

**Chapitre 9 :****DIAGRAMME POTENTIEL E-PH**Introduction

On a vu précédemment comment établir des diagrammes de prédominance pour des couples oxydants / réducteurs en solution. Le problème est que ces oxydants ou ces réducteurs peuvent prendre des formes différentes en fonction du pH, par réaction acidobasique ou par précipitation. D'où l'idée d'un diagramme plus complet donnant les domaines de prédominance en fonction du pH, sur lequel les différentes formes possibles apparaîtraient : ce sont les diagrammes potentiel-pH, dits E-pH.

Ces diagrammes sont très utiles pour prévoir les réactions entre différentes espèces sans calculer la constante d'équilibre, notamment les réactions avec l'eau.

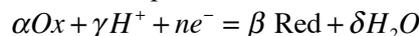
**I. Principe d'un diagramme potentiel pH****1) Description d'un diagramme potentiel-pH**

Un diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation sous différentes formes chimiques. **Il convient donc de commencer par recenser les différentes formes rencontrées et de déterminer leur nombre d'oxydation avant toute chose.**

Le diagramme potentiel pH présente la forme prédominante en fonction du pH (placé en abscisses) et du potentiel E (placé en ordonnées).

Ces domaines de prédominance sont séparés par des portions de droite (verticales, horizontales ou obliques) dont on va devoir déterminer l'équation.

Soit le couple Ox /Red, caractérisé par la demi-équation rédox :

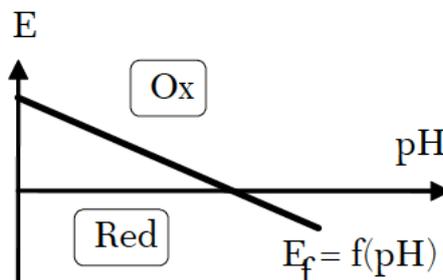


dont le potentiel rédox à 25 °C est donné par :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{(\text{Ox})^\alpha [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma}{(\text{Red})^\beta} \right) = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{(\text{Ox})^\alpha}{(\text{Red})^\beta} \right) - \frac{0,06\gamma}{n} \text{pH}$$

Le potentiel dépend explicitement des activités de l'oxydant et du réducteur et du pH.

Des conventions de frontière fixent les valeurs des activités de l'oxydant et du réducteur. A la frontière, le potentiel  $E_{\text{lim}}$  ne dépend plus que du pH et est donc une fonction affine du pH, qui sépare le plan E-pH en deux domaines.



Supposons les espèces Ox et Red placées dans une solution maintenue au potentiel E.

Si  $E > E_{\text{lim}}$  : domaine d'existence (si c'est une phase solide) ou de prédominance (si c'est un soluté) de Ox.

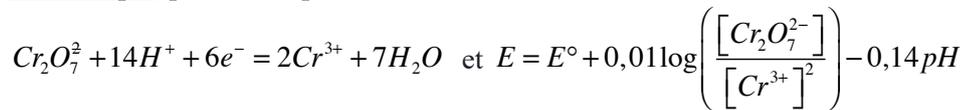
Si  $E < E_{\text{lim}}$  : domaine d'existence ou de prédominance de Red.

**2) Conventions sur les droites frontières**

- L'activité des espèces solides et du solvant est de 1.
- La pression partielle des espèces à l'état gazeux est  $P^\circ$  (1 bar).

- Dans un couple rédox, si un seul des membres du couple est en solution, sa concentration est égale à une concentration  $C_0$  fixée .  
 - Quand les deux membres du couple sont des solutés, deux conventions se rencontrent – bien lire l'énoncé pour savoir laquelle utiliser. Soit on considère que toutes les concentrations sont égales et que la concentration de travail est égale à la somme de toutes les concentrations ; soit on écrit l'équirépartition de l'élément entre les formes.

Par exemple, pour le couple  $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$



Soit  $C_0$  la concentration de travail.

Selon la première convention, on a  $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}]$  et  $C_0 = [Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}]$

$$\text{Alors } [Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = \frac{C_0}{2}$$

Alors  $E = E^\circ - 0,01 \log \left( \frac{C_0}{2} \right) - 0,14 pH$  à la frontière.

Selon la seconde convention, on a  $2[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}]$  et  $C_0 = 2[Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}]$

$$\text{Alors } [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{C_0}{4} \quad \text{et} \quad [Cr^{3+}] = \frac{C_0}{2}$$

Alors  $E = E^\circ - 0,01 \log(C_0) - 0,14 pH$  à la frontière.

## II Construction du diagramme E-pH du Fer

Espèces prises en compte :  $Fe(s)$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2(s)$  et  $Fe(OH)_3(s)$

Données à 25°C

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

$$E^\circ_2 (Fe^{2+} / Fe(s)) = -0,47 \text{ V}$$

$$pK_{s1} = pK_s(Fe(OH)_3(s)) = 36$$

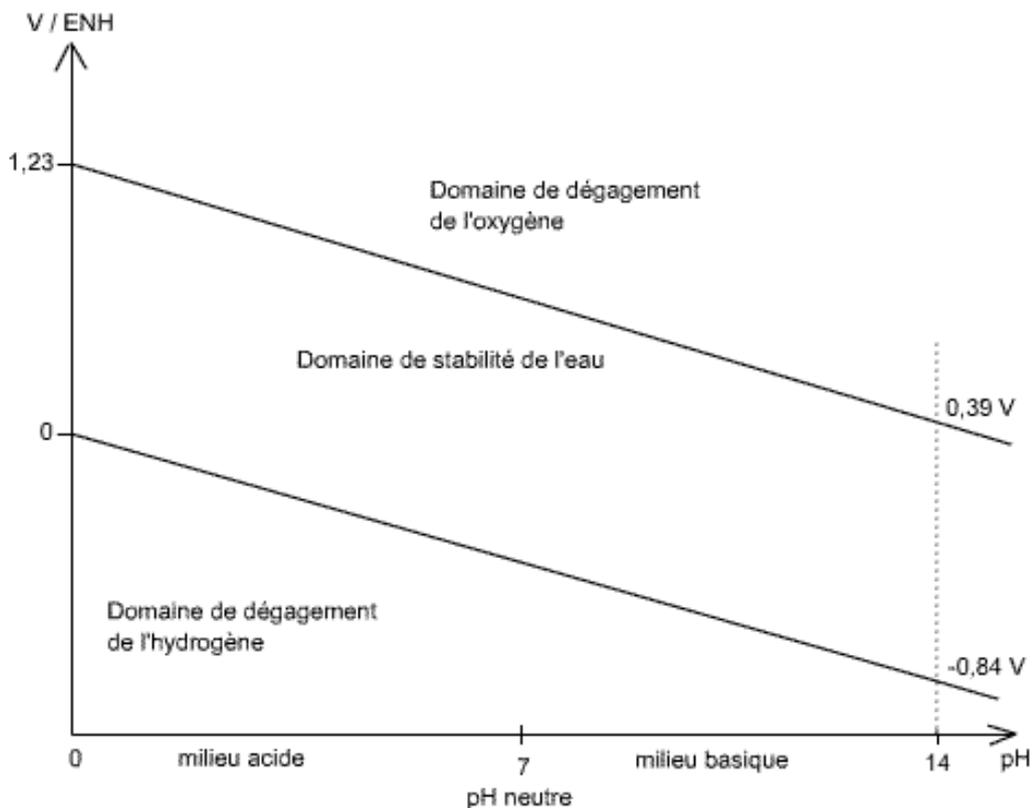
$$pK_{s2} = pK_s(Fe(OH)_2(s)) = 15$$

Convention Concentration de travail  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et égalité des concentrations des espèces dissoutes à la frontière.

## III Construction du diagramme E-pH de l'eau

Espèces prises en compte  $H_2O(l)$ ,  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$

Données  $E^\circ(H_2O / H_2) = 0,00 \text{ V}$  et  $E^\circ(O_2 / H_2O) = 1,23 \text{ V}$



Le diagramme potentiel-pH de l'eau: on y distingue trois zones :

- 1- zone de prédominance de l'eau, d'une largeur de 1,23 V,  $\forall$  pH (domaine compris entre les droites a et b). C'est la zone de stabilité thermodynamique de l'eau.
- 2- Au-dessus, zone de prédominance de  $O_2$ .
- 3- Au-dessous, zone de prédominance de  $H_2$

#### IV Positionnement des espèces dans un diagramme E-pH

Le tracé d'un diagramme E-pH peut être assez long ; c'est pourquoi les sujets de concours proposent parfois des diagrammes déjà tracés, à compléter : il est alors demandé au candidat d'attribuer les différents domaines aux différentes espèces.

Quelques règles simples :

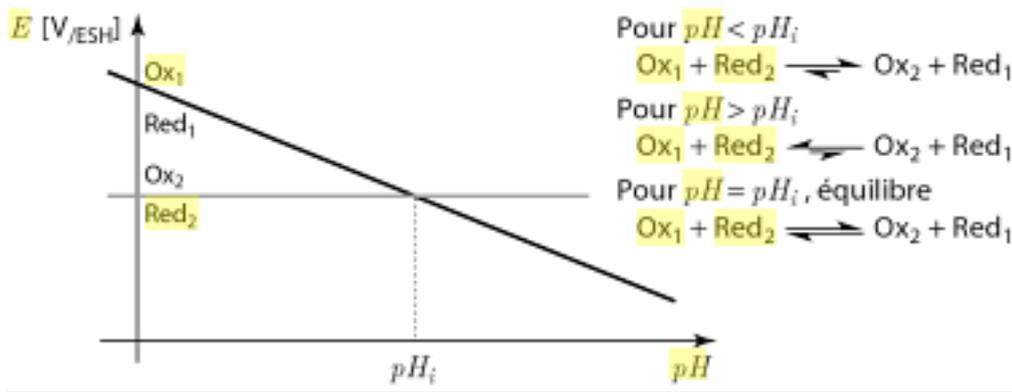
- Pour une frontière oblique ou horizontale entre un oxydant et son réducteur, le réducteur est en dessous, l'oxydant au-dessus.
- Les espèces les plus réductrices sont vers le bas du diagrammes ; les oxydants les plus forts, en haut.
- Pour une frontière verticale, elle peut séparer deux espèces acidobasiques : l'acide est à gauche, vers les pH plus petits ; la base, à droite. Elle peut séparer un ion métallique et son hydroxyde solide : Le cation est à gauche, le solide à droite.

#### V. Utilisation des diagrammes E-pH

##### 1) Sens d'une réaction d'oxydoréduction

Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. La **superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments** permet, par une méthode graphique simple de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées des

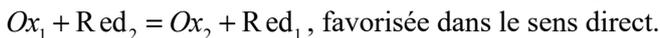
différents produits.



On rappelle que dans un système à l'équilibre thermodynamique, tous les couples rédox présents ont le même potentiel. A contrario, si les potentiels diffèrent, le système n'est pas à l'équilibre et va évoluer pour l'atteindre

Soit une solution aqueuse de  $Ox_1$ ,  $Ox_2$ ,  $Red_1$ ,  $Red_2$ . On trace les droites  $E_{1lim} = f(pH)$  et  $E_{2lim} = f(pH)$  dans un diagramme potentiel-pH. Ces droites se coupent à  $pH_i$ .

Considérons cette solution à un  $pH < pH_i$ . Alors à l'état initial, on a deux valeurs possibles différentes pour le potentiel  $E$  de la solution, ce qui ne correspond pas à un état de stabilité. Il faut donc que le potentiel du couple 1 diminue et que celui du couple 2 augmente. Ainsi, le potentiel à l'équilibre est dans le domaine de prédominance de  $Red_1$  et  $Ox_2$ , seules espèces compatibles entre elles : Il se produit la réaction :



Pour  $pH > pH_i$ , un raisonnement analogue conduit à la conclusion suivante:  $Ox_2$  et  $Red_1$  disparaissent en faveur de  $Ox_1$  et  $Red_2$ , qui sont compatibles entre eux.

**Lorsque deux espèces ayant leurs domaines de prédominance disjoints à un pH donné sont mises en présence, il se produit une réaction en faveur de leur disparition. Deux espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines de prédominance (ou d'existence) sont communs.**

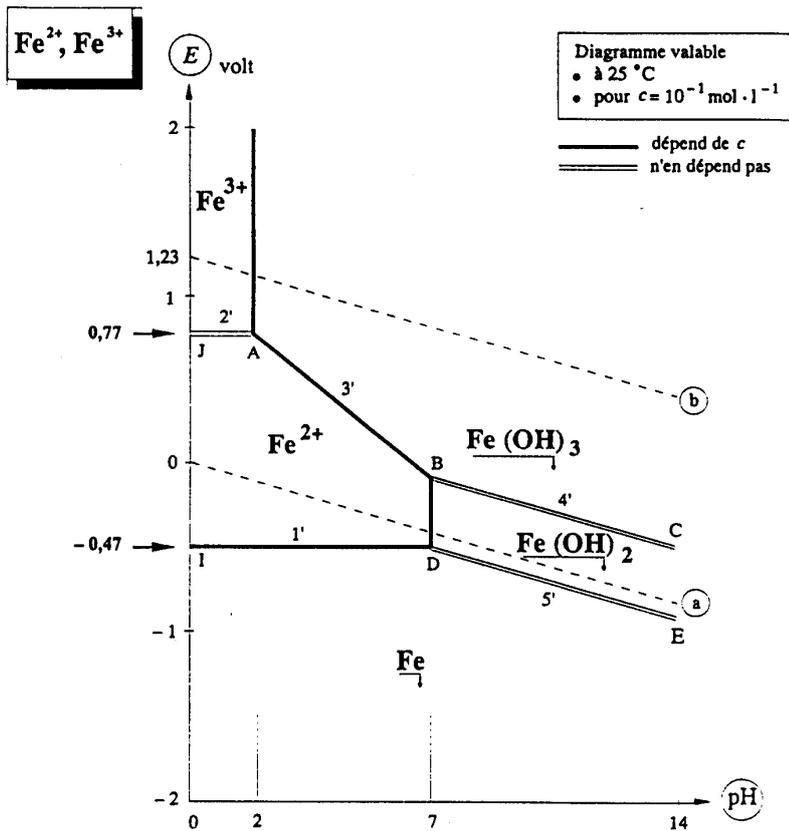
Attention ! Cette étude est indépendante de considérations cinétiques ; certaines réactions sont favorisées (on dit « thermodynamiquement favorisées »), mais très lentes...

Par exemple, si on reprend le diagramme E-pH de l'eau, on ne peut pas mettre  $O_2$  et  $H_2$  ensemble ; ils réagissent pour donner de l'eau. Sauf que la réaction est bloquée cinétiquement.

## 2) Stabilité dans l'eau

**Pour savoir si une espèce est stable ou non dans l'eau, il suffit de superposer son diagramme E-pH avec celui de l'eau. Si l'espèce considérée et l'eau ont des domaines disjoints, alors l'espèce est instable dans l'eau, elle réagit dedans. Sinon, elle est stable.**

## Exemple du Fer



En ce qui concerne le Fer solide, son domaine de prédominance est disjoint de celui de l'eau : le Fer n'est pas stable dans l'eau ; il est oxydé en  $\text{Fe}^{2+}$  ou en  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  selon le pH, avec un dégagement de  $\text{H}_2$  gazeux.

En ce qui concerne le Fer II, il est stable dans l'eau.

En ce qui concerne le Fer III, il est stable dans l'eau. Par contre son domaine de prédominance est très étroit ( $\text{pH} < 2$ ) ; aussi les solutions ferriques devront être acidifiées, sous peine de voir le fer III précipiter sous la forme solide  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .