

Chapitre C6 : Diagrammes potentiel-pH

Nous avons vu qu'en comparant les potentiels redox de deux couples oxydant/réducteur il était possible de prévoir le sens de la réaction spontanée. Cependant dans certains cas, le potentiel d'un couple oxydant/réducteur dépend du pH de la solution ce qui pourra influencer la réaction envisagée. Il est donc important de construire un outil graphique permettant de visualiser les différents potentiels mis en jeu en fonction du pH de la solution : c'est le diagramme potentiel-pH.

Plan du cours

I. Construction et lecture des diagrammes	2
A. Introduction	2
B. Attribution des domaines	2
C. Équation des frontières	4
D. Le diagramme E-pH de l'eau	9
II. Application à la prévision de réactions	9
A. Superposition de diagrammes	9
B. Stabilité dans l'eau	9
C. Dismutation	13

Objectifs de chapitre

- Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
- Retrouver la valeur de la pente d'une frontière redox.
- Retrouver la position d'une frontière acido-basique verticale.
- Prévoir le caractère favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
- Analyser de la stabilité d'une espèce dans l'eau.
- Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu.
- Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation.
- Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

I - Construction et lecture des diagrammes

I.A - Introduction

Nous avons vu au cours des chapitres précédents des diagrammes de prédominance (ou d'existence avec les précipités) :

- ▷ pour les couples acide/base : l'axe est alors gradué en pH ;
- ▷ des diagrammes de prédominance pour les couples Ox/Red : l'axe est alors gradué en potentiel E

Toutefois, de nombreux éléments sont présents à la fois dans des couples acidobasiques et redox. L'espèce prédominante dépend alors à la fois du pH et du potentiel E . Il faut donc un nouveau type de diagramme, qui combine les deux, avec deux axes : potentiel en ordonné, pH en abscisse.

On parle de **diagramme potentiel-pH**, ou diagramme E- pH. Ci-dessous l'exemple du diagramme de prédominance de l'élément argent, qui donne l'espèce prédominante en fonction du pH et du potentiel de la solution.

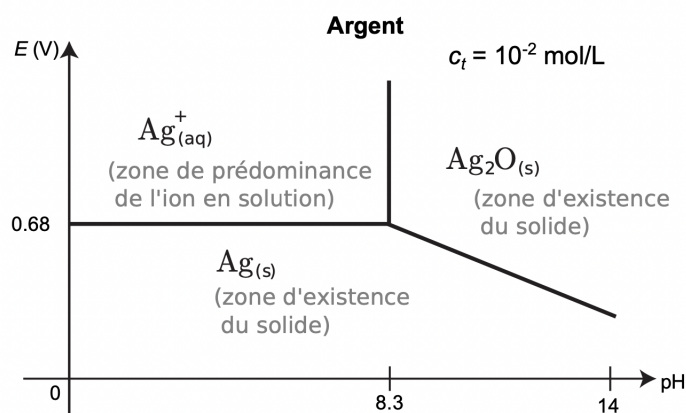


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH de l'argent

I.B - Attribution des domaines

Raisonnons sur l'exemple du magnésium, dont nous allons au cours de cette partie établir le diagramme potentiel-pH.

Un diagramme potentiel-pH dépend d'abord des espèces chimiques considérées, qui dépendent de la situation étudiée (rassurez-vous, elles vous seront données dans les exercices). Raisonnons ici sur $\text{Mg}_{(s)}$, l'ion magnésium $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ et l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$.

● Étape n°1 : déterminer le nombre d'oxydation de chaque espèce

Exercice C1 : Nombre d'oxydation des dérivés du magnésium

- ▷ Déterminer le nombre d'oxydation des trois espèces $\text{Mg}_{(s)}$, $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$.

● Étape n°2 : déterminer l'acide ou la base d'un couple à no constant

À nombre d'oxydation constant, il s'agit de couples acide/base. Dans ce cas, il faut déterminer qui est l'acide et qui est la base dans ce couple. Pour cela, on utilise une méthode similaire à celle présentée dans le chapitre précédent, sauf qu'il s'agit de réactions acido-basiques, donc pas besoin d'électrons pour équilibrer les charges dans la dernière étape.

Méthode n°1 : Trouver l'acide/base d'un couple à no constant

1. On équilibre l'élément principal.
 2. On équilibre l'élément oxygène à l'aide de H_2O .
 3. On équilibre l'élément hydrogène à l'aide de H^+ .
- La base du couple est alors l'espèce qui capte les protons H^+ : elle sera donc du côté de H^+ dans la demi-équation.

Exercice C2 : Trouver l'acide ou la base d'un couple à n.o constant

▷ Déterminer l'acide et la base du couple $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

● Étape n°3 : construire un diagramme de principe

Une fois les deux premières étapes réalisées, on peut réaliser un diagramme de principe (simplifié) afin de placer grossièrement les espèces mentionnées, en suivant les règles suivantes.

Méthode n°2 : Tracer un diagramme E-pH simplifié

- Les espèces les plus oxydantes (n.o le plus grand) prédominent aux potentiels les plus élevés.
- Pour un même n.o, les espèces les plus acides prédominent aux pH les plus faibles.

On peut donc tracer le diagramme de principe suivant pour le magnésium.

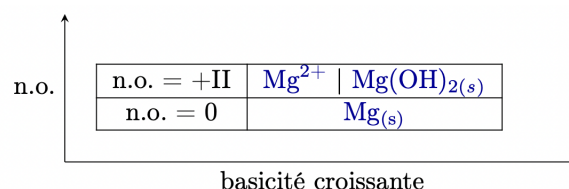


FIGURE 2 – Diagramme E-pH simplifié du magnésium

I.C - Équation des frontières

Le diagramme ci-dessus donne l'allure générale du diagramme E-pH final. Cependant il ne permet pas de connaître la position ou la pente des frontières : on retiendra alors les règles suivantes pour positionner ou reconnaître les frontières d'un diagramme E-pH.

Nature des frontières

- Une **frontière verticale** sépare deux espèces d'un couple acide/base, donc de même n.o.
 - ▷ Acide à gauche (bas pH) et base à droite.
- Une **frontière horizontale ou oblique** sépare deux espèces d'un couple Ox/Red, donc de n.o. différents.
 - ▷ L'oxydant (n.o. élevé) est en haut, le réducteur en bas.

Remarque : les hydroxydes sont de la forme $A(OH)_n^{p-}$, et sont obtenus en ajoutant des ions hydroxydes HO^- . Ainsi plus l'indice n est élevé, plus ils sont basiques et donc à droite dans le diagramme.

Par exemple on a les couples acide/base $Zn^{2+}/Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_2/Zn(OH)_4^{2-}$.

• Équation des frontières verticales (acide/base)

Quelle est la position de la frontière verticale entre $Mg_{(aq)}^{2+}$ et $Mg(OH)_{2(s)}$? Pour cela, il faut d'abord se donner une **convention de tracé**, qui permettra de donner les valeurs de concentration pour les espèces dissoutes en solution ainsi que la pression partielle des différentes gaz (généralement prise égale à 1 bar).

Méthode n°3 : Déterminer la position d'une frontière verticale

1. Écrire l'équation de la réaction traduisant la transformation chimique entre les deux espèces séparées par la frontière verticale.
2. Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation précédente à partir des données thermodynamiques (généralement K_A , K_s).
3. Exprimer $pH = -\log[H^+]$ à partir de la relation précédente.
4. Utiliser les conventions de tracé pour calculer le pH à la frontière.

Exercice C3 : Déterminer la position d'une frontière verticale

▷ Déterminer le pH à la frontière entre $Mg_{(aq)}^{2+}$ et $Mg(OH)_{2(s)}$, pour une convention de tracé $c_t = 10^{-2}$ mol/L⁻¹. On donne $pK_s(Mg(OH)_{2(s)}) = 11$.

Remarque : dans le cas où la constante K^0 de la réaction n'est pas connue, il faut essayer de l'obtenir à partir d'autres constantes. Pour cela, on essaie d'obtenir l'équation de la réaction voulue comme combinaison d'autres réactions dont on connaît les constantes.

● Équation des frontières horizontales ou obliques (redox)

Dans l'exemple du magnésium, il existe deux frontières séparant des espèces à des nombres d'oxydation différents : la frontière $\text{Mg}_{(s)}/\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ et la frontière $\text{Mg}_{(s)}/\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$. Pour déterminer les pentes de telles frontières, il faut passer par la formule de Nernst.

Méthode n°4 : Déterminer la pente d'une frontière

1. Écrire la demi-équation redox entre les deux espèces séparées par la frontière, **en milieu acide**.
2. Écrire la formule de Nernst associée à cette demi-équation :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{\text{produit des activités côté oxydant}}{\text{produit des activités côté réducteur}} \right)$$

3. On utilise la convention de tracé : par exemple on remplace les concentrations par $c_{\text{tracé}}$ et les pressions par $p_{\text{tracé}}$.
4. Faire apparaître $\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$ de cette formule pour exprimer E en fonction du pH.
 - Le coefficient devant pH donne la pente de la frontière.
 - Si la demi-équation électronique ne fait pas apparaître de H^+ , on a alors une frontière horizontale (E ne dépend pas du pH) qui dépend uniquement de E^0 et de la convention de tracé.

Exercice C4.1 : Frontière horizontale entre deux espèces

- ▷ Déterminer la pente de la frontière entre $\text{Mg}_{(s)}$ et $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ pour une convention de tracé $c_t = 10^{-2} \text{ mol/L}^{-1}$.
On donne $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$.

Exercice C4.2 : Pente d'une frontière oblique entre deux espèces

- ▷ Déterminer la pente de la frontière entre $\text{Mg}_{(s)}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ et pour une convention de tracé $c_t = 10^{-2} \text{ mol/L}^{-1}$.

● Tracé du diagramme

Finalement, le diagramme final peut être tracé grâce à tout ce qui a été fait précédemment. On a donc l'allure du diagramme potentiel-pH donnée en figure 3.

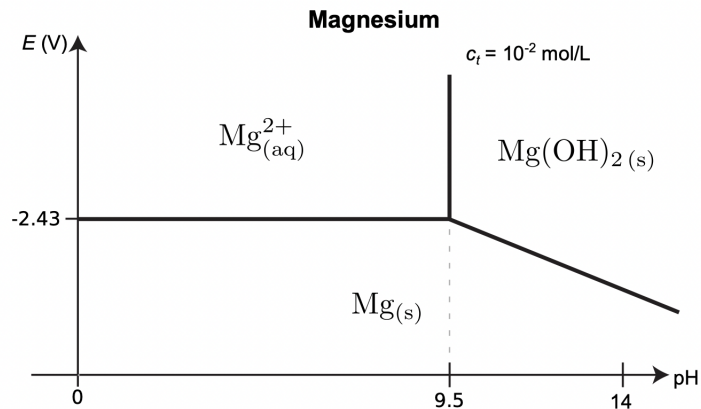


FIGURE 3 – Diagramme potentiel-pH du magnésium, pour une convention de tracé $c_{tr} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque : Utilisation de la continuité

La frontière sur un diagramme E-pH est toujours continue. Ici, par exemple, la frontière entre $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mg}_{(\text{s})}$ et celle entre $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Mg}_{(\text{s})}$ se croisent à $\text{pH} = 9,5$ pour assurer une continuité.

Ceci peut parfois être utilisé pour déterminer un E^0 manquant, par exemple ici celui de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Mg}_{(\text{s})}$, en écrivant l'égalité au point de croisement.

Exercice C5 : Détermination d'un potentiel standard par continuité

▷ Déterminer le potentiel standard du couple redox $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Mg}_{(\text{s})}$ en écrivant les formules de Nernst des couples $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Mg}_{(\text{s})}$ et $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mg}_{(\text{s})}$, puis en égalisant ces équations.

I.D - Diagramme E-pH de l'eau

Nous avons déjà vu que l'eau intervient dans deux couples Ox/Red : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$. Ceci permet de tracer un diagramme E-pH avec ces trois espèces.

Exercice C6 : Tracé du diagramme E-pH de l'eau

▷ À l'aide de tout ce qui a été fait précédemment, tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau, pour une convention de tracé $p_{tr} = 1$ bar.

On rappelle que $E^0(H^+/H_{2(g)}) = 0$ V et que $E^0(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23$ V.

II - Application à la prévision de réactions

II.A - Superposition de diagrammes

Nous avons déjà superposé des diagrammes de prédominance acide/base ou Ox/Red afin de prévoir si une réaction avait lieu ou non. Si le domaine des deux espèces était disjoint (pas de zone de pH commune si acide/base, pas de zone de E commun si Ox/Red), alors les deux espèces ne peuvent coexister et réagissent. C'est exactement le même principe pour les diagrammes E-pH.

Superposition de diagrammes E-pH

- ▶ Si les domaines de deux espèces chimiques sont disjoints, alors leur réaction est thermodynamiquement favorisée ($K^0 > 1$)
- ▶ Si les domaines se recoupent, alors leur réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée. ($K^0 < 1$).

Étudions la possibilité de coexistence des espèces notées α et B ci-dessous.

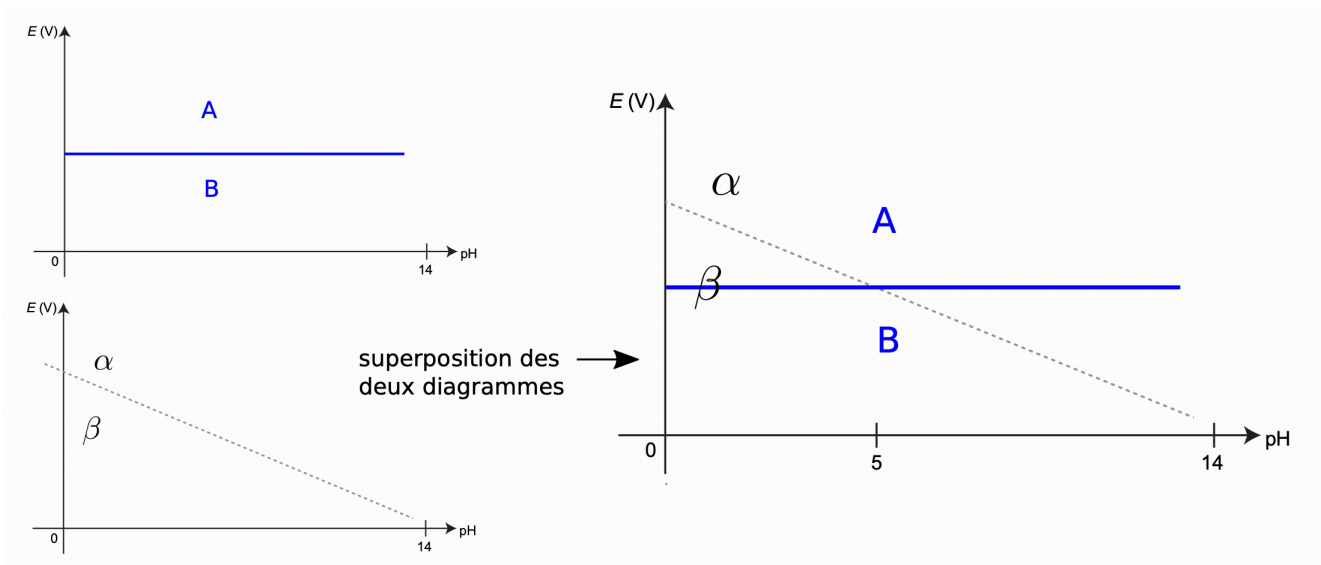


FIGURE 4 – Illustration de la superposition de diagrammes

- Pour un pH inférieur à 5, α et B ont des domaines disjoints : leur réaction est thermodynamiquement favorisée. Ainsi ils peuvent pas coexister en solution : α sera réduit en β et B sera oxydé en A .
- Pour un pH supérieur à 5, α et B ont des domaines avec une zone commune. Leur réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée. Ainsi ils peuvent coexister pacifiquement dans une même solution.

II.B - Stabilité dans l'eau

• Exemple avec le magnésium

En superposant le diagramme E-pH d'une espèce avec celui de l'eau établi dans la partie I.D, on peut prévoir la stabilité de cette espèce dans l'eau. Étudions la stabilité du magnésium dans l'eau, grâce au diagramme établi en I.C.

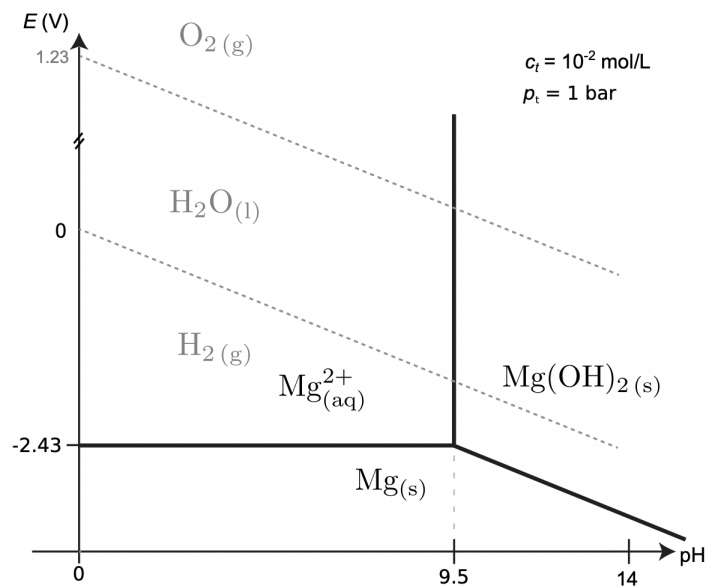
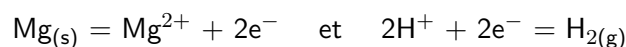


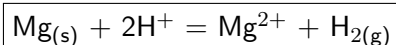
FIGURE 5 – Superposition des diagrammes du magnésium (traits pleins) et de l'eau (traits pointillés)

1. Stabilité du magnésium solide dans l'eau : Mg_(s) et H₂O ont des domaines disjoints pour tout pH, donc Mg_(s) n'est pas stable dans l'eau. Il réagit pour donner soit Mg²⁺ si pH < 9,5, soit Mg(OH)₂ si pH > 9,5. On peut écrire les équations de réaction correspondantes :

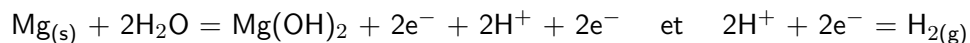
▷ pour pH < 9,5 : Mg_(s) s'oxyde en Mg²⁺ et H₂O est réduite en H₂. L'équation bilan s'obtient en écrivant les deux demi-équations :



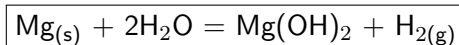
d'où l'équation bilan



▷ pour pH > 9,5 : Mg_(s) s'oxyde en Mg(OH)_{2(s)} et H₂O est réduite en H₂. L'équation bilan s'obtient en écrivant les deux demi-équations :



d'où l'équation bilan



2. Stabilité de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau : Mg(OH)₂ et H₂O ont un domaine en commun, ils peuvent alors coexister en solution. Mg(OH)₂ est stable dans l'eau.

3. Stabilité de l'ion magnésium dans l'eau : de la même manière, Mg²⁺ possède un domaine en commun avec H₂O, il est donc stable dans l'eau.

● Vocabulaire pour l'eau

La zone de prédominance de H_2O est appelée "domaine d'inertie électrochimique de l'eau".

Si pour un certain pH, la zone de prédominance d'une espèce chimique tombe en partie dans ce domaine de l'eau, alors l'espèce est stable dans l'eau à ce pH. Ceci est important pour la corrosion ou non corrosion des métaux. En pratique ce domaine d'inertie de H_2O est un peu plus large que sur le diagramme (de 0,2 à 0,6 V) car les réactions l'impliquant sont lentes (mais ceci n'est pas à retenir).

Par ailleurs, on rencontre le vocabulaire suivant :

- ▶ **eau aérée** : eau avec présence de $\text{O}_2(\text{g})$ dissout. Ainsi le dioxygène peut aussi attaquer par exemple un métal.
- ▶ **eau désaérée** : uniquement H_2O .

Exercice C7 : Stabilité de l'élément fer dans l'eau

On considère en figure 6 le diagramme E-pH du fer (en traits pleins), tracé pour les espèces chimiques fer solide $\text{Fe}(\text{s})$, ion fer II Fe^{2+} , ions fer III Fe^{3+} , hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. En traits pointillés est tracé le diagramme de l'eau.

1. Attribuer à chaque espèce son domaine.
2. Le fer solide est-il stable dans l'eau en milieu acide ? Si non, écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
3. Même question en milieu basique.

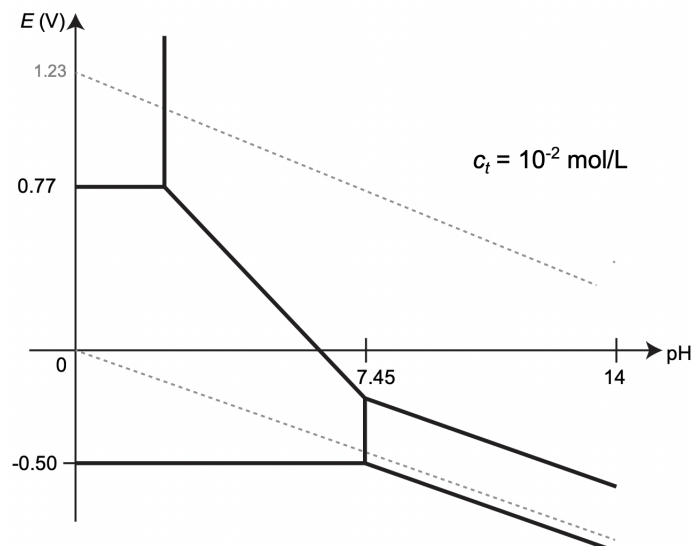


FIGURE 6 – Diagramme E-pH du fer, superposé à celui de l'eau (en pointillés)

Remarque : ce raisonnement donne une information sur la stabilité thermodynamique des espèces, donc dit si $K^0 > 1$ ou $K^0 < 1$. Si l'expérience montre un résultat différent, c'est qu'il y a des **facteurs cinétiques** en jeu (que le diagramme E-pH ne permet pas d'étudier).

► Si une réaction prévue par le diagramme n'a pas lieu en pratique, c'est qu'elle est **cinétiquement lente**, voire bloquée. En revanche si le diagramme ne prévoit pas de réaction (car domaines communs) alors elle ne peut pas avoir lieu, la cinétique ne pourra rien arranger !

II.C - Dismutation

Intéressons nous à la construction du diagramme E-pH de l'élément cuivre. On considère les espèces suivantes, qu'on a déjà rangé par n.o. et par basicité croissante :

n.o.	n.o. = +II	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \mid \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
	n.o. = +I	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^+ \mid \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$
	n.o. = 0	$\text{Cu}_{(\text{s})}$

↑
basicité croissante

On peut alors calculer les positions et équations de toutes les frontières. On admet que ceci donne les graphiques ci-dessous.

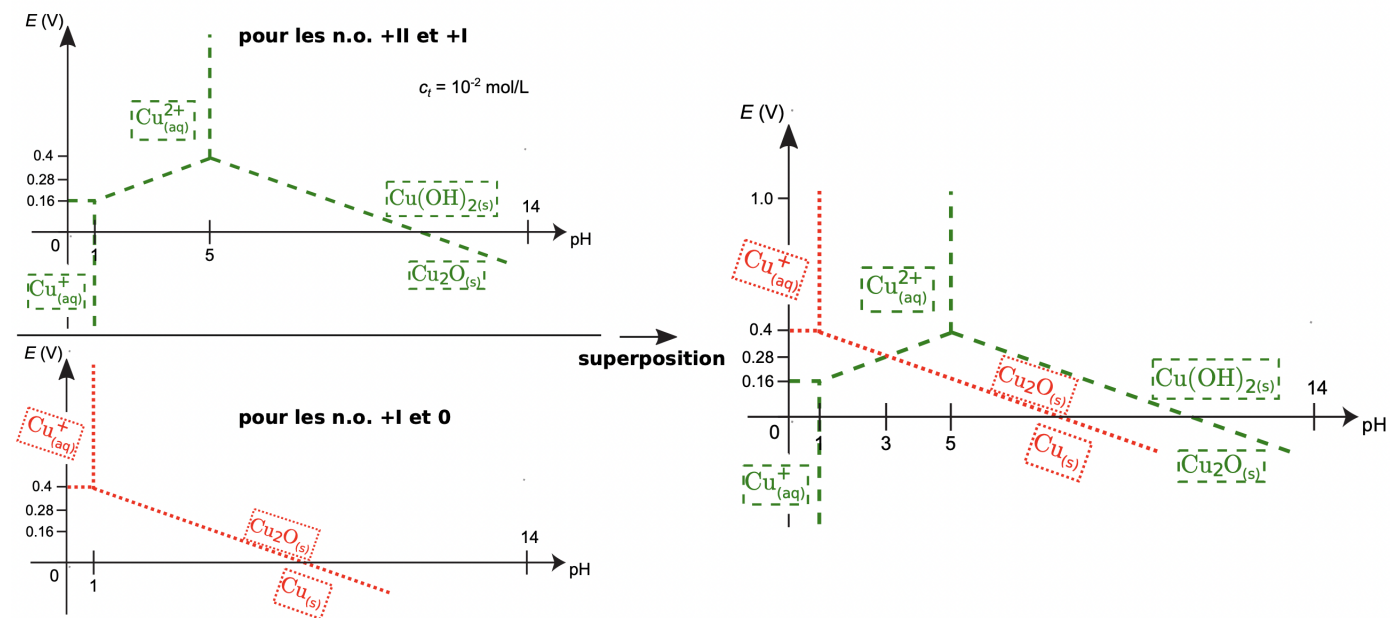


FIGURE 7 – Superposition des diagrammes du cuivre

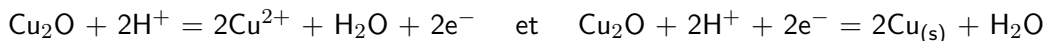
On remarque deux problèmes lors de la superposition des diagrammes :

- ▷ Les domaines de Cu^+ sont disjoints. Ainsi Cu^+ ne peut pas exister en solution.
- ▷ Il est d'une part réduit en $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et d'autre part oxydé en Cu^{2+} : c'est une réaction de dismutation.
- ▷ Même chose pour Cu_2O pour $\text{pH} \leq 3$. Lui aussi se dismute en $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et Cu^{2+} .

Bilan : la frontière pour $\text{pH} \leq 3$ est en fait directement entre $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et Cu^{2+} . On obtient sa position comme d'habitude (demi-équation, Nernst), ce qui donne finalement le diagramme figure 8.

On remarque que le point A du diagramme est à la frontière entre trois n.o. différents (0, I et II). Ceci est le signe que l'espèce de n.o. intermédiaire (ici Cu_2O) se dismute en les deux autres espèces si le pH est amené à faire sortir de la zone de n.o. intermédiaire.

En écrivant les deux demi-équation électroniques de l'oxydation et de la réduction de Cu_2O ,



on obtient l'équation de la réaction de dismutation de Cu_2O :

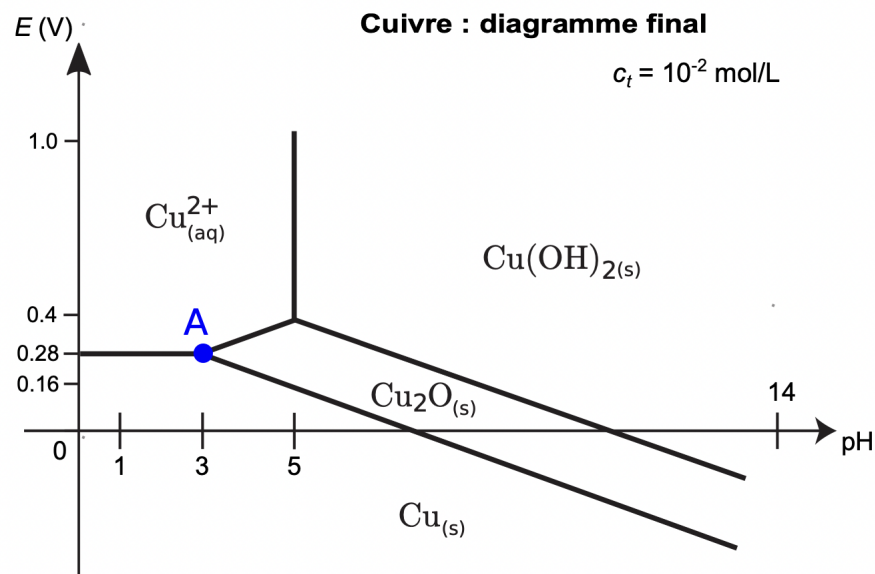
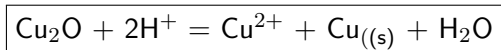


FIGURE 8 – Diagramme E-pH final du cuivre



On retiendra alors la règle suivante.

Prévoir une dismutation

Si un diagramme E-pH fait apparaître un point d'intersection entre trois frontières redox séparant trois espèces de nombres d'oxydation différents, tels que $a > b > c$, le pH correspondant est le pH limite à partir duquel on observe une réaction de **dismutation** de l'espèce au nombre d'oxydation b ou une réaction de médiamutation entre les espèces aux nombres d'oxydation a et c (selon le sens de lecture).