'eau.

*Le potentiel de frontière est peu différent du potentiel standard apparent.*

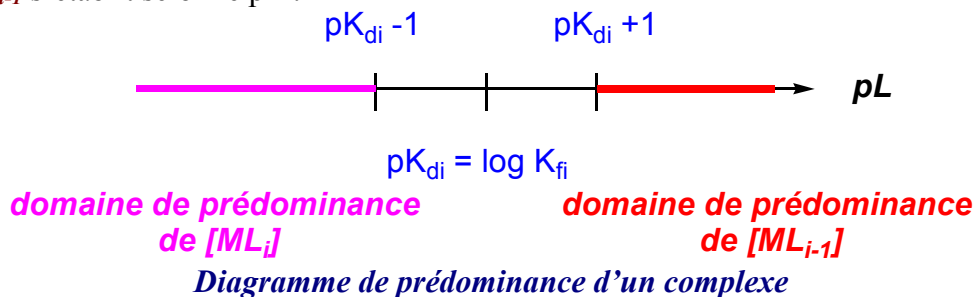


*Diagramme de prédominance d'un oxydant et d'un réducteur*

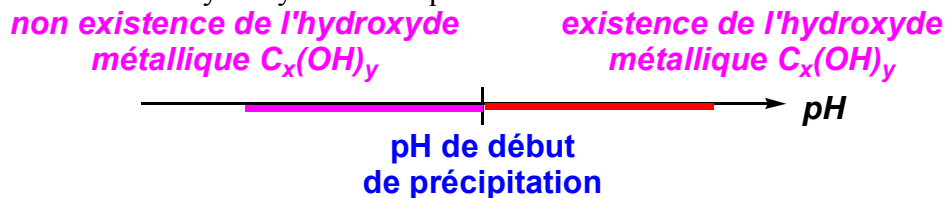
*Pour un potentiel supérieur au potentiel de frontière, l'oxydant prédomine ou existe ou est stable pour un potentiel inférieur au potentiel de frontière, le réducteur prédomine ou existe ou est stable.*

*On peut noter l'analogie avec les diagrammes de prédominance d'un acide, donneur de protons (analogie du réducteur donneur d'électrons) et d'une base, accepteur de proton (analogie de l'oxydant accepteur d'électrons).*

Par analogie avec le cas des acides et bases conjugués, le diagramme de prédominance d'un couple  $ML_i/ML_{i-1}$  s'établit selon le pL :



Dans le cas d'un hydroxyde métallique, le pH de début de précipitation délimite le domaine d'existence de ce même hydroxyde métallique :



*Diagramme d'existence ou non d'un hydroxyde métallique*

## 2- Construction du diagramme potentiel-pH de l'eau

Le diagramme E-pH de *stabilité thermodynamique* de l'eau est construit à partir des deux couples de l'eau :

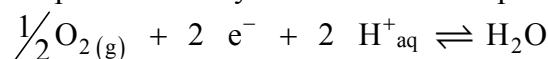
- $O_2(g)/H_2O(l)$
- et  $H^+(aq)/H_2(g)$

### *a- Droites frontières des deux couples de l'eau et choix des conventions de tracé*

Le diagramme E-pH de *stabilité thermodynamique* de l'eau est constitué de deux droites parallèles de pente  $-0,06 V$  et d'ordonnée à l'origine :

- $1,23 V$  pour le couple  $O_2(g)/H_2O(l)$  pour une pression partielle en dioxygène fixée à 1 bar ;
- Et  $0 V$  pour le couple  $H^+(aq)/H_2(g)$  pour une pression partielle en dihydrogène fixée à 1 bar ;

La demi-équation redox et le potentiel d'oxydoréduction du couple redox  $O_2(g)/H_2O(l)$  sont :



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log(P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \times [\text{H}^+]^2$$

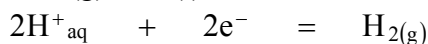
La pression partielle en dioxygène étant fixée par la pression de travail (en général  $P^\circ$  ou la pression partielle en dioxygène de l'air).

Le potentiel standard de ce couple étant de 1,23 V, on a une droite d'équation :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

Pour une pression de travail en dioxygène fixée à  $P^\circ$

L'autre couple redox de l'eau  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a pour demi-équation redox et le potentiel d'oxydoréduction du couple redox  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  :



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

Pour une pression de travail en dihydrogène fixée à  $P^\circ$

### b- Diagramme de stabilité de l'eau

Pour des potentiels supérieurs à ceux de la droite frontière du couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , l'oxydation de l'eau a lieu et s'accompagne d'un dégagement gazeux de dioxygène.

Pour des potentiels inférieurs à ceux de la droite frontière du couple  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ , la réduction de l'eau a lieu et s'accompagne d'un dégagement gazeux de dihydrogène.

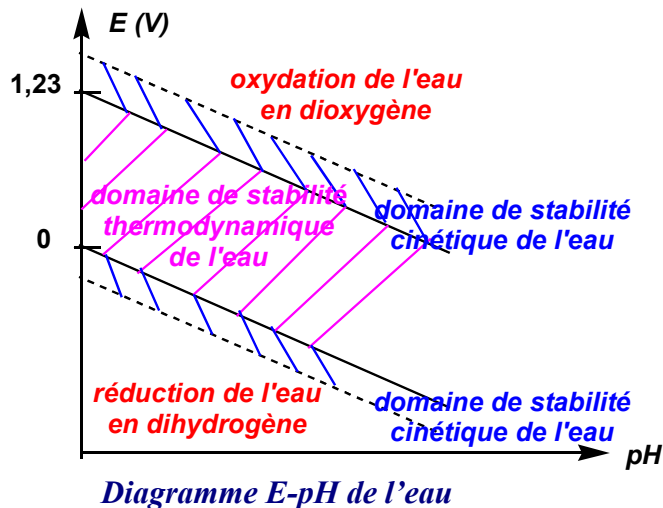
Entre ces deux droites frontière, l'eau est **stable thermodynamiquement**.

Cependant ces deux réactions d'oxydoréduction ne sont pas nécessairement observées en raison de vitesses d'oxydation ou de réduction de l'eau faibles (surtension anodique ou surtension cathodique élevée, cf. Cours de Spéciale Diagramme  $i$ - $E$ ). Il existe deux domaines de potentiel au-delà de ces deux droites frontière pour lesquels l'eau est **stable cinétiquement**. On parle de **méta-stabilité** de l'eau dans ces deux domaines.

Le domaine de **stabilité thermodynamique** de l'eau est donc augmentée, de part la **cinétique lente** de l'oxydation ou de la réduction :

- on observe une **oxydation** de l'eau pour un potentiel bien supérieur au potentiel de frontière, l'écart étant la surtension anodique (valeur positive) ; ce phénomène explique la possibilité de constituer des solutions aqueuses contenant un oxydant de potentiel standard bien supérieur à 1,23 V **cinétiquement stables** ;
- on observe une **réduction** de l'eau pour un potentiel bien inférieur au potentiel de frontière, l'écart étant dû à la surtension cathodique (valeur négative) de l'eau ; ce phénomène explique que certains métaux de potentiel standard bien inférieur à 0 V sont **cinétiquement stables** dans l'eau.

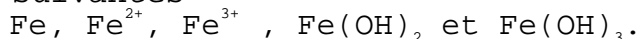
Ce résultat est représenté par des droites en pointillés tenant compte de la cinétique de ces réactions. L'eau est alors **métastable** pour un domaine compris entre le potentiel de frontière et le potentiel pour lequel la cinétique des réactions d'oxydoréduction de l'eau est non-nulle.



### 3- Exemple de construction du diagramme potentiel-pH du fer

#### a- Espèces chimiques à considérer

On cherche à tracer le diagramme (simplifié) du fer à 25 °C pour les espèces chimiques suivantes :



On fixe une concentration totale en élément fer dissout dans l'eau :  
 $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### Données à 298 K :

- Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :  
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;
- constante de solubilité du trihydroxyde de fer et du dihydroxyde de fer :

$$pK_{s1}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15 ; pK_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 36 ;$$

#### b- Détermination des nombres ou degrés d'oxydation du fer et diagramme simplifié

On détermine le **degré d'oxydation** du fer dans les différents espèces chimiques considérées :

Espèce chimique	Fe(s)	Fe <sup>2+</sup> (aq)	Fe <sup>3+</sup> (aq)	Fe(OH) <sub>2</sub> (s)	Fe(OH) <sub>3</sub> (s)
no	0	+II	+III	+II	+III

On construit un premier diagramme du nombre d'oxydation du fer en fonction du pH :

no(+III)	Fe <sup>3+</sup> (aq)	Fe(OH) <sub>3</sub> (s)
no(+II)	Fe <sup>2+</sup> (aq)	Fe(OH) <sub>2</sub> (s)
no(0)	Fe(s)	

Ce diagramme simplifié permet de visualiser les différentes frontières à déterminer. On remarque que le cation ferreux Fe<sup>2+</sup> ou le dihydroxyde de fer Fe(OH)<sub>2</sub> sont des ampholytes d'oxydoréduction. Il est possible que ces espèces chimiques se dismutent si elles se trouvent dans deux domaines disjoints.

#### c- Détermination des frontières

##### i- Calculs des pH de début de précipitation

Il faut déterminer les pH de début de précipitation à partir de la **concentration de travail** fixée à 0.1 mol.L<sup>-1</sup>.

Pour le dihydroxyde de fer Fe(OH)<sub>2</sub>, on a :

$$K_{s1} = 10^{-15} = [\text{Fe}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$$