

Retour sur les diagrammes potentiel-pH

Plan du cours

I	Nombre d'oxydation	2
I.A	Définition et méthodes de calcul	2
I.B	Oxydant, réducteur et couple redox	3
II	Principes de construction des diagrammes potentiel-pH	3
II.A	Retour sur les diagrammes de stabilité	3
II.B	Méthodes d'études présentées sur l'exemple du magnésium	4
II.C	Dismutation.	7
II.D	Diagramme potentiel-pH de l'eau	9
III	Prévision qualitative des transformations sous contrôle thermodynamique	10
III.A	Diagrammes de prédominance et règle du gamma	11
III.B	Superposition de diagrammes potentiel-pH.	12
III.C	Application à la stabilité dans l'eau	13

Au programme

Extrait du programme officiel de PTSI : partie 4.4 « Transformations chimiques en solution aqueuse », bloc 2 « Diagrammes potentiel-pH ».

Les diagrammes potentiel-pH sont présentés puis superposés pour prévoir ou interpréter thermodynamiquement des transformations chimiques ; la confrontation avec la réalité amenant à aborder éventuellement des blocages cinétiques en lien avec l'évolution temporelle des systèmes. Les conventions de tracé seront toujours précisées.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
Diagramme potentiel-pH de l'eau	Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2020, 2021 et 2022.
- ▷ Oral : occasionnellement.

Comme la présence d'ions H^+ dans les demi-équations le laisse penser, le pH du milieu joue un rôle important dans les phénomènes d'oxydoréduction. En outre, une augmentation du pH favorise aussi la précipitation d'hydroxydes, c'est-à-dire des précipités impliquant un cation et des ions HO^- . Les diagrammes potentiel-pH sont des outils permettant de gagner une vue d'ensemble sur ces phénomènes interdépendants.

I - Nombre d'oxydation

I.A - Définition et méthodes de calcul

L'état d'oxydation d'un élément chimique dans une structure (ion ou molécule) correspond à son état électronique comparé à l'atome seul.

↪ plus l'élément possède d'électrons par rapport à l'atome seul, plus il est dit **oxydé**.

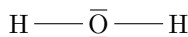
Quantitativement, l'état d'oxydation est décrit par le **nombre** ou **degré d'oxydation**, abrégé NO, défini de manière conventionnelle.

• Calcul des NO à partir des schémas de Lewis

Par convention, les NO sont calculés en attribuant tous les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes sont identiques, on attribue un électron à chacun. Le NO est alors défini comme la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre d'électrons qui lui a été attribué.

Exemple : NO des différents atomes de la molécule d'eau.

L'oxygène occupe la sixième colonne du tableau périodique donc possède six électrons de valence. Dessiner des parenthèses pour attribuer les doublets puis compter : $NO(H) = 1 - 0 = +I$ et $NO(O) = 6 - 8 = -II$



Espace 1

Généralisation :



La somme des nombres d'oxydation des atomes d'un édifice est toujours égale à la charge totale de l'édifice.

Généralisation (bis) : dans les édifices (= molécules ou ions) usuels, l'oxygène est très souvent l'élément le plus électronégatif de la liaison, et l'hydrogène le moins électronégatif.



Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est presque toujours égal à +I.
Tant qu'il n'y a pas de double liaison O=O ni d'halogène dans l'édifice étudié, le nombre d'oxydation de l'oxygène est presque toujours égal à -II.

• Calcul des NO en pratique

R!



Pour déterminer le NO d'un élément au sein d'un édifice,
 ▷ on considère par défaut $NO(O) = -II$ et $NO(H) = +I$;
 ▷ on utilise le fait que la somme des NO est égale à la charge totale pour obtenir une équation sur le NO de l'élément restant, appelé parfois élément principal.

M

Application 1 : Calcul d'un nombre d'oxydation

Calculer le NO de l'aluminium dans l'aluminate $Al(OH)_4^-$.

$$NO(Al) + 4 \times (-2) + 4 \times 1 = -1 \text{ d'où } NO(Al) = +III$$

Espace 2

I.B - Oxydant, réducteur et couple redox



Deux espèces dans lesquelles un même élément chimique, parfois appelé **élément principal**, se trouve à deux NO différents forment un couple redox.

L'espèce où le NO est le plus élevé est appelée l'**oxydant**, celle où il est le plus faible est le **réducteur**.

(R)

Comme le NO décrit le nombre d'électrons qui entoure l'élément, on retrouve les définitions connues :

- ▷ un oxydant est une espèce où le NO de l'élément principal est susceptible de diminuer, il peut donc se charger « plus négativement », et peut donc accepter des électrons ;
- ▷ un réducteur est une espèce où le NO de l'élément principal est susceptible d'augmenter, elle peut donc céder des électrons.

On le traduit formellement par la **demi-équation redox**, aussi appelée demi-équation électronique. Cette demi-équation est formelle, au sens où elle ne décrit pas une réalité chimique : les électrons libres ne peuvent pas exister en solution.

Application 2 : Des couples redox avec du magnésium

Considérons les espèces Mg , Mg^{2+} et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Identifier lesquelles forment des couples redox et écrire les demi-équations électroniques.

Calcul des NO du magnésium dans chacun de ces édifices : $\text{NO}(\text{Mg}) = 0$, $\text{NO}(\text{Mg}^{2+}) = +\text{II}$ et $\text{NO}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = +\text{II}$. On en déduit deux couples potentiels et les demi-équations correspondantes :

$$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg} \quad \text{et} \quad \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Espace 3

Généralisation :



Le nombre d'électrons impliqués dans une demi-équation redox est égal à l'écart de nombre d'oxydation de l'élément principal.

II - Principes de lecture et construction des diagrammes potentiel-pH

II.A - Retour sur les diagrammes de stabilité

De façon très générale, les diagrammes de stabilité renseignent sur les domaines d'existence (pour un solide) ou de prédominance (pour un soluté) des espèces chimiques en fonction d'un paramètre thermodynamique de la solution : ici le potentiel redox de la solution ou le pH comme vous l'avez vu l'an dernier. En oxydoréduction, ils se construisent à partir de la loi de Nernst.

Application 3 : Diagramme de stabilité des ions du fer

Construire le diagramme de stabilité dans le cas du fer en prenant en compte les espèces Fe , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Données : $E_1^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,34\text{ V}$.

(M)

Couple 1 : couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \quad \text{donc} \quad E = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

d'où on déduit $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ si $E > E^\circ = 0,77\text{ V}$.

Espace 4

Généralisation :



L'oxydant d'un couple est prédominant aux potentiels élevés, le réducteur aux potentiels faibles.

Couple 2 : couple Fe^{2+}/Fe .



Espace 5



Pour tracer un diagramme redox de stabilité, il peut être nécessaire de définir conventionnellement une **concentration de frontière**, aussi appelée **concentration de tracé**.

La convention doit être adaptée à la situation physico-chimique étudiée, nécessairement différente si l'on s'intéresse à la corrosion en milieu naturel très diluée ou au contraire à une solution métallurgique très concentrée : elle sera toujours précisée par l'énoncé.

▷ pour $c_{\text{tr}} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $E_{\text{fr}} = -0,37 \text{ V}$

Espace 6

▷ pour $c_{\text{tr}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $E_{\text{fr}} = -0,46 \text{ V}$

Espace 7



La position précise du potentiel frontière dépend du choix de la concentration de frontière, mais sauf cas extrême le potentiel frontière est toujours voisin du potentiel standard du couple.

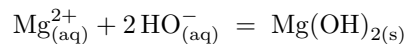
Conclusion :

tracer le diagramme tenant compte des deux couples.

Espace 8

II.B - Méthodes d'études présentées sur l'exemple du magnésium

L'application 2 a permis d'identifier deux couples potentiels pour le magnésium : Mg^{2+}/Mg et $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$... mais Mg^{2+} et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont reliés par la réaction de précipitation



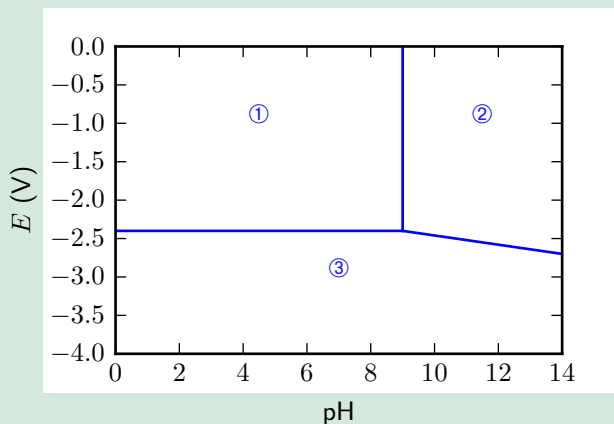
dont il est clair qu'elle est favorisée en milieu basique. Plusieurs questions peuvent se poser :

- ▷ dans un contexte donné, comment savoir lequel des deux couples est pertinent pour décrire la réalité chimique ?
- ▷ quel est l'impact de la réaction de précipitation sur les domaines de prédominance ?

Les réponses sont données par les diagrammes potentiel-pH, qui généralisent les diagrammes de prédominance, en « cartographiant » l'espèce prédominante dans laquelle intervient un élément chimique d'intérêt en fonction des deux paramètres E et pH, et ce pour une concentration de tracé fixée par convention.

M!

Application 4 : Diagramme potentiel-pH du magnésium



Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de tracé de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont $\text{Mg}_{(\text{s})}$, $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Données :

- ▷ $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$;
- ▷ $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$.

1 - Attribuer chaque domaine à l'espèce adéquate.

2 - Déterminer l'équation des trois droites frontières séparant les domaines.

II.B.1 - Attribution des domaines

Idée de physique :

- ▷ les oxydants prédominent aux potentiels élevés, les réducteurs aux potentiels faibles ;
- ▷ les acides prédominent à pH faible, les bases à pH élevé.

↪ il faut classer toutes les espèces impliquées !

- **Classement redox : calcul des nombres d'oxydation**

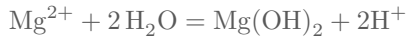
$\text{NO}(\text{Mg}) = 0$; $\text{NO}(\text{Mg}^{2+}) = +\text{II}$ et en reposant éventuellement le calcul on trouve que $\text{NO}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = +\text{II}$.

Espace 9

- **Classement acido-basique des espèces du même NO**

Le NO 0 ne concerne qu'une seule espèce, il n'y a donc rien de plus à faire, mais il faut déterminer qui de Mg^{2+} ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est « le plus basique », c'est-à-dire laquelle des deux espèces prédomine à pH faible et élevé.

Méthode infaillible mais lente : écriture d'une demi-équation acido-basique formelle entre les deux espèces.



Espace 10

Méthode rapide : on reconnaît que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde, c'est-à-dire un précipité contenant des ions HO^- , favorisé en milieu basique. (M)

On peut le retrouver en écrivant l'équilibre de solubilité : il y a formation de précipité si bcp de HO^- . $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{HO}^-$

Espace 11

Méthode encore plus rapide : Comme seul H^+ peut faire varier la charge à NO fixé, une espèce est en général d'autant plus acide qu'elle est chargée positivement.

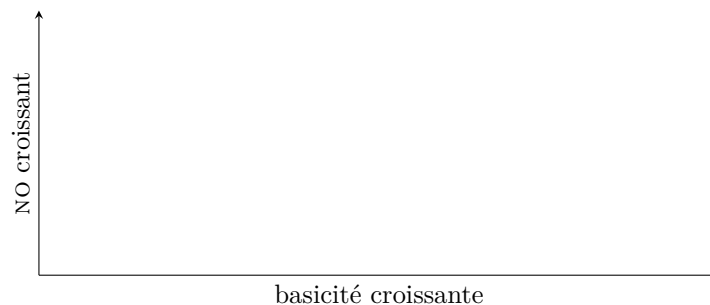


Espace 12

☛☛☛ **Attention !** C'est une « astuce », pas une démonstration, qui doit se baser sur l'écriture d'équations chimiques.

- **Pré-diagramme**

Toutes les informations précédentes sont à regrouper dans un tableau récapitulatif appelé **pré-diagramme**, mais aussi diagramme de situation ou encore diagramme primitif.



(M!)

Les domaines du diagramme se déduisent du pré-diagramme par analyse de **l'empilement** des espèces chimiques.

Conclusion pour le magnésium :

① Mg^{2+} , ② $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ③ Mg

Espace 13

Généralisation :



Deux espèces l'une au dessus de l'autre à pH fixé ont des NO différents et forment donc un couple redox.
Deux espèces l'une à côté de l'autre à potentiel fixé ont même NO et forment un couple acido-basique.

II.B.2 - Équation des frontières entre domaines

Deux types de frontières sont à distinguer :

- ▷ frontières qui séparent les domaines de deux espèces de NO différents : frontières « redox » ou « horizontales » ;
- ▷ frontières qui séparent les domaines de deux espèces de même NO : frontières « acido-basiques » ou « verticales ».

Ces frontières impliquent une convention de frontière : sur la frontière, toutes les concentrations des espèces impliquant l'élément principal sont égales à la concentration de tracé.

- **Frontière acido-basique entre Mg^{2+} et $\text{Mg}(\text{OH})_2$**

Étape 1 : équation de réaction « de référence » qui relie ces deux espèces.

(M!)

↪ réaction « de référence » : de l'acide sur l'eau si on a un K_a , ou de dissolution du précipité si l'on a un K_s .



Espace 14

Étape 2 : loi d'action des masses

Lorsque le précipité existe, $[\text{HO}^-]^2 [\text{Mg}^{2+}] = K_s$

Espace 15

Étape 3 : convention de tracé

Sur la frontière, $[\text{Mg}^{2+}] = c_{\text{tra}}$ fixée par convention, donc $[\text{HO}^-]_{\text{fr}}^2 c_{\text{tra}} = K_s$

On veut le pH, il nous faut faire apparaître H_3O^+ : produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$. Finalement,

$$\frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fr}}^2} c_{\text{tra}} = K_s$$

Détailler les calculs : pour ne pas se tromper on prend d'abord le log puis le p-machin dans un deuxième temps.

$$\text{pH}_{\text{fr}} = \frac{1}{2} (2\text{p}K_e - \text{p}K_s - \log c_{\text{tra}}) = 9$$

Espace 16

- **Frontière redox entre Mg^{2+} et Mg**

Étape 1 : demi-équation $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$

(M!)

Espace 17

Étape 2 : loi de Nernst $E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{1}$

Espace 18

Étape 3 : convention de tracé

$$E_{\text{fr}} = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ + 0,03 \log c_{\text{tra}} = -2,4 \text{ V}$$

Comme H^+ n'intervient pas dans la demi-redox, alors le potentiel frontière ne dépend pas du pH, donc la frontière est horizontale : cohérent avec le diagramme.

Espace 19

🚫🚫🚫 **Attention !** Contrairement à ce que l'on peut penser trop vite, le potentiel frontière n'est pas égal au potentiel standard : il implique la concentration de tracé.

- **Frontière redox entre Mg et $Mg(OH)_2$**

Étape 1 : demi-équation $Mg(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Mg + 2H_2O$

Espace 20

Étape 2 : loi de Nernst $E = E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2 \times 1}{1 \times 1^2}$

Espace 21

Étape 3 : conclusion ... et pas besoin de convention ici.

$$E = E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ - 0,06pH$$

La frontière a donc une pente de $-0,06 V$ (on dit parfois V par unité de pH).

Espace 22

- **Continuité du potentiel**

On constate sur le diagramme et on peut démontrer que, si les conventions sont cohérentes, alors



Le potentiel frontière entre deux NO est une fonction continue du pH.

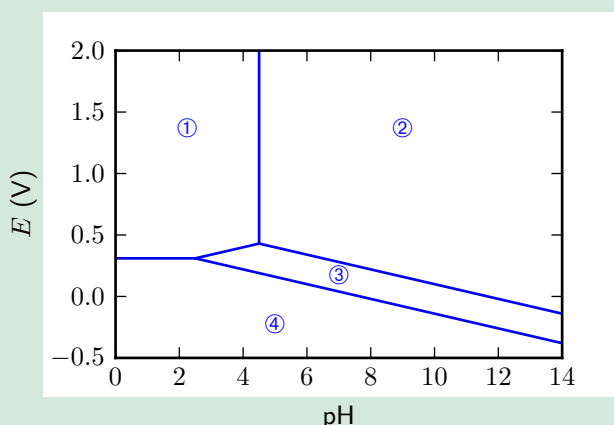
Conséquence pratique : au niveau du point commun aux deux frontières entre les NO 0 et +II, il y a continuité (unicité) du potentiel frontière,

$$E_{fr} = E_{Mg^{2+}/Mg}^\circ + 0,03 \log c_{tra} = E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ - 0,06pH_{fr}$$

↪ on peut par exemple déterminer des potentiel standard inconnus, ici $E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ$.

II.C - Dismutation

Application 5 : Diagramme potentiel-pH du cuivre



Le diagramme potentiel-pH du cuivre est représenté ci-contre, pour les espèces Cu , Cu^{2+} , $Cu(OH)_2$ et Cu_2O .

Attribuer chaque domaine à l'espèce adéquate.

- **Classement redox**

$\text{NO}(\text{Cu}) = 0$; $\text{NO}(\text{Cu}^{2+}) = +\text{II}$; $\text{NO}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = +\text{II}$ et enfin $\text{NO}(\text{Cu}_2\text{O}) = +\text{I}$.

Espace 23

- **Classement acido-basique**

Uniquement pour le NO +II, et on constate que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde donc plus basique que Cu^{2+} . Écrire l'équation de dissolution du précipité.

Espace 24

- **Pré-diagramme et attribution des domaines**

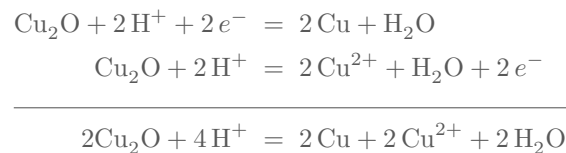
à faire au tableau

Espace 25

On constate qu'il manque un domaine à bas pH : on s'attendrait à un empilement de trois domaines, or il n'y en a que deux.

↪ signe caractéristique d'une instabilité du NO +I à bas pH : on parle de **dismutation**.

Si on diminue le pH d'une solution contenant Cu_2O , celui-ci va spontanément réagir avec lui même pour former Cu et Cu^{2+} :



Espace 26

(R)



On appelle **réaction de dismutation** d'un élément chimique une réaction au cours de laquelle son NO augmente et diminue simultanément, c'est-à-dire qu'il intervient à la fois en tant qu'oxydant et en tant que réducteur.

↪ ici, le NO du cuivre passe de +I à 0 et +II.

- **Généralisation**



Un point commun entre trois espèces de trois NO différents est le signe caractéristique d'une **dismutation**. Le NO intermédiaire devient instable, et seuls demeurent les NO extrêmes au delà du point de dismutation.

II.D - Diagramme potentiel-pH de l'eau

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est un cas un peu particulier : normalement, un diagramme potentiel-pH est relatif à un *élément* chimique, et pas à une *espèce* chimique. L'eau est à la fois un oxydant et un réducteur : on dit que c'est un **ampholyte redox**.


• L'eau comme oxydant

L'eau intervient comme oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, c'est alors l'hydrogène qui change de NO. Déterminons l'équation de la frontière associée.

Étape 1 : demi-équation.



Espace 27



Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est exactement équivalent au couple H^+/H_2 .
Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient comme référence dans l'électrode standard à hydrogène.

Étape 2 : loi de Nernst.

$$E = E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0$$

Espace 28

Étape 3 : frontière.

On constate sur l'expression précédente la nécessité d'une convention sur le pression partielle en dihydrogène : on considère qu'à la frontière $p_{\text{H}_2, \text{fr}} = 1 \text{ bar}$, ce qui donne $a_{\text{H}_2} = 1$.

Remarque : Cette convention s'explique par le fait que la pression est de 1 bar dans une solution au contact de l'atmosphère. Ainsi, si une bulle de dihydrogène apparaît dans cette solution, elle est nécessairement à une pression comparable, sous peine d'imploser ou d'exploser.

↪ équation de la frontière :

$$E_{\text{fr}} = -0,06 \text{ pH}$$

Espace 29

• L'eau comme réducteur

L'eau intervient comme réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) : cette fois c'est l'oxygène qui change de NO. Déterminons l'équation de la frontière associée.

Étape 1 : demi-équation.



Espace 30

Étape 2 : loi de Nernst.

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

Espace 31

Étape 3 : frontière

La même convention de frontière est utilisée pour l'espèce gazeuse : $p_{\text{O}_2, \text{fr}} = 1 \text{ bar}$, et ainsi

$$E_{\text{fr}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (\text{en V})$$

Espace 32

• Conclusion

Le diagramme potentiel-pH de l'eau se présente sous la forme de deux droites parallèles de même pente.



Remarque : En pratique, les couples de l'eau présentent de forts surpotentiels sur la plupart des métaux, et les réactions les impliquant sont souvent sous contrôle cinétique. En pratique, le domaine effectif de stabilité de l'eau (appelé domaine d'inertie électrochimique) est élargi de quelques centaines de millivolts.

III - Prédiction qualitative des transformations sous contrôle thermodynamique

Les méthodes exposées dans ce paragraphe ne reposent que sur la thermodynamique, et peuvent éventuellement être mises en défaut par la cinétique : même thermodynamiquement favorisée, une réaction peut en pratique ne pas avoir lieu si elle est trop lente.

Une transformation chimique est dite **sous contrôle thermodynamique** si la thermodynamique suffit à l'interpréter.

Lorsqu'il est nécessaire de prendre en compte des effets cinétiques, elle est dite **sous contrôle cinétique**.

Qualitativement :

▷ influence du temps de réaction :
temps court favorise le contrôle cinétique

Espace 33

▷ influence de la température :

une température élevée favorise paradoxalement le contrôle thermodynamique, car l'équilibre est atteint plus rapidement

Espace 34

▷ il existe des réactions cinétiquement bloquées, qui ne peuvent pas atteindre leur état d'équilibre.

Lorsque deux couples sont mis en contact, le potentiel redox et le pH prennent une unique valeur.

En cours de transformation, le potentiel est donné par des courbes intensité-potentiel.

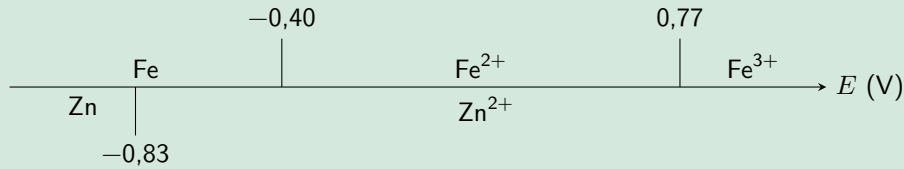
Lorsque l'équilibre chimique est atteint, il est donné par la loi de Nernst.

III.A - Diagrammes de prédominance et règle du gamma

Application 6 : Réactions entre le fer et le zinc

On donne ci-dessous les diagrammes de prédominance relatifs aux couples du fer et du zinc pour une concentration de tracé de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$.



1 - Par analyse des diagrammes de prédominance, identifier s'il y a réaction entre Fe^{3+} et Zn, puis entre Fe^{2+} et Zn^{2+} . Dans les deux cas, on suppose le zinc en excès. Le cas échéant, écrire l'équation bilan correspondante.

2 - Retrouver ces résultats par la règle du gamma.

III.A.1 - Superposition de diagrammes de prédominance

• Méthode

- ▷ s'il n'existe aucune valeur de potentiel pour laquelle les deux espèces sont simultanément prédominantes au sein de leur couple, alors la réaction entre ces espèces est thermodynamiquement favorisée, elles sont dites **incompatibles** ;
- ▷ au contraire, s'il existe un tel intervalle de potentiel, alors les deux espèces sont dites **compatibles** et elles ne réagissent pas lorsqu'elles sont mises en contact l'une de l'autre.

• Entre Fe^{3+} et Zn ?

Réaction ou pas ? Pas de domaine commun donc réaction.

Espace 35

Équation de la réaction ?

Choix du couple du fer ? Fe^{3+} pourrait se transformer en Fe^{2+} ou en Fe, mais comme Fe^{2+} est incompatible avec Zn l'état final ne pourrait pas exister, il y aurait directement une autre réaction : on comprend qu'il faut raisonner sur le couple Fe^{3+}/Fe .

Équation bilan à écrire en détaillant les demi redox :



Espace 36

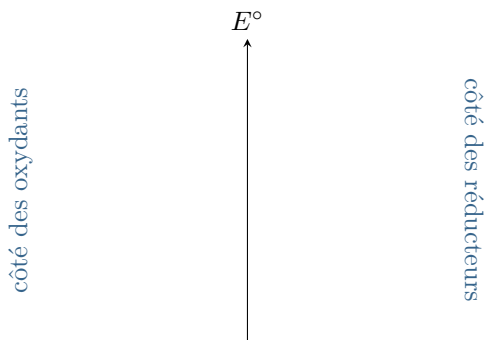
• Entre Fe^{2+} et Zn^{2+} ?

Domaine commun donc pas de réaction.

Espace 37

III.A.2 - Règle du gamma

M



Entre Fe^{3+} et Zn :

gamma dans le bon sens donc réaction, mais pas immédiat de voir qu'il y a formation de Fe plutôt que de Fe^{2+}

Espace 38

Entre Fe^{2+} et Zn^{2+} :

le gamma a la tête en bas donc pas de réaction

Espace 39

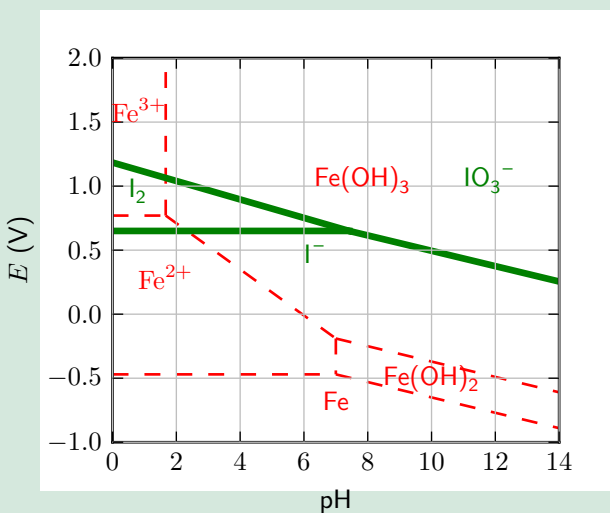
↪ la règle du gamma est intéressante et rapide dès qu'il n'y a pas d'ambiguïté sur les couples à utiliser.

III.B - Superposition de diagrammes potentiel-pH

L'idée est exactement la même : deux espèces sont compatibles si leurs domaines se superposent.

M

Application 7 : Prédiction de réactions par superposition de diagrammes E-pH



La figure ci-contre donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et de l'iode. Le diagramme du fer est représenté en traits pointillés, celui de l'iode en traits épais.

1 - Du diiode peut-il coexister avec des ions Fe^{2+} ?

2 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre ces deux espèces à pH 4.

1 Tout dépend du pH : pour $\text{pH} < 1.5$ oui, mais pas pour pH plus élevé

2 Tracer un trait vertical sur le diagramme pour bien indiquer comment on raisonne.

Vues les positions dans le diagramme, on s'attend à ce que I_2 se réduise en I^- alors que Fe^{2+} s'oxydera en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Il reste à écrire l'équation bilan comme d'habitude.

Espace 40

► **Pour approfondir** : Montrons que les autres réactions envisageables ne peuvent effectivement pas convenir. Les couples dans lesquels I_2 et Fe^{2+} interviennent et qui existent à $pH = 4$ sont respectivement IO_3^-/I_2 (1) et I_2/I^- (2) d'une part ; et $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ (3) et Fe^{2+}/Fe (4) d'autre part. On a donc théoriquement quatre combinaisons possibles entre ces couples pour identifier la réaction qui a lieu. Comment identifier laquelle est la bonne ?

- ▷ En premier lieu, parmi I_2 et Fe^{2+} , l'un doit agir en oxydant et l'autre en réducteur. Les combinaisons (1+3) et (2+4) ne sont donc pas possibles.
- ▷ De plus, la combinaison (1+4) n'est pas possible non plus car elle conduirait à former IO_3^- et Fe , qui sont des espèces incompatibles.

En conclusion, la seule combinaison restante est (2+3), qui est bien celle que nous avons identifié qualitativement. ■

► **Pour approfondir** : Le phénomène de dismutation peut s'interpréter par superposition de diagrammes potentiel-pH. Considérons de nouveau le diagramme E-pH du cuivre discuté dans l'application 5, en tenant compte en plus de l'ion $Cu^+_{(aq)}$, qui serait la forme stable du NO +I à bas pH.

Le diagramme construit avec l'ion Cu^+ montre qu'il est prédominant dans deux domaines disjoints : il ne peut donc pas coexister avec lui-même, autrement dit il est instable.

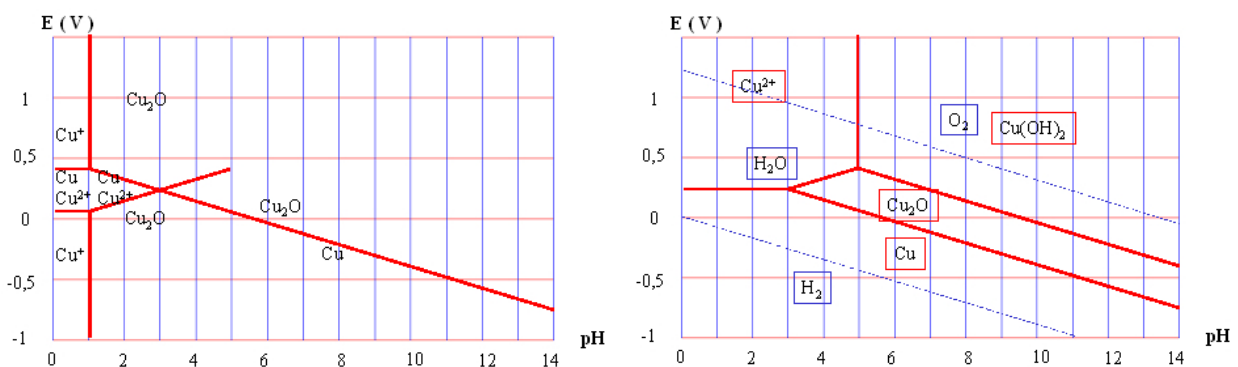


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH du cuivre. Gauche : diagramme construit comme s'il n'y avait pas de dismutation. Droite : diagramme réel. Sur les deux diagrammes, la concentration de tracé est prise égale à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

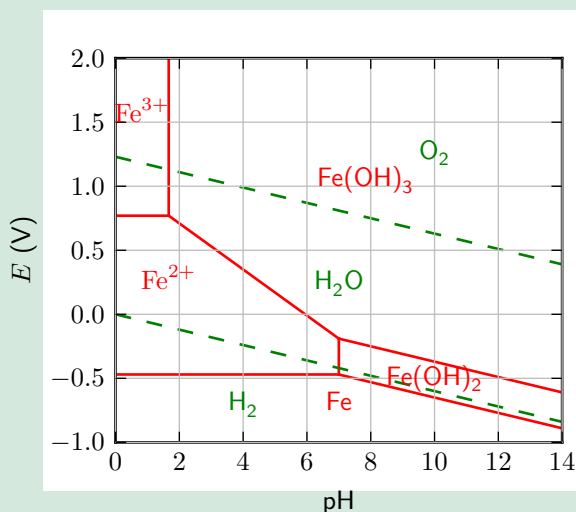
Tracer le diagramme potentiel-pH réel demande alors de déterminer l'équation de la nouvelle frontière relative au couple Cu^{2+}/Cu . ■

III.C - Application à la stabilité dans l'eau

Lorsque l'on étudie la stabilité d'une espèce chimique dans l'eau par les diagrammes potentiel-pH, il est d'usage de distinguer :

- ▷ l'eau **aérée**, c'est-à-dire en contact avec l'air : il y a dans ce cas du dioxygène dissout dans l'eau, et le potentiel redox du milieu est voisin du potentiel frontière entre H_2O et O_2 ;
- ▷ l'eau **désaérée** ou eau **pure**, dans laquelle le potentiel redox est simplement dans le domaine de stabilité de H_2O .

Application 8 : Stabilité du fer dans l'eau



M!

La figure ci-contre donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer, en traits pleins, et de l'eau, en traits pointillés.

1 - Peut-on conserver une solution de sulfate de fer (II) à l'air libre ? dans un bidon fermé ?

2 - Qu'arrive-t-il aux outils en fer laissés par exemple dans un jardin ?

1 Air libre non car eau aérée avec renouvellement permanent du dioxygène dissout dans l'eau, du coup même si ça prend du temps tous les ions fer (II) vont finir par s'oxyder.

Bidon fermé pourquoi pas : quelques ions vont s'oxyder au début, mais comme il n'y a pas de nouvel apport de dioxygène on va se retrouver dans une situation d'eau désaérée, dans laquelle Fe^{2+} est stable.

2 Ils s'oxydent et rouillent : c'est un phénomène de corrosion. Le fer en contact avec l'eau aérée va d'abord s'oxyder en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puis l'hydroxyde de fer (III) va progressivement évoluer pour former la rouille. Ce sont des réactions lentes, un objet de fer ne rouille pas instantanément mais en plusieurs mois/années.

Espace 41