

Chapitre 8 Diagrammes potentiel pH

I. Généralités

1. Rappel : diagrammes de prédominance et d'existence
2. Diagramme potentiel-pH
3. Méthode de tracé et de lecture

4. Diagramme potentiel-pH de l'eau
5. Cas particulier : la dismutation

II. Superposition de 2 diagrammes

1. Généralités
2. Exemples

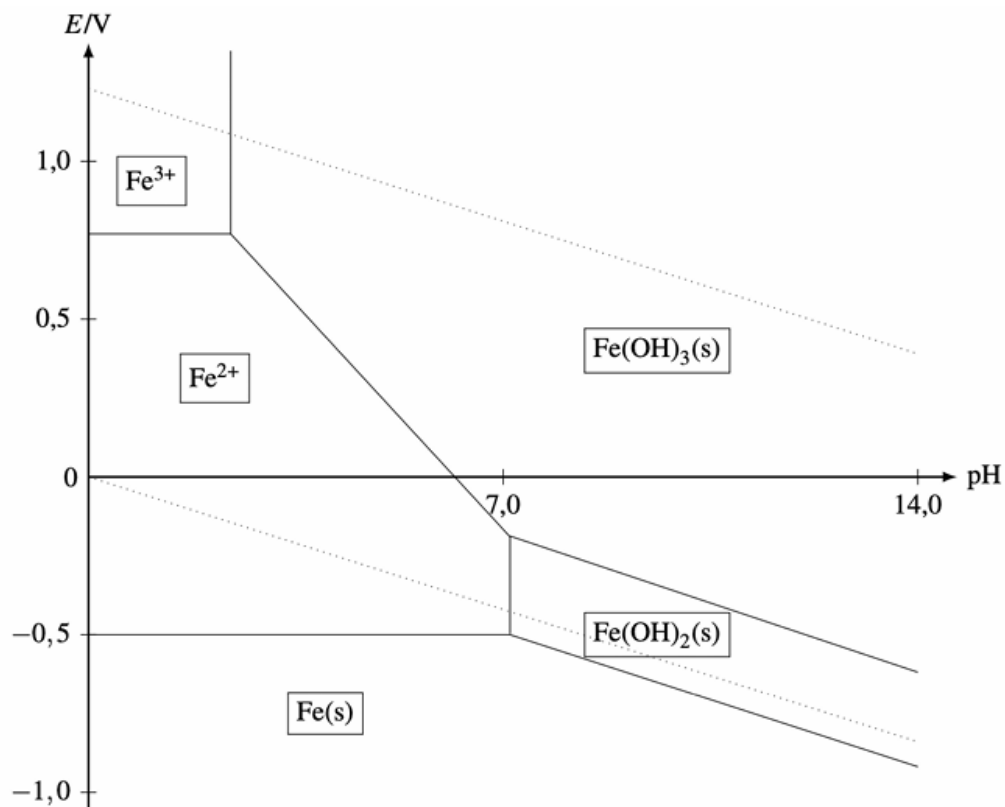


Diagramme E - pH du fer

Le cours

Les réactions d'oxydoréduction font régulièrement intervenir des ions oxonium. De même, la plupart des cations métalliques, aux propriétés redox forment des hydroxydes en milieu basique ($Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, etc.), ce qui impacte nécessairement leurs propriétés redox.

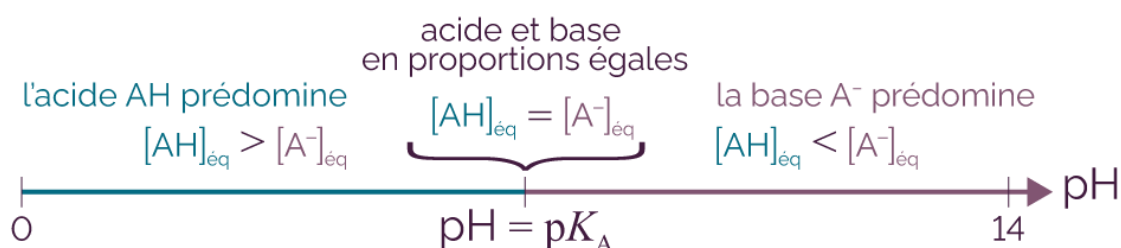
Nous allons regrouper les propriétés chimiques vues dans les 3 chapitres précédents sur un même diagramme.

I. Généralités

1. Rappel : diagrammes de prédominance et d'existence

Prédominance ou existence ? Lorsque les deux formes du couple sont dissoutes (ex : Fe^{3+}/Fe^{2+}), elles coexistent en permanence, on parle de domaine de prédominance. Lorsqu'une des formes est un solide, on parle de domaine d'existence.

- Couple acido-basique :



- Existence d'un précipité en fonction du pH (cas d'un hydroxyde métallique) :

Les métaux précipitent souvent sous forme d'hydroxydes métalliques. Le *pH* de précipitation dépend du produit de solubilité et de la concentration en espèce soluble initiale.

Application 1: On considère une solution contenant des ions fer (II) et fer (III) à la concentration 10^{-2} mol/L.

Précipitation de $Fe(OH)_2(s)$: $K_s = 4.87 \times 10^{-17}$

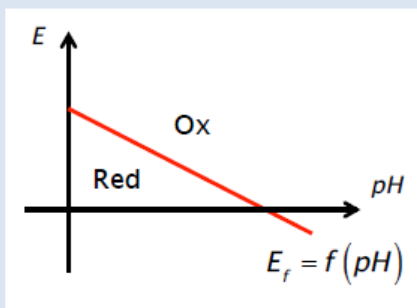
Précipitation de $Fe(OH)_3(s)$: $K_s = 2.79 \times 10^{-39}$

Pour un couple rédox, la valeur du potentiel frontière dépend du potentiel standard mais aussi des concentrations et donc du pH si l'ion oxonium intervient dans la demi équation rédox.

Plus généralement, pour un couple rédox :

Si $E > E_f$: nous sommes dans le domaine de prédominance ou d'existence de l'oxydant.

Si $E < E_f$: Nous sommes dans le domaine de prédominance ou d'existence du réducteur.



2. Diagramme potentiel-pH

Un diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques.

Application 2 : l'élément fer

Fe

Fe²⁺

Fe(OH)_{2(s)}

Fe³⁺

Fe(OH)_{3(s)}

Dans un diagramme potentiel-pH, trace les droites « frontières » qui délimitent les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce.

Intérêt : 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 réactifs.

- L'oxydant ou le réducteur peuvent avoir des propriétés acido-basiques : la frontière entre les espèces acido-basique conjuguées est verticale, $pH = pKa$.
- L'oxydant ou le réducteur peuvent précipiter quand le pH augmente : pour une valeur de pH particulière : la frontière délimitant un ion et son précipité est verticale, on calcule le pH frontière avec la condition de précipitation.
- La frontière délimitant les domaines d'espèce redox conjuguées est déterminer avec la loi de Nernst.

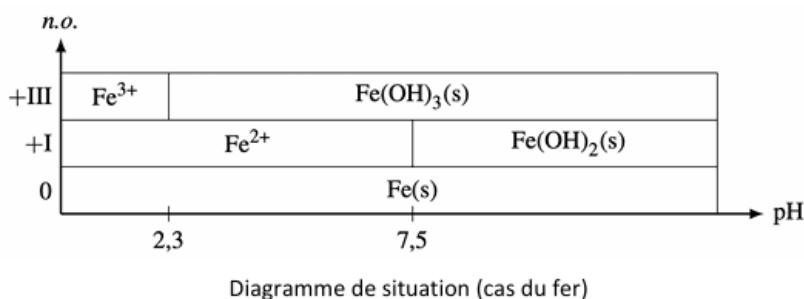
3. Méthode de tracé et de lecture

- ✓ **Classement des espèces et attribution des domaines** : Classer les différentes espèces contenant l'élément étudié par nombre d'oxydation croissant de bas en haut.
- ✓ **Repérer les frontières verticales** : Plusieurs espèces peuvent correspondre au même nombre d'oxydation, il s'agit donc de couples acide/base ou d'ions et leurs précipités.



- ✓ **Pour un tracé, il est conseillé de construire un premier tableau d'espèces prépondérantes** à partir duquel se déduisent les frontières nécessaires à la construction du diagramme.

Exemple du fer



- ✓ **Déterminer les équations des droites frontières à partir des données thermodynamiques (E° , pK_a ou pK_s) et des conventions sur les frontières.** Ces conventions peuvent être multiples, il faut bien suivre ce qui est indiqué dans l'énoncé. Dans tous les cas, les diverses conventions conduisent à des frontières voisines.

On propose dans ce cours la convention suivante :

On note C_{tr} la concentration de tracé ou de travail, la concentration totale en espèces dissoutes égales à C_{tr} .

- Sur le domaine frontière entre 2 espèces solubles : il y a égalité des concentrations des 2 espèces dissoutes.
- Sur le domaine frontière entre une espèce soluble et un solide, [espèce soluble] = C_{tr} .
- Sur le domaine frontière entre une espèce soluble et un gaz, [espèce soluble] = C_{tr} et $P_{gaz} = P_{tr}$ souvent prise égale à $P^\circ = 1\text{bar}$.

Les droites d'un diagramme potentiel-pH se raccordent continûment.

Exemple du fer

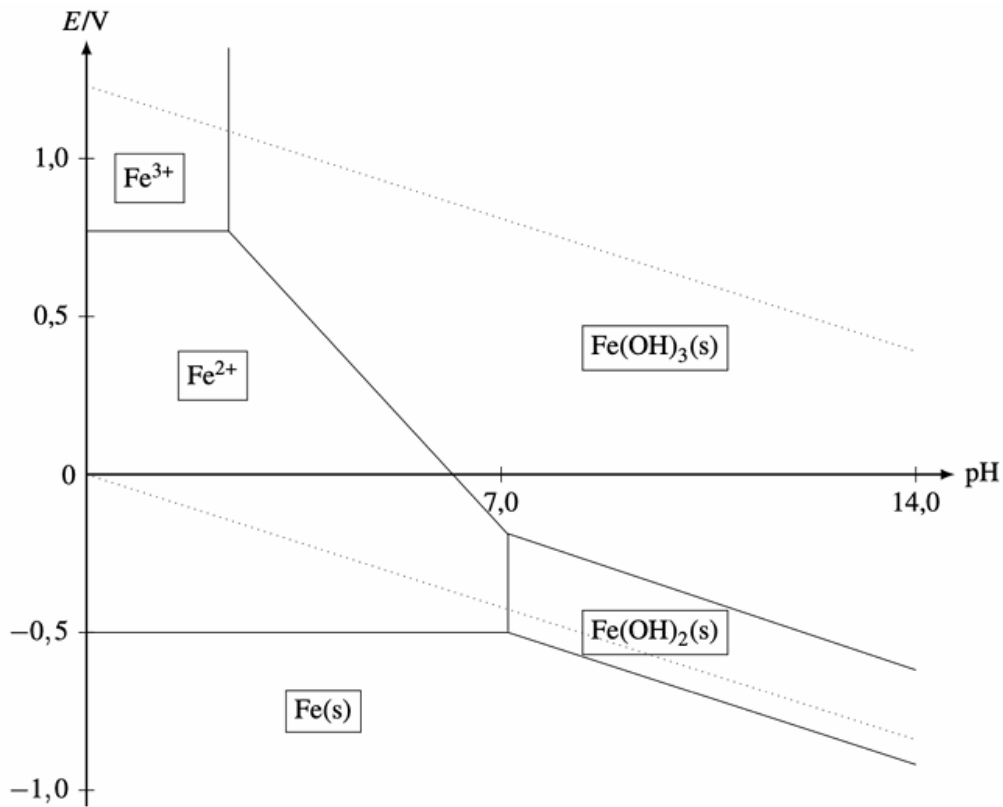
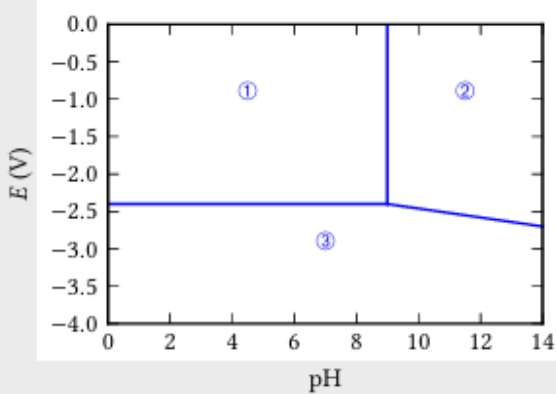


Diagramme E – pH du fer

Application 3 :



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

Données :

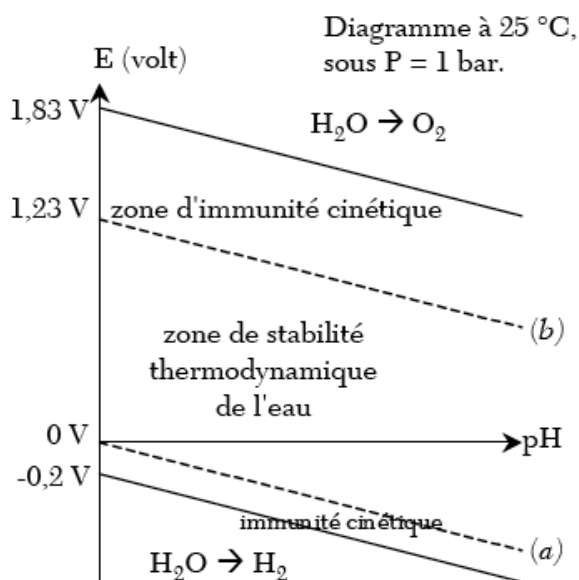
> $E^\circ (\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$;

> $\text{p}K_s (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$.

1 - Attribuer chaque domaine à l'espèce adéquate.

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

4. Diagramme potentiel-pH de l'eau



Le diagramme potentiel-pH de l'eau.

Equations des frontières

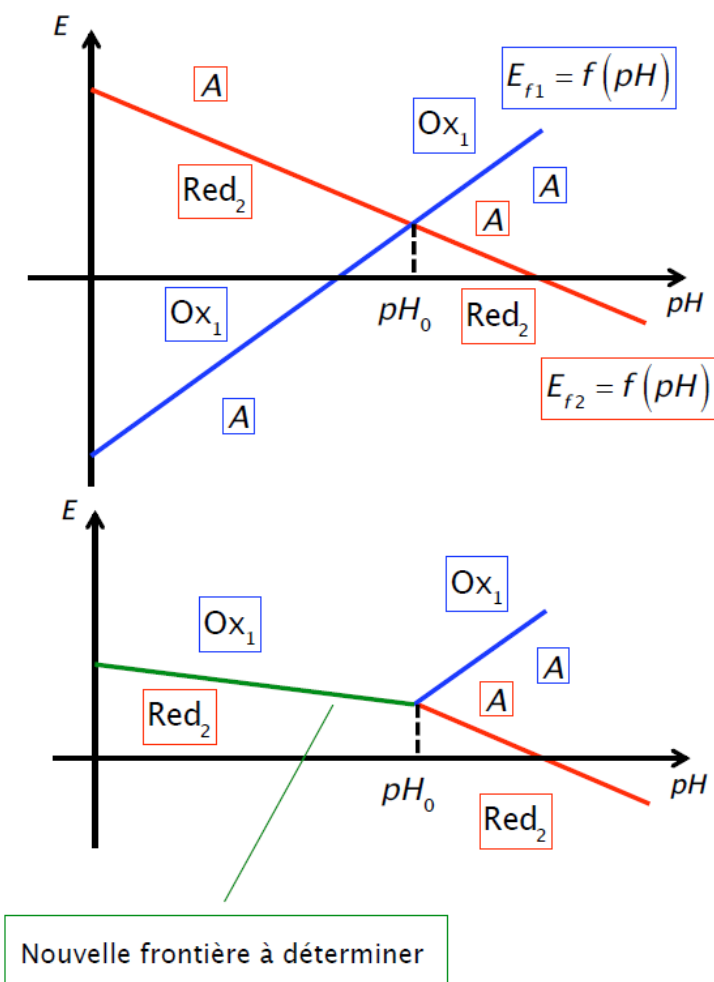
- H^+/H_2
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

On distingue trois zones:

- **Zone de prédominance de l'eau**, d'une largeur de 1,23 V, $\forall \text{pH}$, domaine compris entre les droites a) et b). **C'est la zone de stabilité thermodynamique de l'eau.**
- Au-dessus il s'agit de la zone de prédominance de O_2 ,
- En dessous, il s'agit de la zone de prédominance de H_2 .

Remarque: en réalité, la zone de stabilité couvre une bande plus large, d'environ 2 V, à cause des blocages cinétiques rendant les réactions de décomposition de l'eau très lentes.

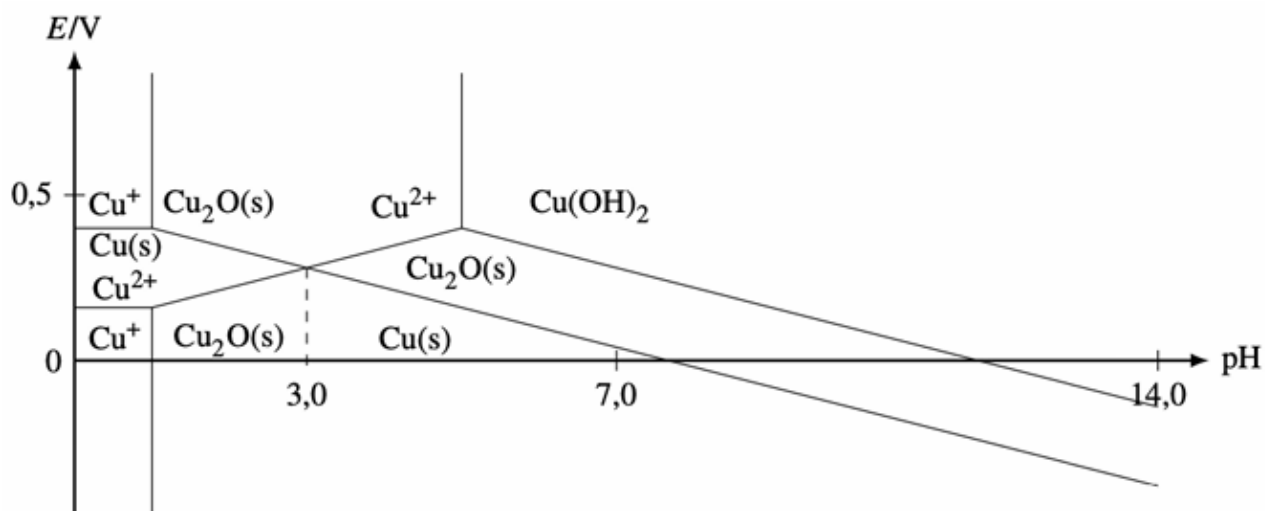
5. Cas particulier : la dismutation



Un point commun entre trois espèces de trois NO différents indique une instabilité du NO intermédiaire pour un certain domaine de pH.

Au-delà du pH limite, l'espèce de NO intermédiaire se dismute et seuls demeurent les NO extrêmes.

Exemple du cuivre :



Tracé provisoire du diagramme $E - pH$ du cuivre

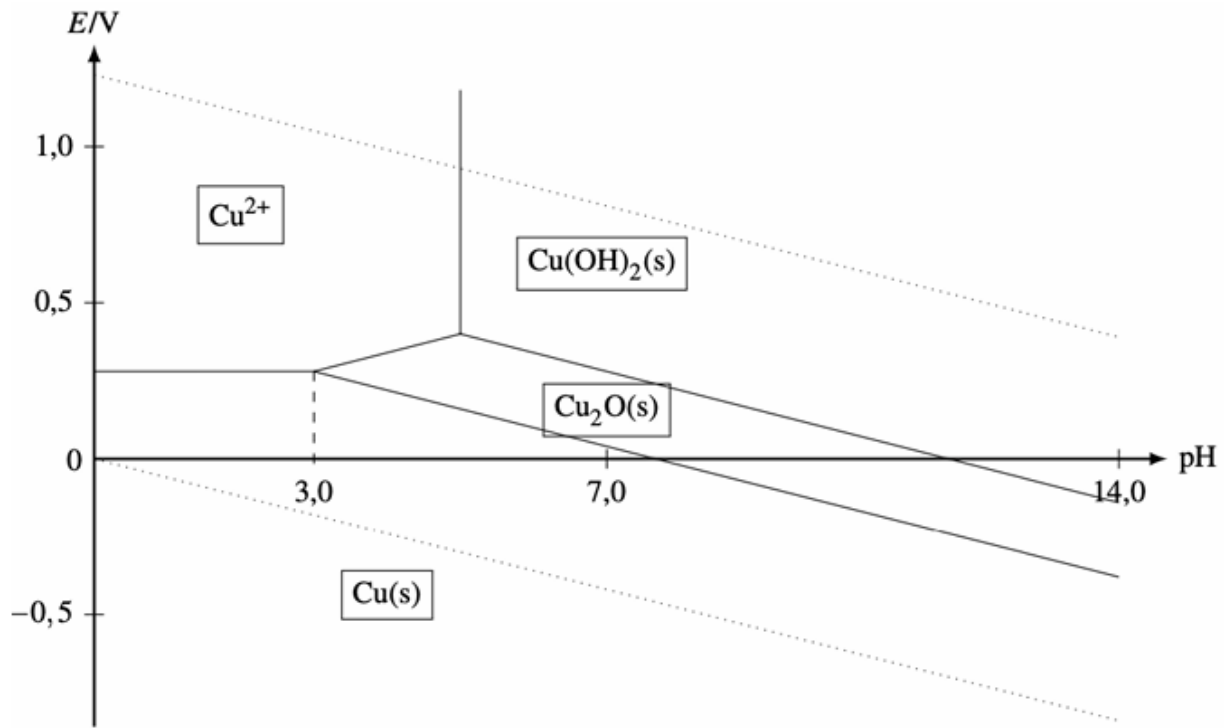


Diagramme E – pH du cuivre

Application 4 : le cuivre

Que devient un échantillon de Cu₂O placé dans une solution aqueuse acidifiée ?

II. Superposition de 2 diagrammes

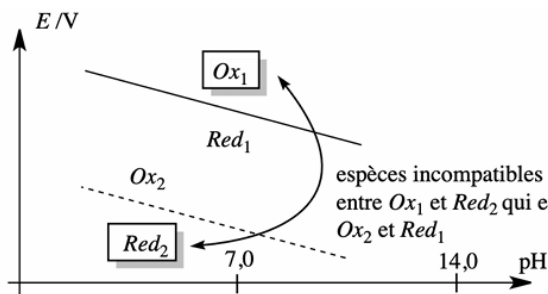
1. Généralités

Dans un système à l'équilibre thermodynamique, tous les couples rédox présents ont le même potentiel.

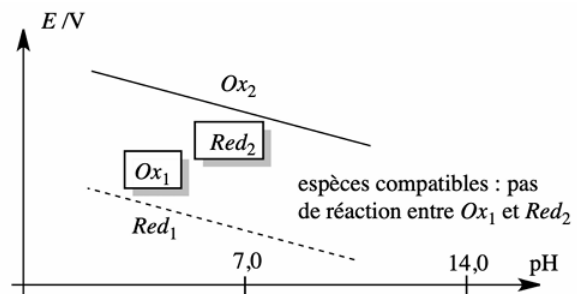
Deux espèces sont compatibles s'il existe un domaine de stabilité commun entre elles, et incompatibles si leurs domaines de stabilité sont disjoints.

Les produits d'une réaction entre espèces incompatibles sont toujours compatibles entre eux.

Si deux espèces ayant leurs domaines de prédominance ou d'existence disjoints à un pH donné sont mises en présence, il se produit une réaction thermodynamiquement favorisée ($K^\circ > 1$ mais souvent totale).

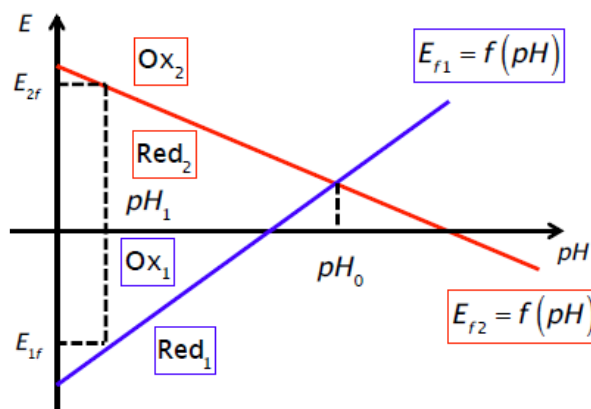


Cas d'une réaction favorable (espèces incompatibles)



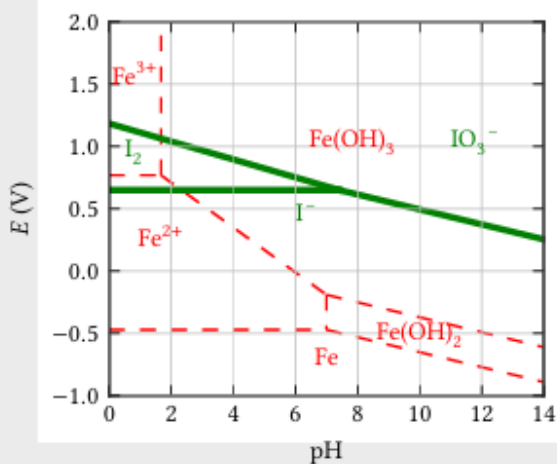
Cas d'une réaction défavorable (espèces compatibles)

Les prévisions de réactions issues de la lecture de diagrammes potentiel-pH sont des prévisions thermodynamiques, étudiant la faisabilité d'une réaction d'oxydoréduction. La vitesse des réactions n'est pas étudiée ici, même si elle joue un rôle essentiel dans l'étude du déroulement d'un processus chimique. On peut jouer sur le pH pour favoriser telle ou telle réaction :



2. Exemples

Application 5 : le fer et l'iode

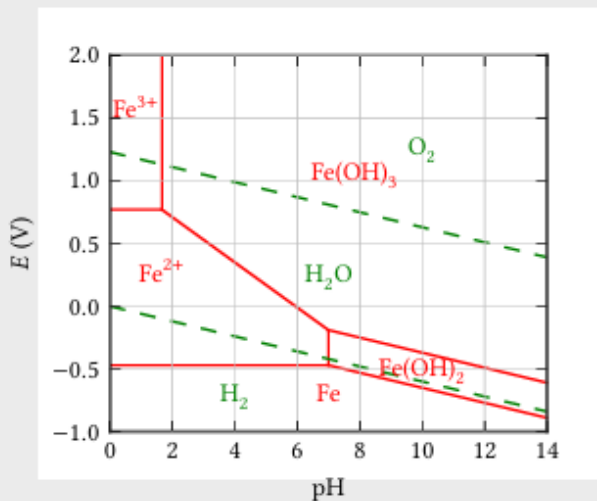


La figure ci-contre donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et de l'iode. Le diagramme du fer est représenté en traits pointillés, celui de l'iode en traits épais.

- 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.

Application 6: Le fer dans l'eau

Un aquifère ou nappe phréatique est une formation géologique souterraine capable de stocker et de transmettre de l'eau en quantité exploitable. Il est constitué de roches ou de sédiments perméables – comme des sables, des graviers ou certaines roches fissurées – dont les pores ou les fractures sont remplis d'eau. De nombreux minéraux y contiennent du fer, qui peut se dissoudre dans l'eau.



1 - Dans une nappe profonde, le potentiel redox est de l'ordre de $-0,2\text{ V}$ et le pH voisin de 6. Sous quelle forme se trouve le fer dissous ?

2 - Lorsque l'eau d'un aquifère remonte en surface (source, forage, etc.), elle peut prendre une coloration brun-rouille due à la formation de micro-particules ferreuses en suspension. Expliquer et écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

3 - Le fer présent dans l'eau domestique vient principalement du vieillissement des canalisations d'acier, alliage assimilable au fer sur le plan électrochimique. Expliquer et écrire l'équation de la réaction qui a lieu.